

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5398401号  
(P5398401)

(45) 発行日 平成26年1月29日 (2014. 1. 29)

(24) 登録日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)

(51) Int. Cl.		F I
<b>B 4 1 M</b> 5/00 (2006. 01)		B 4 1 M 5/00 A
<b>C 0 9 D</b> 11/00 (2014. 01)		C 0 9 D 11/00
<b>B 4 1 J</b> 2/01 (2006. 01)		B 4 1 M 5/00 E
		B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 11 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2009-174153 (P2009-174153)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成21年7月27日 (2009. 7. 27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2010-64480 (P2010-64480A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成22年3月25日 (2010. 3. 25)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成24年1月17日 (2012. 1. 17)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2008-208997 (P2008-208997)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成20年8月14日 (2008. 8. 14)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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	新居 欣三
			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】 インクセット及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、全質量に対して30質量%以上80質量%以下の水、及び全質量に対して1質量%以上60質量%以下の溶剤を含み、該溶剤の70質量%以上がSP値27.5(MPa)<sup>1/2</sup>以下の溶剤であるインク組成物と、

全質量に対して50質量%以上の水、及び全質量に対して5質量%以上の溶剤を含み、該溶剤の50質量%以上がSP値27.5(MPa)<sup>1/2</sup>以下の溶剤であるメンテナンス液と、

を有するインクセット。

【請求項 2】

前記顔料が顔料分散剤で分散されている請求項1に記載のインクセット。

【請求項 3】

前記顔料が転相乳化法によりポリマー被覆された顔料である請求項2に記載のインクセット。

【請求項 4】

前記インク組成物がポリマー粒子を更に含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項 5】

前記ポリマー粒子が自己分散性ポリマー粒子である請求項4に記載のインクセット。

【請求項 6】

前記インク組成物中の顔料 / (顔料分散剤 + ポリマー粒子) の固形分比 (質量基準) が 1 以下である請求項 4 又は請求項 5 に記載のインクセット。

【請求項 7】

前記インク組成物中の成分を凝集させるための凝集剤を含む凝集液を更に有する請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 8】

前記凝集剤が、酸性化合物、カチオンポリマー、及び多価金属塩から選択される 1 種以上である請求項 7 に記載のインクセット。

【請求項 9】

前記メンテナンス液に含まれる溶剤の 50 質量%以上が  $SP$  値  $2.4 (MPa)^{1/2}$  以下の溶剤である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のインクセット。 10

【請求項 10】

前記メンテナンス液が界面活性剤を更に含む請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載のインクセットを用いて画像を形成する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 20

本発明は、インクセット、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発されると共に、各々の情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も実用化されている。これらの中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード (装置) が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から広く利用されるようになってきている。そして、インクジェット記録方法を利用した記録では、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきている。

【0003】 30

一般に染料インクを用いたインクジェット記録方法に比べて顔料インクを用いたインクジェット記録方法は保存性に優れるとされている。

【0004】

また、顔料インクは、インク中の水分が蒸発して固化すると、固化したまま再溶解しないため、インクジェットヘッドのノズル先端部等で目詰まりの原因となり、インクの不吐出を生じさせていた。また、キャップ、ワイブ部分等でインクが固化すると、ワイピング等が困難となり、メンテナンス系に負担がかかるという問題があった。

【0005】

上記の問題に対して、水への溶解度が 25 における水への溶解度が 3 重量%以上である樹脂溶剤を 0.1 ~ 10 重量%、保湿剤を 1 ~ 50 重量%を含むインクジェット記録用メンテナンス液が開示されている (例えば、特許文献 1 参照。 )。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2007 - 119658 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献 1 に記載のインクジェット記録用メンテナンス液は、インク中の樹脂微粒子を増量した場合や低  $SP$  値の溶剤をインク用溶剤として用いた場合には 50

、洗浄効果が十分では無かった。

本発明は上記従来の問題点に鑑みてなされたものであり、インクジェットヘッドのノズル面のメンテナンス性に優れ、高画質な画像を形成することが可能なインクセットを提供することを目的とする。

また、インクジェットヘッドのノズル面のメンテナンス性に優れ、高画質な画像を形成することが可能な前記インクセットを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

< 1 >

全質量に対して30質量%以上80質量%以下の水、及び全質量に対して1質量%以上60質量%以下の溶剤を含み、該溶剤の70質量%以上がSP値 $27.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下の溶剤であるインク組成物と、全質量に対して50質量%以上の水、及び全質量に対して5質量%以上の溶剤を含み、該溶剤の50質量%以上がSP値 $27.5 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下の溶剤であるメンテナンス液と、を有するインクセット。

10

< 2 >

前記顔料が顔料分散剤で分散されている上記< 1 >に記載のインクセット。

< 3 >

前記顔料が転相乳化法によりポリマー被覆された顔料である上記< 2 >に記載のインクセット。

< 4 >

20

前記インク組成物がポリマー粒子を更に含む上記< 1 > ~ < 3 >のいずれか1項に記載のインクセット。

< 5 >

前記ポリマー粒子が自己分散性ポリマー粒子である上記< 4 >に記載のインクセット。

< 6 >

前記インク組成物中の顔料 / (顔料分散剤 + ポリマー粒子) の固形分比 (質量基準) が1以下である上記< 4 > または < 5 > に記載のインクセット。

< 7 >

前記インク組成物中の成分を凝集させるための凝集剤を含む凝集液を更に有する上記< 1 > ~ < 6 > のいずれか1項に記載のインクセット。

30

< 8 >

前記凝集剤が、酸性化合物、カチオンポリマー、及び多価金属塩から選択される1種以上である上記< 7 > に記載のインクセット。

【0009】

< 9 >

前記メンテナンス液に含まれる溶剤の50質量%以上がSP値 $24 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下の溶剤である上記< 1 > ~ < 8 > のいずれか1項に記載のインクセット。

< 10 >

前記メンテナンス液が界面活性剤を更に含む上記< 1 > ~ < 9 > のいずれか1項に記載のインクセット。

40

【0010】

< 11 >

前記< 1 > ~ < 10 > のいずれか1項に記載のインクセットを用いて画像を形成する画像形成方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、インクジェットヘッドのノズル面のメンテナンス性に優れ、高画質な画像が得ることが可能なインクセットを提供することができる。

また、本発明によれば、インクジェットヘッドのノズル面のメンテナンス性に優れ、高画質な画像が得られる前記インクセットを用いた画像形成方法を提供することができる。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本発明のインクセットは、(a)顔料を含むインク組成物と、(b)SP値が27.5以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上を含むメンテナンス液とを有することを特徴とする。

前記特定のSP値を有する溶剤を特定量含むメンテナンス液を有するインクセットを用いることにより、インクジェットヘッドのノズル面のメンテナンス性に優れ、かつ、高画質な画像を得ることができる。

## 【0013】

## [メンテナンス液]

本発明におけるメンテナンス液は、(b)SP値が27.5以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上を含むことを特徴とする。

前記メンテナンス液は、(b)SP値が27.5以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上含有することにより、メンテナンス性を向上させることができる。

前記メンテナンス液は上記溶剤を用いる以外に水を含むことが好ましいが、その他特に限定されるものではない。インクジェットヘッドのインク固着物を除去性向上の観点から、更に、pHを調製する調整剤、界面活性剤を含有することが好ましく、更に、必要に応じて、防黴剤、防錆剤、防腐剤、粘度調整剤とその他の添加剤を用いることができる。

## 【0014】

<(b)SP値が27.5以下の溶剤>

本発明における(b)SP値27.5以下の溶剤(以下、(b)溶剤)は、全溶剤中50質量%以上含有するが、インクジェットヘッドのインク固着物の除去性向上の観点から、更に、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。

50質量%未満であると、固着物の除去能が不十分となる。

本発明でいう溶剤の溶解度パラメーター(SP値)とは、分子凝集エネルギーの平方根で表される値で、R.F.Fedors, Polymer Engineering Science, 14, p147(1967)に記載の方法で計算することができ、本発明においてはこの数値を採用する。SP値の単位は「 $(MPa)^{1/2}$ 」である。なお、以下の記載において、SP値の単位の記載は省略する。

## 【0015】

本発明におけるSP値が27.5以下の溶剤として好ましい化合物の具体例とそのSP値(カッコ内)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。

## 【0016】

ジエチレングリコールモノエチルエーテル(22.4)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル(21.5)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル(21.1)

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル(21.3)

ジプロピレングリコール(27.2)

