

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-260956

(P2010-260956A)

(43) 公開日 平成22年11月18日(2010.11.18)

(51) Int.Cl.

C09D	11/00	(2006.01)
B41M	5/00	(2006.01)
B41J	2/01	(2006.01)
D06P	1/44	(2006.01)
D06P	5/00	(2006.01)

F 1

C09D	11/00	Z N M
B41M	5/00	E
B41J	3/04	1 O 1 Y
D06P	1/44	J
D06P	5/00	1 1 1 A

テーマコード(参考)

2 C 0 5 6

2 H 1 8 6

4 H 0 5 7

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2009-112754 (P2009-112754)

(22) 出願日

平成21年5月7日(2009.5.7)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(74) 代理人 100075812

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

(74) 代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物

## (57) 【要約】

【課題】発色性や定着性に優れるとともに、吐出安定性や目詰まり回復性にも優れるインクジェット記録用インク組成物を提供する。

【解決手段】顔料を水に分散可能とした分散体と、高分子微粒子と、を少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、前記分散体の平均粒径が20～300nmであり、前記高分子微粒子が、モノマー構成成分として、少なくとも、エチルアクリレートを含む70重量%以上のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または環状アルキル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーと、を少なくとも含んでなり、そのガラス転移温度が0以下、かつ酸価が50mgKOH/g以下とする。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

顔料を水に分散可能とした分散体と、高分子微粒子と、を少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、

前記分散体の平均粒径が 20 ~ 300 nm であり、

前記高分子微粒子が、

モノマー構成成分として、少なくとも、エチルアクリレートを含む 70 重量 % 以上のアルキル(メタ)アクリレートおよび / または環状アルキル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーと、を少なくとも含んでなり、そのガラス転移温度が 0 以下、かつ酸価が 50 mg KOH / g 以下である、インクジェット記録用インク組成物。

10

**【請求項 2】**

前記アルキル(メタ)アクリレートが、炭素数 1 ~ 24 のアルキル(メタ)アクリレートである、請求項 1 に記載のインク組成物。

**【請求項 3】**

前記環状アルキル(メタ)アクリレートが、炭素数 3 ~ 24 の環状アルキル(メタ)アクリレートである、請求項 1 または 2 に記載のインク組成物。

**【請求項 4】**

前記高分子微粒子が、モノマー構成成分として、エチルアクリレートを 60 ~ 80 重量 % 含んでなる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のインク組成物。

20

**【請求項 5】**

前記アルキル(メタ)アクリレートおよび / または環状アルキル(メタ)アクリレートと飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーとの含有比が、3 : 1 ~ 10 : 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 6】**

前記飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーがスチレンである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 7】**

前記高分子微粒子のガラス転移温度が -5 ~ -25 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のインク組成物。

30

**【請求項 8】**

前記高分子微粒子の酸価が、30 mg KOH / g 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 9】**

前記高分子微粒子が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるスチレン換算の重量平均分子量が 100,000 ~ 1,000,000 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 10】**

前記分散体が、有機顔料を樹脂により分散可能としたものであり、前記樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるスチレン換算の重量平均分子量が、10,000 ~ 200,000 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

40

**【請求項 11】**

前記分散体が、モノマー構成成分として、50 重量 % 以上のベンジルアクリレートと、15 重量 % 以下のメタクリル酸および / またはアクリル酸と、を共重合して得られるポリマーを用いて顔料が分散されたものである、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 12】**

前記高分子微粒子が、重量基準において、前記顔料よりも多く含まれている、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

**【請求項 13】**

50

1, 2 - アルキレングリコールをさらに含んでなる、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 14】

アセチレングリコール系界面活性剤および / またはアセチレンアルコール系界面活性剤をさらに含んでなる、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 15】

インクジェット捺染に用いられる、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット捺染方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

発明の分野

本発