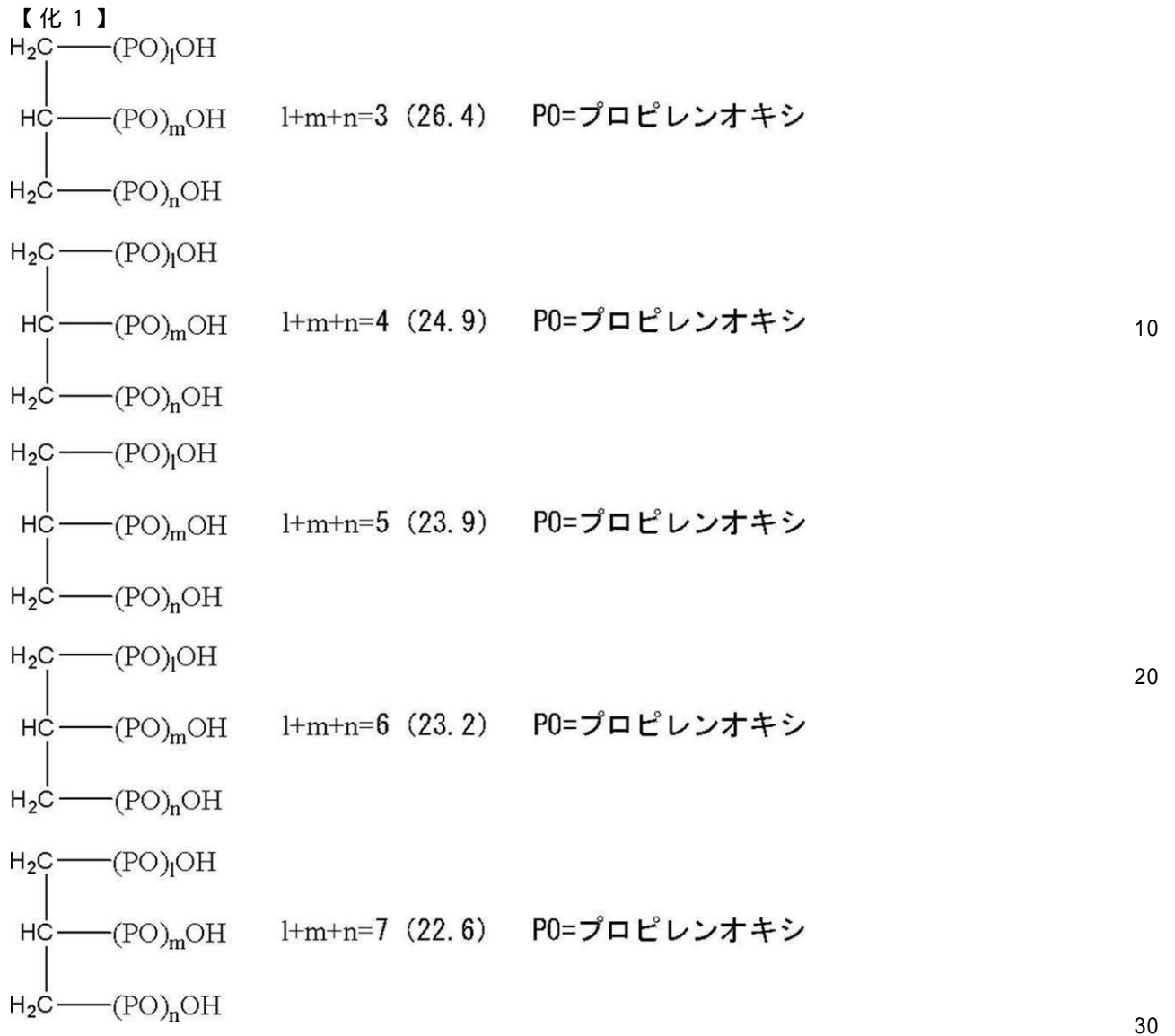
## 【0017】

10

20

30

40



## 【0018】

- ・  $n\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{AO})_4 - \text{H}$  ( $\text{AO} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 1 : 1$ )  
(20.1)
- ・  $n\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{AO})_{10} - \text{H}$  ( $\text{AO} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 1 : 1$ )  
(18.8)
- ・  $\text{HO}(\text{A}'\text{O})_{40} - \text{H}$  ( $\text{A}'\text{O} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 1 : 3$ )  
(18.7)
- ・  $\text{HO}(\text{A}''\text{O})_{55} - \text{H}$  ( $\text{A}''\text{O} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 5 : 6$ )  
(18.8)
- ・  $\text{HO}(\text{PO})_3 - \text{H}$  (24.7)
- ・  $\text{HO}(\text{PO})_7 - \text{H}$  (21.2)
- ・ 1, 2 - ヘキサンジオール (27.4)

本発明において、EO、POはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基を表す。

これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【0019】

本発明において、SP値27.5以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上含むが、インク固着物の溶解性、膨潤性の向上の観点から、SP値24以下の溶剤であることが好ましく、SP値22以下の溶剤であることがより好ましい。

## 【0020】

また本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、他の溶剤を併用しても良い

併用できる水溶性有機溶媒の例として、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、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、ジプロピレングリコール、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 - ヘキサンジオール、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、（ソルビット）、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；

10

【0021】

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エチルエーテル、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 - i s o - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、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、ジ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 - i s o - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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 - i s o - プロピル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。

20

30

【0022】

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、トリ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。

【0023】

浸透剤の目的としては、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 - 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事ができる。

40

【0024】

本発明における（b）溶剤の含有量としては、全メンテナンス液中、インク固着物の除

50

去性向上の観点から、5質量%以上が好ましく、5質量%以上70質量%以下がより好ましく、10質量%以上50質量%以下が更に好ましい。

【0025】

本発明において、メンテナンス液には水を用いることが好ましい。使用される水の添加量は特に制限は無いが、全メンテナンス液中、安定性および利便性の点から、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%以下であり、更に好ましくは、50質量%以上70質量%以下である。

【0026】

<界面活性剤>

本発明におけるメンテナンス液は、表面張力調整剤として界面活性剤の少なくとも1種を含むことができる。

表面張力調整剤としてはノニオン、カチオン、アニオン、ペタイン界面活性剤が挙げられる。表面張力の調整剤の添加量は、インクジェットヘッドを良好に洗浄するために、前記メンテナンス液の表面張力を20~50mN/mに調整する量が好ましく、より好ましくは20~40mN/m、更に好ましくは25~35mN/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。

【0027】

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、ジアルキルスルポ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、ジアルキルスルポ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、*t*-オクチルフェノキシエチルポリエト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、アセチレンジオールのエチレンオキシサイド付加物等のアセチレンジオール誘導体、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、*t*-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエト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。

上記の中でも、インクとの凝集反応を起こさない等の観点からは、ノニオン性界面活性剤もしくはアニオン系界面活性剤が好ましく、中でもアセチレンジオール誘導体やアルキルカルボン酸ナトリウムやアルキルスルホン酸ナトリウムがもっとも好ましい。

本発明におけるメンテナンス液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、洗浄性の観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~3質量%である。

【0028】

<その他成分>

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、防黴剤、pH調

10

20

30

40

50

整剤、防錆剤、防腐剤、粘度調整剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0029】

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。これらはメンテナンス液中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0030】

pH調整剤としては、洗浄効果を損なわない範囲で、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。

10

【0031】

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。

【0032】

<メンテナンス液物性等>

本発明におけるメンテナンス液は、本発明におけるインク組成物と混合した際に凝集を起こさない液であることが好ましい。凝集を起こしてしまうと更にインク組成物中の顔料等の成分が更にインクジェットヘッド等に固着して本発明の効果を低減させてしまうためである。

20

【0033】

また、本発明におけるメンテナンス液のpHは、特に限定されるものではないが、インクジェット記録装置における防錆やヘッドの撥液膜劣化防止の点でpH6~10の範囲が好ましく、pH7~9の範囲がより好ましい。

本発明のメンテナンス液の20℃での粘度は、作業性の観点から、1mPa・s以上1000mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは1mPa・s以上500mPa・s未満、更に好ましくは2mPa・s以上100mPa・s未満である。

30

本発明における粘度の測定は、凝集液の項に記載の測定方法と同様である。

【0034】

本発明におけるメンテナンス液は、顔料を含まない無色の液体であることが好ましい。

また、メンテナンス液における固形分(25℃)の含量としては、特に限定されるものではないが、洗浄後の固形物残留を防ぐ観点から、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

【0035】

[インク組成物]

本発明におけるインク組成物は、(a)顔料を含む顔料インクの組成物である。前記(a)顔料以外に水を含み、その他特に限定されるものではないが、SP値が27.5以下の溶剤を含有すること、ポリマー粒子を含むこと等が好ましい態様である。

40

【0036】

<(a)顔料>

本発明におけるインク組成物は、顔料の少なくとも1種を含む。

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

50

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。

10

#### 【0037】

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（以上コロムビアン・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。

20

30

#### 【0038】

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。

#### 【0039】

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(べんがら)、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。

40

50

## 【0040】

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。

## 【0041】

本発明における顔料は、液安定性及び吐出安定性の観点から、下記(1)～(4)の水分散性顔料から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

<水分散性顔料>

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。

(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。

好ましい例として、(1)カプセル化顔料と(2)自己分散顔料と(3)顔料分散顔料を挙げることができ、特に好ましい例として、(1)カプセル化顔料、(3)顔料分散顔料を挙げることができる。

## 【0042】

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。

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、および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、カルボキシル基、スルホン酸基、および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ル基を有するアクリルモノマーが特に好ましい。

## 【0043】

カルボキシル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

10

20

30

40

50

タコン酸、およびフマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸およびメタクリル酸を好ましいアクリルモノマーとして挙げるができる。

マイクロカプセル化顔料は、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 - 1 5 1 3 4 2 号、特開平 1 0 - 1 4 0 0 6 5 号、特開平 1 1 - 2 0 9 6 7 2 号、特開平 1 1 - 1 7 2 1 8 0 号、特開平 1 0 - 2 5 4 4 0 号、または特開平 1 1 - 4 3 6 3 6 号等の各公報に開示されている方法によって製造することができる。

#### 【 0 0 4 4 】

本発明において、( 2 ) 自己分散型顔料も好ましい例として挙げるができる。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。

10

自己分散型顔料を着色剤として含有するインクは、通常の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場合、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ル基を結合させる方法等が例示できる。

20

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; オリメント化学工業(株)製)、CAB - O - JET 200、CAB - O - JET 300 (以上商品名; キャボット社製)等が例示できる。

30

#### 【 0 0 4 5 】

本発明における( a ) 顔料の含有量は、発色性、粒状性、インク安定性、吐出信頼性の観点から、全インク組成物中、0.1 質量%以上 15 質量%以下であることが好ましく、0.5 質量%以上 12 質量%以下であることがより好ましく、1 質量%以上 10 質量%以下が特に好ましい。

#### 【 0 0 4 6 】

##### < 顔料分散剤 >

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顔料分散剤(以下、単に「分散剤」ともいう。)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。

40

例えば、 $-$ 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。 $-$ 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、 $-$ 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

50

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。

【0047】

上記、 $\text{C}=\text{C}$ -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。

10

【0048】

上記の中でも、分散剤が下記樹脂(A)であることが好ましい。

【0049】

<樹脂(A)>

20

前記樹脂(A)は、水性液媒体中での前記顔料の分散剤として用いる。

前記樹脂(A)の構造は、疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)と、親水性構造単位(b<sub>0</sub>)とを有する。また必要に応じて前記樹脂(A)は、前記疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)及び前記親水性構造単位(b<sub>0</sub>)には包含されない他の構造単位をさらに含んでもよい。

前記親水性構造単位(b<sub>0</sub>)及び疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)の組成としては、それぞれの親水性、疎水性の程度にもよるが、疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)が樹脂(A)全体の質量に対して80質量%を超えて含有されることが好ましく、85質量%以上がより好ましい。すなわち、親水性構造単位(b<sub>0</sub>)は15質量%以下にすることが好ましい。親水性構造単位(b<sub>0</sub>)が15質量%以下とすることで、顔料の分散に寄与せずに単独で水性液媒体中に溶解する成分を減少させ、顔料の分散性等の諸性能を向上させ、インクジェット記録用インクの吐出性がより向上する。

30

【0050】

<疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)>

前記樹脂(A)は、疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)のうち、前記樹脂(A)の主鎖を形成する原子と連結基を介して結合された芳香環を有する疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)を少なくとも含むことが好ましい。

このような芳香環を持つ構造単位では、芳香環が連結基を介して樹脂(A)の主鎖を構成する原子と結合され、樹脂(A)の主鎖を構成する原子と直接結合しない構造を有するので、樹脂(A)中の親水性構造単位と疎水性の芳香環との間に適切な距離が維持されるため、樹脂(A)と顔料とに相互作用が生じやすくなり、強固に吸着し、結果分散性が向上する。

40

【0051】

(芳香環を有する疎水性構造単位(a<sub>1</sub>))

前記樹脂(A)の主鎖を形成する原子に連結基を介して結合された芳香環を有する疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)は、顔料の分散安定性、吐出安定性、洗浄性の観点から、前記樹脂(A)の全質量のうち40質量%以上75質量%未満であることが好ましく、40質量%以上70質量%未満であることがより好ましく、40質量%以上60質量%未満であることが特に好ましい。

前記樹脂(A)の主鎖を形成する原子に連結基を介して結合された芳香環が、耐擦過性向上の点で、樹脂(A)中15質量%以上27質量%以下であることが好ましく、15質

50

量%以上25質量%以下がより好ましく、15質量%以上20質量%以下が特に好ましい。

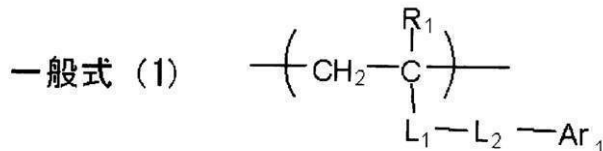
上記範囲とすることにより、耐擦過性、インク安定性、吐出信頼性を向上することができる。

【0052】

本発明に於いては、前記疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)における前記芳香環を含む疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)は、下記一般式(1)で表される構造で樹脂(A)に導入された形態が好ましい。

【0053】

【化2】



【0054】

一般式(1)中、R<sub>1</sub>は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、L<sub>1</sub>は\* - COO -、\* - OCO -、\* - CONR<sub>2</sub> -、\* - O -、または置換もしくは無置換のフェニレン基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、炭素数1~10のアルキル基を表す。なお、\*印は、主鎖に結合する側の結合手を表し、以下も同様である。L<sub>2</sub>は単結合または、炭素数1~30の2価の連結基を表し、2価の連結基である場合、その好ましい範囲は好ましくは炭素数1~25の連結基であり、特に好ましくは炭素数1~20の連結基である。ここで、前記フェニレンに置換する置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基等、シアノ基等が挙げられるが、特に限定されない。Ar<sub>1</sub>は芳香環から誘導される1価の基を表す。

上記一般式(1)の中でも、R<sub>1</sub>が水素原子またはメチル基であり、L<sub>1</sub>が\* - COO - であり、L<sub>2</sub>がアルキレンオキシ基および/またはアルキレン基を含む炭素数1~25の2価の連結基である構造単位の組合せが好ましく、より好ましくは、R<sub>1</sub>が水素原子またはメチル基であり、L<sub>1</sub>が\* - COO - であり、L<sub>2</sub>が\* - (CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - O)<sub>n</sub> - である(nは平均の繰り返し単位数をあらわし、n = 1~6である)構造単位の組合せである。

【0055】

疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)中に含まれる前記Ar<sub>1</sub>における芳香環としては、特に限定されないが、ベンゼン環、炭素数8以上の縮環型芳香環、芳香環が縮環したヘテロ環、または2個以上連結したベンゼン環が挙げられる。

【0056】

前記炭素数8以上の縮環型芳香環とは、少なくとも2個以上のベンゼン環が縮環した芳香環、及び/又は、少なくとも1種の芳香環と該芳香環に縮環した脂環式炭化水素で環が構成される、炭素数8以上の芳香族化合物である。具体的な例としては、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、アセナフテンなどが挙げられる。

前記芳香環が縮環したヘテロ環とは、ヘテロ原子を含まない芳香族化合物(好ましくはベンゼン環)と、ヘテロ原子を有する環状化合物とが少なくとも縮環した化合物である。ここで、ヘテロ原子を有する環状化合物は5員環または6員環であることが好ましい。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子が好ましい。ヘテロ原子を有する環状化合物は複数のヘテロ原子を有していても良く、この場合、ヘテロ原子は互いに同じでも異なってもよい。芳香環が縮環したヘテロ環の具体例としては、フタルイミド、アクリドン、カルバゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールなどが挙げられる。

【0057】

以下に、前記ベンゼン環、炭素数8以上の縮環型芳香環、芳香環が縮環したヘテロ環、

10

20

30

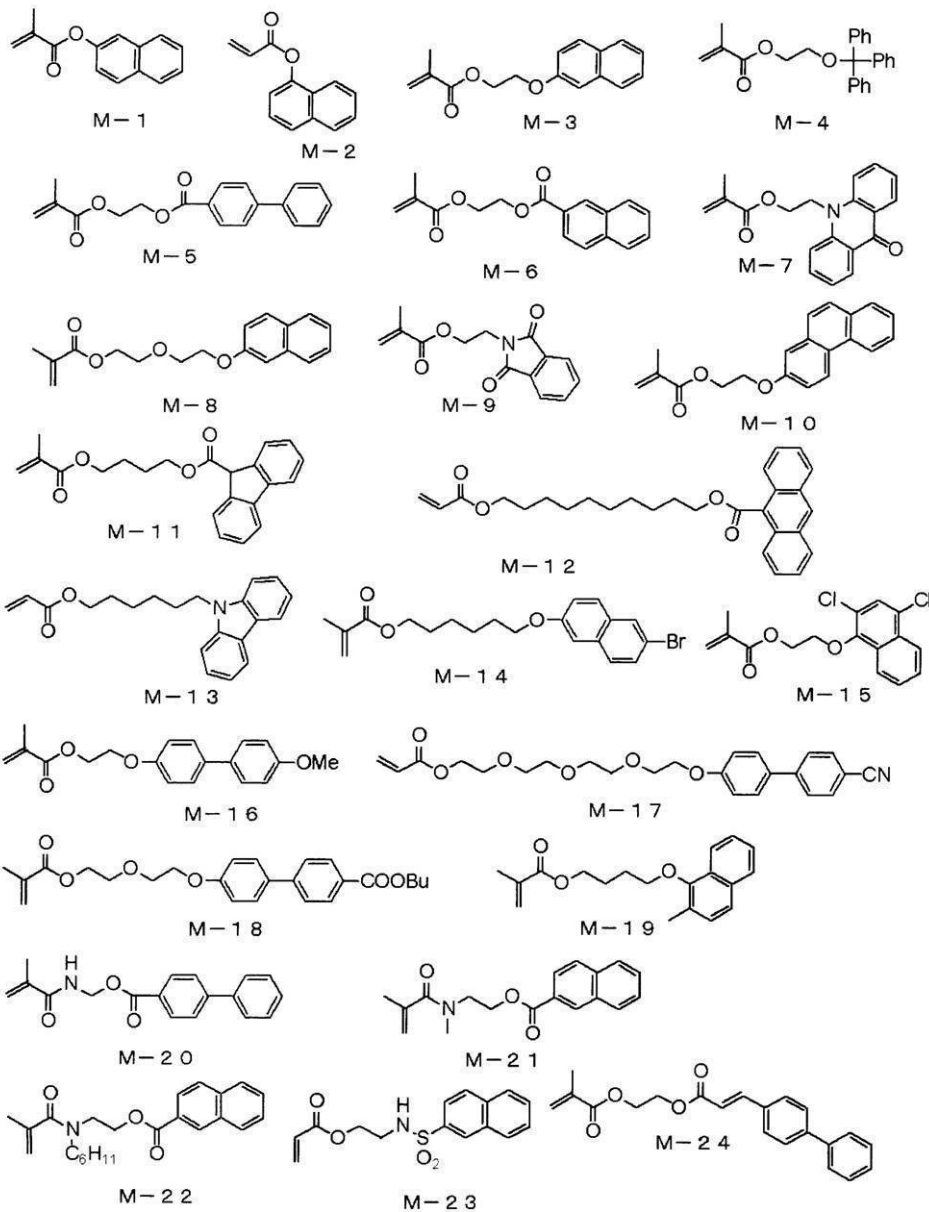
40

50

または 2 個以上連結したベンゼン環から誘導される 1 価の基を含む疎水性構造単位 ( a 1 ) を形成しうるモノマーの具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【 0 0 5 8 】

【 化 3 】



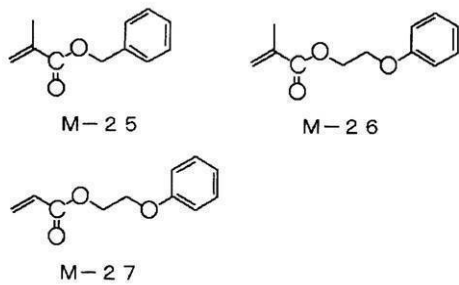
10

20

30

【 0 0 5 9 】

【 化 4 】



40

【 0 0 6 0 】

本発明において、前記樹脂 ( A ) の主鎖を形成する原子に連結基を介して結合された芳

50

香環を有する疎水性構造単位 ( a 1 ) は、分散安定性の観点から、ベンジルメタアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、及びフェノキシエチルメタアクリレートの少なくとも1種に由来する構造単位であることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

(アクリル酸またはメタクリル酸の、炭素数 1 ~ 4 のアルキルエステルに由来する疎水性構造単位 ( a 2 ) )

前記樹脂 ( A ) に含まれるアクリル酸またはメタクリル酸の、炭素数 1 ~ 4 のアルキルエステルに由来する疎水性構造単位 ( a 2 ) は、樹脂 ( A ) 中に少なくとも 1 5 質量%以上であることが好ましく、より好ましくは 2 0 質量%以上 6 0 質量%以下、さらに好ましくは、 2 0 質量%以上 5 0 質量%以下である。

10

これら (メタ) アクリレート類の具体例としては、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、(イソ又はターシャリー) ブチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

前記アルキル基の炭素数は、 1 ~ 4 であることが好ましく、 1 ~ 2 であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 2 】

上記以外の他の疎水性構造単位 ( c ) としては、後述の親水性構造単位 ( b 0 ) に属しない (例えば、親水性の官能基を有しない)、例えば、(メタ) アクリルアミド類、スチレン類およびビニルエステル類等のビニルモノマー類等に由来する構造単位を挙げることができる。

20

【 0 0 6 3 】

(メタ) アクリルアミド類としては、N - シクロヘキシル (メタ) アクリルアミド、N - ( 2 - メトキシエチル ) (メタ) アクリルアミド、N , N - ジアリル (メタ) アクリルアミド、N - アリル (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、n - ブチルスチレン、tert - ブチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基 (例えば t - B o c など) で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、および - メチルスチレン、ビニルナフタレン等などが挙げられ、スチレン、 - メチルスチレンが好ましい。

30

【 0 0 6 5 】

ビニルエステル類としては、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、および安息香酸ビニルなどのビニルエステル類が挙げられ、中でも、ビニルアセテートが好ましい。

これらは、それぞれ単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 6 6 】

前記その他の疎水性構造単位 ( c ) は、前記樹脂 ( A ) に全質量中 3 5 質量%以下とすることが好ましく、 2 0 質量%以下とすることがより好ましく、 1 5 質量%以下とすることが更に好ましい。

40

前記その他の疎水性構造単位 ( c ) はこれに対応するモノマーを重合することにより形成することができる。また、樹脂の重合後に、ポリマー鎖に疎水性官能基を導入してもよい。

【 0 0 6 7 】

< 親水性構造単位 ( b 0 ) >

前記樹脂 ( A ) を構成する親水性構造単位 ( b 0 ) について説明する。

該親水性構造単位 ( b 0 ) は、前記樹脂 ( A ) の全質量に対して、 0 質量%超 1 5 質量%以下含有されることが好ましく、 2 質量%以上 1 5 質量%以下がより好ましく、 5 質量

50

%以上15質量%以下がより好ましく、8質量%以上12質量%以下がさらに好ましい。

前記樹脂(A)は、親水性構造単位(b<sub>0</sub>)としてアクリル酸及び/またはメタクリル酸(b<sub>1</sub>)を少なくとも含むことが好ましい。

【0068】

(親水性構造単位(b<sub>1</sub>))

前記親水性構造単位(b<sub>1</sub>)の含有量は、後述の構造単位(b<sub>2</sub>)の量または疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)の量が、あるいはその両方により変更することができる。

即ち、前記樹脂(A)は、疎水性構造単位(a<sub>0</sub>)として80質量%を超える量を含み、かつ親水性構造単位(b<sub>0</sub>)を15質量%以下とする量とすればよく、前記疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)と(a<sub>2</sub>)、親水性構造単位(b<sub>1</sub>)と(b<sub>2</sub>)及びその他の疎水性構造単位(c)により決定されるものである。

10

【0069】

例えば、樹脂(A)が、疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)と親水性構造単位(b<sub>1</sub>)と構造単位(b<sub>2</sub>)のみから構成される場合において、アクリル酸及び/またはメタクリル酸(b<sub>1</sub>)の含有量は、「100 - (疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)・(a<sub>2</sub>)の質量%) - (構造単位(b<sub>2</sub>)の質量%)」で求めることができる。このとき、(b<sub>1</sub>)と(b<sub>2</sub>)の和は15質量%以下でなければならない。

また、樹脂(A)が疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)、(a<sub>2</sub>)と、親水性構造単位(b<sub>1</sub>)と、その他の疎水性構造単位(c)とからなるとき、親水性構造単位(b<sub>1</sub>)の含有量は、「100 - (疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)・(a<sub>2</sub>)の質量%) - (その他の疎水性構造単位(c)の質量%)」で求めることができる。

20

【0070】

また、樹脂(A)は疎水性構造単位(a<sub>1</sub>)、疎水性構造単位(a<sub>2</sub>)、親水性構造単位(b<sub>1</sub>)のみから構成されることも可能である。

【0071】

親水性構造単位(b<sub>1</sub>)は、アクリル酸及び/またはメタクリル酸を重合することにより得ることができる。

なお、アクリル酸およびメタクリル酸は、単独で又は混合して用いることができる。

【0072】

本発明の樹脂(A)の酸価は、顔料分散性、保存安定性の観点から、30mg KOH/g以上100mg KOH/g以下であることが好ましく、30mg KOH/g以上、85mg KOH/g未満であることがより好ましく、50mg KOH/g以上、85mg KOH/g未満であることが特に好ましい。

30

なお、ここでいう酸価とは、樹脂(A)の1gを完全に中和するのに要するKOHの質量(mg)で定義され、JIS規格(JIS K 0070、1992)記載の方法により測定することができる。

【0073】

(構造単位(b<sub>2</sub>))

前記構造単位(b<sub>2</sub>)は非イオン性の親水性基を含有して成ることが好ましい。また、構造単位(b<sub>2</sub>)は、これに対応するモノマーを重合することにより形成することができるが、ポリマーの重合後、ポリマー鎖に親水性官能基を導入してもよい。

40

【0074】

前記構造単位(b<sub>2</sub>)を形成するモノマーは、重合体を形成しうる官能基と非イオン性の親水性の官能基とを有していれば特に制限はなく、公知の如何なるモノマー類をも用いることができるが、入手性、取り扱い性、汎用性の観点からビニルモノマー類が好ましい。

【0075】

これらビニルモノマー類の例として、親水性の官能基を有する(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエステル類が挙げられる。

親水性の官能基としては、水酸基、アミノ基、(窒素原子が無置換の)アミド基及び、

50

後述するようなポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド重合体が挙げられる。

これらのうち、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、アミノプロピルアクリレート、アルキレンオキシド重合体を含有する(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0076】

前記構造単位(b2)は、アルキレンオキシド重合体構造を有する親水性の構造単位を含むことが好ましい。

前記アルキレンオキシド重合体のアルキレンとしては、親水性の観点から炭素数1~6が好ましく、炭素数2~6がより好ましく、炭素数2~4が特に好ましい。

また、前記アルキレンオキシド重合体の重合度としては、1~120が好ましく、1~60がより好ましく、1~30が特に好ましい。

【0077】

前記構造単位(b2)は、水酸基を含む親水性の構造単位であることも好ましい態様である。

前記構造単位(b2)中の水酸基数としては、特に限定されず、樹脂(A)の親水性、重合時の溶媒や他のモノマーとの相溶性の観点から、1~4が好ましく、1~3がより好ましく、1~2が特に好ましい。

【0078】

前記樹脂(A)は、各構造単位が不規則的に導入されたランダム共重合体であっても、規則的に導入されたブロック共重合体であっても良く、ブロック共重合体である場合の各構造単位は、如何なる導入順序で合成されたものであっても良く、同一の構成成分を2度以上用いてもよいが、ランダム共重合体であることが汎用性、製造性の点で好ましい。

【0079】

さらに、本発明で用いる樹脂(A)の分子量範囲は、重量平均分子量(Mw)で、好ましくは3万~15万であり、より好ましくは3万~10万であり、さらに好ましくは3万~8万である。

前記分子量を上記範囲とすることにより、分散剤としての立体反発効果が良好な傾向となり、また立体効果により顔料への吸着に時間がかからなくなる傾向の観点から好ましい。

また、本発明で用いる樹脂の分子量分布(重量平均分子量値/数平均分子量値で表される)は、1~6であることが好ましく、1~4であることがより好ましい。

前記分子量分布を上記範囲とすることは、インクの分散安定性、吐出安定性の観点から好ましい。ここで数平均分子量及び、重量平均分子量は、TSKg e l G M H x L、TSKg e l G 4 0 0 H x L、TSKg e l G 2 0 0 H x L(何れも東ソー(株)製の商品名)のカラムを使用したGPC分析装置により、溶媒THF、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用い換算して表した分子量である。

【0080】

本発明に用いられる樹脂は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合により合成することができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行うことができる。

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版(日刊工業新聞社刊、1971)や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124~154頁に記載されている。

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1

10

20

30

40

50

- プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があり、通常、0~100程度であるが、50~100の範囲で重合を行うことが好ましい。

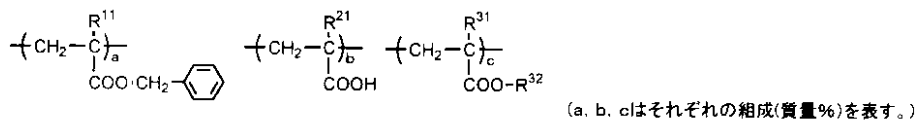
反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1~100 kg/cm<sup>2</sup>、特に、1~30 kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。反応時間は、5~30時間程度である。得られた樹脂は再沈殿などの精製を行っても良い。

【0081】

前記樹脂(A)として好ましい具体例を以下に示すが、本発明は以下に限定されるものではない。

【0082】

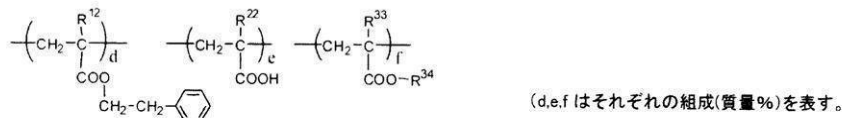
【化5】



	R <sup>11</sup>	R <sup>21</sup>	R <sup>31</sup>	R <sup>32</sup>	a	b	c	Mw
B-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	60	10	30	46000
B-2	H	H	H	-CH <sub>3</sub>	60	10	30	50000
B-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	61	10	29	43000
B-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	61	9	30	51000
B-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60	9	31	96000
B-6	H	H	H	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	10	30	32000
B-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	5	25	75000

【0083】

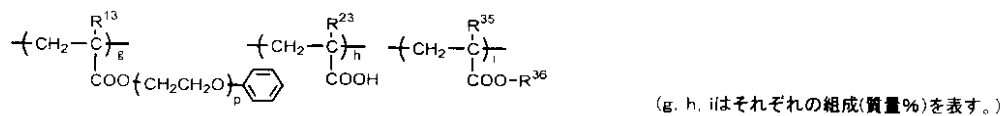
【化6】



	R <sup>12</sup>	R <sup>22</sup>	R <sup>33</sup>	R <sup>34</sup>	d	e	f	Mw	
B-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		55	12	33	31000
B-9	H	H	H	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>		70	10	20	34600

【0084】

【化7】



	R <sup>13</sup>	p	R <sup>23</sup>	R <sup>35</sup>	R <sup>36</sup>	g	h	i	Mw
B-10	CH <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	60	9	31	35500
B-11	H	1	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	69	10	21	41200
B-12	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	70	11	19	68000
B-13	CH <sub>3</sub>	4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	7	23	72000
B-14	H	5	H	H	-CH <sub>3</sub>	70	10	20	86000
B-15	H	5	H	H	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	70	2	28	42000

【0085】

10

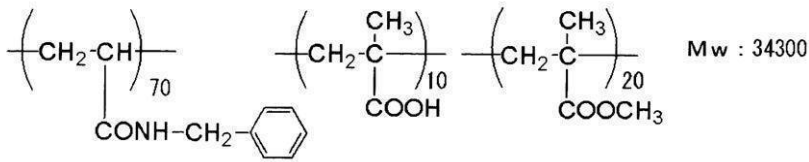
20

30

40

## 【化8】

B-16



【0086】

## 【化9】

		Mw
B-17	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}}{\text{H}} \right)_{50} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_{10} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_{40}$	72400
B-18	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}}{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{60} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{10} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{30}$	33800
B-19	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{60} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{15} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{25}$	39200
B-20	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br}) \end{array}}{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{60} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{10} \left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_{30}$	55300

10

20

30

【0087】

&lt; 顔料と顔料分散剤（樹脂（A））の比率 &gt;

顔料と顔料分散剤の比率は、質量比（顔料：顔料分散剤）で100：25～100：140が好ましく、さらに好ましくは100：25～100：50である。顔料分散剤が100：25以上の場合は分散安定性と耐擦性が良化する傾向となる。顔料分散剤が100：140以下の場合も、分散安定性が良化する傾向となる。

40

【0088】

前記分散剤は、重量平均分子量で2,000～60,000のものが好ましい。

【0089】

&lt; (d) ポリマー粒子 &gt;

本発明におけるインク組成物は、ポリマー粒子の少なくとも1種を含むことが好ましい。これにより、形成される画像の耐擦性が効果的に向上する。

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

50

ステル系、フェノール系、シリコン系、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。

10

**【0090】**

本発明におけるポリマー粒子としては、吐出安定性及び後述の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。

20

**【0091】**

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、インク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。

**【0092】**

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。

30

**【0093】**

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。

40

**【0094】**

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。

**【0095】**

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。

50

## 【0096】

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ことができる。

10

## 【0097】

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。

## 【0098】

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ニオン性親水性基であってもよい。

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、アニオン性の解離性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。

20

## 【0099】

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。

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。

30

## 【0100】

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。

40

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。

## 【0101】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、自己分散性ポリマー粒子と凝集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、自己分散性ポリマー粒子と凝集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。

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

50

と凝集性が向上する。

【0102】

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。

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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(Tg)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

10

20

30

40

50

(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。

【0108】

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。

10

【0109】

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、TSKgel、Super Multipore HZ-H(東ソー(株)製、4.6mmIDx15cm)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。

20

【0110】

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。

30

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。

40

【0111】

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。

【0112】

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)

50

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 )

10

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 ( 9  
3 / 2 / 5 )

20

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 )

30

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 )

#### 【 0 1 1 3 】

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。

40

#### 【 0 1 1 4 】

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20~1  
00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。

#### 【 0 1 1 5 】

50

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

【 0 1 1 6 】

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、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。

10

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。

【 0 1 1 7 】

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緩和にする目的で、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。

20

【 0 1 1 8 】

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、トリエチ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性の観点から、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。

30

40

【 0 1 1 9 】

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。

【 0 1 2 0 】

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。

50

## 【 0 1 2 1 】

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 ~ 400 nm の範囲が好ましく、10 ~ 200 nm の範囲がより好ましく、10 ~ 100 nm の範囲が更に好ましく、特に好ましくは 10 ~ 50 nm の範囲である。10 nm 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、400 nm 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 U P A - E X 1 5 0（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。

10

## 【 0 1 2 2 】

ポリマー粒子（特に自己分散性ポリマー粒子）のインク組成物における含有量としては、画像の光沢性などの観点から、インク組成物に対して、1 ~ 30 質量%であることが好ましく、2 ~ 15 質量%であることがより好ましい。

## 【 0 1 2 3 】

< ( a ) 顔料 : ( c ) 顔料分散剤 + ( d ) ポリマー粒子の比率 >

本発明において、( a ) 顔料と、( c ) 顔料分散剤 + ( d ) ポリマー粒子と、の固形分比（以下、( a ) / ( c + d ) ともいう。）は、1 以下であることが分散安定性及び耐擦性の良化の観点から好ましく、0 . 1 以上 1 以下であることがより好ましく、0 . 2 以上 0 . 9 以下であることが特に好ましい。

20

## 【 0 1 2 4 】

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。

## 【 0 1 2 5 】

< 水 >

本発明におけるインク組成物は水を含むことが好ましい。

本発明に使用される水の添加量は特に制限は無いが、全インク組成物中、安定性および吐出信頼性確保の点から、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%以下であり、更に好ましくは、50 質量%以上 70 質量%以下である。

30

## 【 0 1 2 6 】

< 溶剤 >

本発明におけるインク組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

該溶剤としては、前記メンテナンス液に記載される溶剤を用いることができ、中でも溶剤の 70 質量%以上が S P 値 2 7 . 5 以下の溶剤であることがカール抑制、インク組成物由来の固着物の溶解性の観点から好ましく、更に S P 値が 2 6 以下が好ましく、2 4 以下が特に好ましい。

本発明における S P 値 2 7 . 5 以下の溶剤としては、前記メンテナンス液に記載の溶媒を挙げることができ、好ましい例も同様である。

40

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。

インク組成物における溶剤の含有率は特に制限はないが、全インク組成物中、安定性及び吐出信頼性確保の観点から、1 ~ 60 質量%が好ましく、5 ~ 40 質量%がより好ましく、5 ~ 30 質量%が特に好ましい。

また、前記 S P 値 2 7 . 5 以下の溶剤は前記全溶剤中 70 質量%含有することが好ましく、更に、80 質量%以上含有することが好ましく、90 質量%以上が特に好ましい。

## 【 0 1 2 7 】

本発明におけるインク組成物は、上記必須成分に加え、必要に応じてその他の成分を含むことができる。その他の成分としては、例えば、界面活性剤、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、p H 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

50

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。

#### 【0128】

<界面活性剤>

本発明におけるインク組成物は、表面張力調整剤として界面活性剤の少なくとも1種を含むことができる。

表面張力調整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が挙げられる。表面張力の調整剤の添加量は、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。

#### 【0129】

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、ジアルキルスルポ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、ジアルキルスルポ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、*t*-オクチルフェノキシエトキシポリエト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、アセチレンジオールのエチレンオキサイド付加物等のアセチレンジオール誘導体、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、*t*-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエト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ンアミン、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。

インクの打滴干渉回避の観点からは、ノニオン性界面活性剤が好ましく、中でもアセチレンジオール誘導体がもっとも好ましい。

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、0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～3質量%である。

#### 【0130】

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。

#### 【0131】

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ヒドロキノン類、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。

## 【0132】

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。

## 【0133】

pH調整剤としては、調合される記録用インク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。

10

## 【0134】

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。

## 【0135】

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。

20

## 【0136】

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。

## 【0137】

<インク組成物物性>

本発明のインク組成物の表面張力は、インクジェット記録方法に用いられた場合、吐出安定性の点で、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上40mN/m以下である。

30

本発明のインク組成物の20℃での粘度は、1.2mPa・s以上15.0mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは2mPa・s以上13mPa・s未満、更に好ましくは2.5mPa・s以上10mPa・s未満である。

## 【0138】

[凝集液]

本発明のインクセットは、前記インク組成物及び前記メンテナンス液を有するが、更に、凝集液を有することが高品質の画像を得る観点で好ましい。

## 【0139】

本発明における凝集液は、本発明におけるインク組成物を凝集させるための凝集剤を少なくとも1種を含み、必要に応じて、その他の成分を用いて構成することができる。

40

## 【0140】

<凝集剤>

前記インク組成物と接触した時に凝集体を形成可能な凝集剤（以下、凝集促進剤ともいう。）の少なくとも1種を含有する。

記録媒体上でインク組成物と凝集液とが混合することにより、インク組成物中で安定的に分散している顔料等の凝集が促進される。

本発明における凝集剤としては、形成される画像品質の観点からカチオンポリマー、酸性化合物、および多価金属塩から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0141】

50

前記カチオンポリマーとしては、カチオン性基として、第1級～第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好適に用いられる。

上記カチオンポリマーとしては、第1級～第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体（カチオン性モノマー）の単独重合体や、該カチオン性モノマーと他のモノマー（以下、「非カチオン性モノマー」という。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマーは、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0142】

上記単量体（カチオン性モノマー）としては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、  
 トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベン  
 ジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジル  
 アンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアン  
 モニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアン  
 モニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジル  
 アンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアン  
 モニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアン  
 モニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニル  
 ベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベ  
 ンジルアンモニウムクロライド；

【0143】

トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-m-ビニルベ  
 ンジルアンモニウムプロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネ  
 ート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビ  
 ニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムア  
 セテート、N,N,N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウ  
 ムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモ  
 ニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エ  
 チルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェ  
 ニル)エチルアンモニウムアセテート；

【0144】

N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル  
 (メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N  
 -ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ  
 )アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ  
 メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ  
 )アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプ  
 ロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれら  
 のアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカ  
 ルボン酸塩等が挙げられる。

【0145】

具体的には、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-  
 (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリ  
 ロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ  
 )エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアン  
 モニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウム  
 クロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライ  
 ド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエ  
 チル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-  
 (アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイ

10

20

30

40

50

ルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル - 3 - (メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド;

【0146】

N, N - ジメチル - N - エチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - メチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - エチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

10

その他、共重合可能なモノマーとして、N - ビニルイミダゾール、N - ビニル - 2 - メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0147】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミンおよびこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミンおよびこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩(該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど)が挙げられる。尚、これらのアリルアミンおよびジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

20

また、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミドなどの単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

【0148】

前記非カチオン性モノマーとは、第1級~第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まないモノマーをいう。

30

上記非カチオン性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル;(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル;(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル;(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル;スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類;酢酸アリル等のアリルエステル類;塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体;(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル;エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0149】

40

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1~18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(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)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

上記非カチオン性モノマーも、1種単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

50

## 【0150】

更に、前記カチオンポリマーとして、ポリジアルルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル - - ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアルルアミン及びその誘導体、ポリアミド - ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル - 2 - ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド - ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カオチン樹脂、ジシアンアミド - ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カオチン樹脂、エピクロロヒドリン - ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリンアンモニウムクロリド -  $SO_2$  共重合体、ジアルルアミン塩 -  $SO_2$  共重合体、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基をエステル部分に有する(メタ)アクリレート含有ポリマー、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいものとして挙げる事ができる。

10

## 【0151】

前記カチオンポリマーとして、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-118333号、特開2000-344990号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でも、ジアルルジメチルアンモニウムクロライド型ポリマー、又は第4級アンモニウム塩基をエステル部に有する(メタ)アクリレート含有ポリマーが好ましい。

20

30

## 【0152】

また前記カチオンポリマーとしては、エピハロヒドリン誘導体とアミン誘導体とを含むコポリマー等も挙げる事ができる。

本発明におけるカチオンポリマーとしては、凝集速度向上の観点から、エピハロヒドリン誘導体とアミン誘導体とを含むコポリマーであることが好ましい。

## 【0153】

エピハロヒドリン誘導体とアミン誘導体とを含むコポリマーの具体例としては、例えば、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミンあるいはジエチルアミンとエピクロロヒドリンのコポリマー等を挙げる事ができる。またアルキルアミン/エピクロロヒドリンに加え、ポリアルキレンポリアミンで更に分子量を大きくしたのも好ましい。ポリアルキレンポリアミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンあるいはペンタエチレンヘキサミンなどがあげられる。

40

さらに好ましい重量平均分子量としては、1000~5000程度である。

尚、上記カチオンポリマーは、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。

## 【0154】

本発明における凝集液は、上記カチオンポリマーに加えて、水系溶媒(例えば、水)を更に含んで構成することができる。

50

凝集液中のカチオンポリマーの含有率としては、凝集効果の観点から、凝集液の全質量に対して、5～95質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。

【0155】

酸性化合物を含む凝集液の例としては、インク組成物のpHを変化させることにより凝集物を生じさせることができる液体が挙げられる。このとき、凝集液のpH(25)は、インク組成物の凝集速度の観点から、1～6であることが好ましく、2～5であることがより好ましく、3～5であることが更に好ましい。この場合、吐出工程で用いる前記インク組成物のpH(25)は、7.5以上(より好ましくは8以上)であることが好ましい。

10

中でも、本発明においては、画像濃度、解像度、及びインクジェット記録の高速化の観点から、前記インク組成物のpH(25)が7.5以上であって、凝集液のpH(25)が3～5である場合が好ましい。

前記凝集成分は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0156】

凝集液は、凝集促進剤として、酸性化合物の少なくとも1種を用いて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、又はカルボキシル基を有する化合物、あるいはその塩(例えば多価金属塩)を使用することができる。中でも、インク組成物の凝集速度の観点から、リン酸基又はカルボキシル基を有する化合物がより好ましく、カルボキシル基を有する化合物であることが更に好ましい。

20

【0157】

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(例えば多価金属塩)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。

【0158】

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

30

【0159】

また、高速凝集性を向上させる凝集液の好ましい一例として、多価金属塩を添加した凝集液を挙げることができる。多価金属塩としては、周期表の第2属のアルカリ土類金属(例えば、マグネシウム、カルシウム)、周期表の第3属の遷移金属(例えば、ランタン)、周期表の第13属からのカチオン(例えば、アルミニウム)、およびランタニド類(例えば、ネオジム)の塩を挙げることができる。金属の塩としては、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が好適である。中でも、好ましくは、カルボン酸(蟻酸、酢酸、安息香酸塩など)のカルシウム塩又はマグネシウム塩、硝酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、及びチオシアン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩である。

40

【0160】

金属の塩の凝集液中における含有量としては、1～10質量%が好ましく、より好ましくは1.5～7質量%であり、更に好ましくは2～6質量%の範囲である。

【0161】

凝集液の粘度としては、インク組成物の凝集速度の観点から、1～30mPa・sの範囲が好ましく、1～20mPa・sの範囲がより好ましく、2～15mPa・sの範囲がさらに好ましく、2～10mPa・sの範囲が特に好ましい。なお、粘度は、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO. LTD製)を用いて20の

50

条件下で測定されるものである。

また、凝集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、20～60 mN/mであることが好ましく、20～45 mN/mであることがより好ましく、25～40 mN/mであることがさらに好ましい。なお、表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学（株）製）を用いて25の条件下で測定されるものである。

【0162】

本発明のインクセットの好ましい態様としては、インク組成物として全インク組成物に対して顔料を0.1～15質量%（より好ましくは0.5～12質量%）、顔料分散剤を顔料100（質量基準）に対して25～140（より好ましくは25～50）であり、メンテナン

10

【0163】

[画像形成方法]

本発明の画像形成方法は、前述のインクセットを用いて画像を形成する方法である。

本発明においては、前記インクセットを用いる画像形成方法であれば、特に限定されるものではないが、記録媒体上に前記インク組成物を付与する工程（インク付与工程）と、メンテナン

20

【0164】

インク付与工程

本発明におけるインク付与工程は、公知の液体付与方法を特に制限なく用いることができる。液体付与方法としては、例えば、一般的な筆記用具を用いたインク付与、ペンプロッターを用いたインク付与、およびインクジェット方式による付与等を挙げることができる。本発明においては、迅速記録性の観点から、インク組成物の付与はインクジェット方式による付与であることが好ましい。

【0165】

本発明におけるインクジェット方式として、インクジェット記録用インク（インク組成物）にエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット記録方法として特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105の記載が適用できる。

30

40

【0166】

インクジェットヘッド（以下、単にヘッドともいう。）には、公知のものを適用でき、コンティニアスタイプ、ドットオンデマンドタイプが使用可能である。ドットオンデマンドタイプのうち、サーマルヘッドでは、吐出のため、特開平9-323420号に記載されているような稼動弁を持つタイプが好ましい。ピエゾヘッドでは、例えば、欧州特許A277,703号、欧州特許A278,590号などに記載されているヘッドを使うことができる。ヘッドはインクの温度が管理できるよう温調機能を持つものが好ましい。インク吐出工程においては、インク粘度の変動幅が±5%以内になるようインク温度を制御することが好ましい。また、駆動周波数としては、1～500kHzで稼動することが好ましい。ノズルの形状は必ずしも円形である必要はなく、楕円形、矩形等、形にはこだわら

50

ない。ノズル径は10～100 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。尚、ノズルの開口部自身必ずしも真円とは限らないが、その場合にノズル径とは該開口部の面積と同等の円を仮定しその径とする。

【0167】

インク吐出工程におけるインク吐出時のインクの温度は、30以上であることが吐出時のインクの温調およびワイプ性向上の観点から好ましく、35以上がさらに好ましい。また、インク安定性および吐出信頼性の観点から、70以下が好ましい。

【0168】

ヘッドのノズル面は、インクの付着性を低下させるために、撥インク処理されていることが好ましい。PTFE、PFA、FEP等のパーフルオロポリマーを用いてノズル面を被覆することにより、撥液性能が特に良好となる。

【0169】

- メンテナンス液付与工程 -

メンテナンス液付与工程では、ヘッドのノズル面からインク固着物を除去するために、メンテナンス液をヘッド周辺及びインク流路等(以下、ヘッド等ともいう。)に付与する。

前記メンテナンス液をヘッド等に付与することにより、ノズル面のインク由来のインク固着物は溶解、又は膨潤等して除去しやすくなる。

また、メンテナンス液を付与する前又は後に、ブレードによる掻き取り、布や紙類での払拭や、インク固形物由来のものを除去してもよい。好ましくは、メンテナンス液を付与後にワイパブレードを用いてノズル面を擦り(ワイピング)、インク固着物を掻き落とす方法、風圧やメンテナンス液等の液圧等により取り除く方法、及び布・紙類で払拭する方法が好ましく、中でも、ブレードによる掻き取り、布や紙類での払拭が好ましい。

前記ワイパブレードの材質は弾性を有するゴムが好ましく、具体的な材質としては、ブチルゴム、クロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、ニトリルゴム等が挙げられる。ワイパブレードに撥インク性を付与するためにフッ素樹脂等によりコーティングしてあるワイパブレードを用いても構わない。

本発明の画像形成方法では上記所定のインク組成物を用いるため、ノズル面のインク組成物由来のインク固着物を固体として容易に掻き取ることができる。

【0170】

本発明の画像形成方法においては、インク付与工程での記録媒体上へのインクの吐出による画像形成の後、該記録媒体を加熱して画像を定着する工程(熱定着工程)をさらに有していてもよい。

前記乾燥除去工程としては、記録媒体に吐出されたインク組成物中に含まれるインク溶媒(水及び溶剤)を乾燥除去する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記熱定着工程としてはインク組成物中に含まれるポリマー微粒子を軟化させ、画像の耐擦過性を付与する以外には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

本発明における記録媒体としては特に制限は無く、例えば、普通紙、上質紙、塗工紙等を挙げることができる。

【0171】

- 凝集液付与工程 -

前記凝集液付与工程は、インク組成物を用いた既述のインク付与工程の前又は後に、記録媒体上に、既述のインク組成物と接触したときに凝集体を形成可能な凝集剤を含む凝集液を付与する工程を設け、インク組成物と凝集液を接触させて画像を形成する工程とすることが好ましい。

【0172】

本発明においては、凝集液付与工程で凝集液を付与した後にインク付与工程を設ける態様が好ましい。すなわち、記録媒体上に、インク組成物を付与する前に、予めインク組成物に含まれる顔料等の粒子を凝集させるための凝集液を付与しておき、記録媒体上に付与

10

20

30

40

50

された処理系と接触するようにインク組成物を付与して画像を形成する態様が好ましい。これにより、インクジェット記録を高速化でき、高速記録しても濃度、解像度の高い画像が得られる。

【0173】

本発明の画像形成方法においては、最初に画像記録する記録媒体として中間転写体を用い、中間転写体上に、本発明におけるインク組成物をインクジェット法により付与するインク付与工程と、中間転写体上に、インク組成物と接触したときに凝集体を形成可能な凝集液を付与する凝集液付与工程とを設け、インク組成物と凝集液とを接触させて中間転写体上に画像を形成した後、中間転写体に形成された画像を所望とする最終の記録媒体に転写する転写工程を設けた方法であってもよい。この場合も、凝集液付与工程で凝集液を付与した後に吐出工程を設ける態様が好ましい。

10

【実施例】

【0174】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。尚、特に断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0175】

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定した。GPCは、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとして、TSKgel、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)を用いた。また、条件としては、試料濃度を0.35質量%、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った。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サンプルから作製した。

20

【0176】

(実施例1)

<インクの調製>

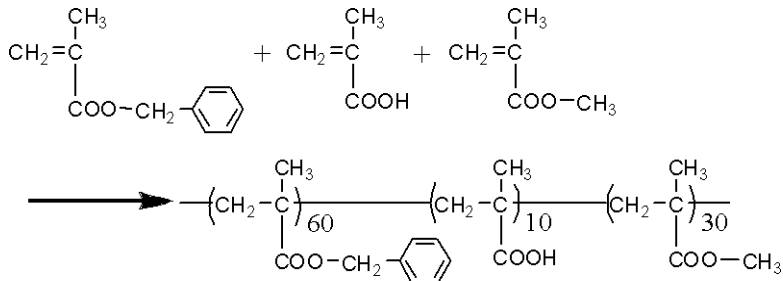
(ポリマー分散剤P-1の合成)

下記スキームにしたがって、以下に示すようにしてポリマー分散剤P-1を合成した。

30

【0177】

【化10】



40

【0178】

攪拌機、冷却管を備えた1000mlの三口フラスコにメチルエチルケトン88gを加えて窒素雰囲気下で72に加熱し、ここにメチルエチルケトン50gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート60g、メタクリル酸10g、及びメチルメタクリレート30g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2gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.42gを溶解した溶液を加え、78に昇温して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、ポリマー分散剤P-1を96g得た。

50

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(Mw)は44,600であった。さらに、JIS規格(JISK0070:1992)に記載の方法により酸価を求めたところ、65.2 mg KOH/gであった。

【0179】

(樹脂被覆顔料粒子の分散物)

ピグメント・ブルー15:3(フタロシアニンブルー-A220、大日精化株式会社製)10部と、ポリマー分散剤P-1を5部と、メチルエチルケトン42部と、1 mol/L NaOH水溶液5.5部と、イオン交換水87.2部とを混合し、ビーズミルにより0.1 mm ジルコニアビーズを用いて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、更に一部の水を除去することにより、顔料濃度が10.2質量%の樹脂被覆顔料粒子の分散物を得た。

10

【0180】

(自己分散性ポリマー粒子の合成・調製)

- 自己分散性ポリマー粒子B-1の合成 -

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた2リットル三口フラスコに、メチルエチルケトン360.0 gを仕込んで、75℃まで昇温した。その後、フラスコ内温度を75℃に保ちながら、フェノキシエチルアクリレート180.0 g、メチルメタクリレート162.0 g、アクリル酸18.0 g、メチルエチルケトン72 g、及び「V-601」(和光純薬(株)製)1.44 gからなる混合溶液を、2時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、これに「V-601」0.72 g及びメチルエチルケトン36.0 gからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌後、さらに「V-601」0.72 g及びイソプロパノール36.0 gからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌した。その後、85℃に昇温して、さらに2時間攪拌を続け、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(=50/45/5[質量比])共重合体の樹脂溶液を得た。

20

得られた共重合体の重量平均分子量(Mw)は、64,000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で算出)、酸価は38.9(mg KOH/g)であった。

【0181】

次に、得られた樹脂溶液668.3 gを秤量し、これにイソプロパノール388.3 g及び1 mol/L NaOH水溶液145.7 mlを加え、反応容器内温度を80℃に昇温した。次に、蒸留水720.1 gを20 ml/minの速度で滴下し、水分散化した後、大気圧下にて反応容器内温度80℃で2時間、85℃で2時間、90℃で2時間保った後、反応容器内を減圧にし、イソプロパノール、メチルエチルケトン、蒸留水を合計で913.7 g留去し、固形分濃度28.0質量%の自己分散性ポリマー粒子B-1の水分散物を得た。

30

【0182】

(シアンインクの調製)

上記の樹脂被覆顔料粒子の分散物と自己分散性ポリマー粒子B-1の水分散物とを用い、下記組成となるように、さらに親水性有機溶剤、界面活性剤、及びイオン交換水を混合し、その後5 µmメンブランフィルタでろ過してシアンインクを調製した。

40

<シアンインクの組成>

- ・シアン顔料(ピグメント・ブルー15:3) . . . 4質量%
- ・ポリマー分散剤P-1 . . . 2質量%
- ・自己分散性ポリマー粒子B-1(固形分) . . . 8質量%
- ・化合物1(AO=エチレンオキシ、 $1+m+n=6$ 、SP値23.2、下記構造式1参照) . . . 15質量%
- ・オルフィンE1010 . . . 1質量%

(日信化学(株)製;界面活性剤)

- ・イオン交換水 . . . 全体で100質量%となるように添加。

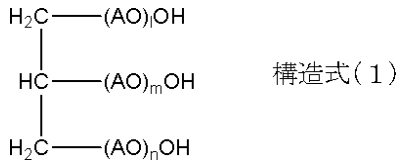
50

得られたインク組成物の粘度、表面張力、及びpH(25±1)を測定したところ、粘度4.8mPa・s、表面張力35.4mN/m、pH8.5であった。

粘度は、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO.LTD製)を用いて20の条件下で測定した。表面張力の測定は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(協和界面科学(株)製)を用いて25の条件下で行なった。またpHは25±1にて測定した。

【0183】

【化11】



10

【0184】

(凝集液の調製)

下記組成の成分を混合して、凝集液を調製した。凝集液の粘度、表面張力、及びpH(25±1)を測定したところ、粘度4.9mPa・s、表面張力24.3mN/m、pH1.5であった。なお、粘度、表面張力、pHの測定は、上記と同様の方法で行なった。

【0185】

<凝集液の組成>

- ・ジメチルアミン/エピクロロヒドリン コポリマー . . . 5質量%  
(重合比率1:1、重量平均分子量6000)
- ・ジエチレングリコールモノエチルエーテル . . . 20.0質量%  
(和光純薬(株)製)
- ・Zonyl FSN-100(デュポン社製) . . . 1.0質量%
- ・イオン交換水 . . . 74質量%

20

【0186】

(メンテナンス液の調製)

下記組成の成分をメンテナンス液を調製した。

メンテナンス液の粘度、表面張力、及びpH(25±1)を測定したところ、粘度2.8mPa・s、表面張力31.6mN/m、pH8.3であった。なお、粘度、表面張力及びpHの測定は、上記と同様の方法で行なった。

30

【0187】

<メンテナンス液の組成>

- ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル 25.0質量%  
(DEGMBE、溶剤、和光純薬(株)製)
- ・オレイン酸ナトリウム(和光純薬(株)、界面活性剤) 1質量%
- ・イオン交換水 74質量%

【0188】

<画像形成および評価>

記録媒体として特菱アート両面N(84.9g/m<sup>2</sup>、三菱製紙(株)製)を、500mm/秒で所定の直線方向に移動可能なステージ上に固定し、これに上記で得た凝集液をワイヤーコーターで約5μmの厚みとなるように塗布し、塗布直後に50で2秒間乾燥させた。

40

インクジェット記録装置として、富士フイルムダイマティックス社製のダイマティックス・マテリアル・プリンター DMP-2831を用い(カートリッジは10p1吐出用(DMC-11610)を外部から液供給出来るように改造)、インク塗設量が5g/m<sup>2</sup>となる量で上記シアンインクを60分間連続で吐出し、吐出後に10分休止した。

休止した後、前記メンテナンス液をヘッドのノズル面にローラーにて付与し、ワイパブレード(水素化NBR)でインクジェットヘッドのノズル面をワイピングし、その後前記シ

50

アンインクを再びベタ印画後した後、60 で3分間加熱して、評価サンプルを作製した。得られた評価サンプルについて以下の評価を行なった。

【0189】

<カール>

インク塗設量が5 g / m<sup>2</sup>となる量でベタ印画後した後のインクジェット記録媒体を、カール方向に5 × 50 mmに裁断し、温度25、湿度60%の条件下で24時間放置して、カール挙動(カール値)を確認した。評価結果は表1に示す。

【0190】

~評価基準~

：曲率Cが15以下だった。

：曲率Cが15を超えて20以下だった。

：曲率が20を超えて25以下だった

×：曲率Cが25を超えた。

10

【0191】

-カール値の測定法-

カール方向に5 × 50 mmに裁断したサンプルをカール測定板にあててカール値(C)を読み取る。カールを半径Rの円の弧とみなして次のように表す。

$$C = 1 / R (m)$$

【0192】

<耐擦性>

10 mm × 50 mmに裁断した未印字の特菱アートを文鎮(重量470 g、サイズ15 mm × 30 mm × 120 mm)に巻きつけ(未印字の特菱アートと評価サンプルが接触する面積は150 mm<sup>2</sup>)、前記「カール」の評価の際に作成した評価サンプルを3往復擦った(荷重260 kg / m<sup>2</sup>に相当)。擦った後の印字面を目視により観察し、下記の評価基準にしたがって耐擦性を評価した。

~評価基準~

：印字面の画像(色材)の剥れは全く視認できなかった(擦られた印画物の剥がれなし、擦るために使用した際の未印字の紙も着色なし)。

：印字面の画像(色材)の剥れはほとんど視認できなかった(擦られた印画物の剥がれは確認出来ないが、擦るために使用した際の未印字の紙に若干着色あり)。

：印字面の画像(色材)の剥れが一部発生した(印画物の5%以下の面積で剥がれが発生している)。

×：印字面の画像(色材)の剥れが全面的に発生した(印画物の5%を越える面積で墓枯れが発生している)。

20

30

【0193】

<画像品質(打滴干渉回避)>

5 cm × 5 cmサイズで印画したサンプルを乾燥後、100 10秒間定着加熱した後、下記評価基準に従って画像品質(打滴干渉回避)を評価した。

~評価基準~

：目視により画像ムラが全く観測されなかった。

：目視により画像ムラがほとんど観測されなかった。

：目視により一部画像ムラが観測された。

×：目視により全面で画像ムラが観測された。

40

【0194】

<メンテナンス性>

インクを下記(1)~(3)の条件で吐出後に、前記インクジェット記録装置に装填された前記メンテナンス液をヘッドのノズル面にローラーにて付与した後、ワイパブレード(水素化NBR)でインクジェットヘッドのノズル面をワイピングし、その後の再吐出性評価の結果より、その合否を判定した。ついで下記評価基準に従ってメンテナンス性を評価した。結果を表1に示す。

50

( 1 ) 6 0 分連続吐出終了直後にブレードワイプを 1 回実施し、その後のインク吐出率が 9 0 % 以上の場合、合格。

( 2 ) 1 分間吐出後 3 0 分休止し、休止後にブレードワイプを 1 回実施し、その後のインク吐出率が 9 0 % 以上の場合、合格。

( 3 ) 1 0 分間吐出終了直後にブレードワイプを 1 回実施し、その後に形成された画像に画像ムラが見られない場合、合格。

【 0 1 9 5 】

- インク吐出率の測定法 -

実験開始時に全ノズルが吐出していることを確認し、メンテナンスを含めた実験終了後の吐出ノズル数をカウントして、下記の通り吐出率を算出した。

吐出率 ( % ) = [ メンテナンス後の吐出ノズル数 ] / [ 全ノズル数 ] × 1 0 0 ( % )

【 0 1 9 6 】

~ 評価基準 ~

： 3 項目とも合格の場合

： 2 項目が合格の場合

： 1 項目のみ合格の場合

× : 3 項目とも不合格の場合

【 0 1 9 7 】

[ 実施例 2 ~ 1 1、比較例 1 ~ 5 ]

実施例 1 のメンテナンス液の調製において溶剤及び界面活性剤を、また、インク組成物の調製において S P 2 7 . 5 以下の溶剤及びポリマー粒子を、並びに凝集液においてはその使用の有無を、表 1 に記載ように変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、同様に評価した。

なお、表 1 における溶剤の欄の略号が意味する溶剤は、以下の通りである。

D E G m B E : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

D P G : ジプロピレングリコール

T E G m B E : トリエチレングリコールモノブチルエーテル

D E G : ジエチレングリコール

T E G : トリエチレングリコール

【 0 1 9 8 】

10

20

30



---

フロントページの続き

- (72)発明者 今村 弥佳  
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
- (72)発明者 井上 浩志  
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

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 特開平09-272825(JP,A)  
特開2000-109733(JP,A)  
特開2006-273891(JP,A)  
特開2004-331946(JP,A)  
特開2007-161753(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| B41M | 5/00  |
| B41J | 2/01  |
| C09D | 11/00 |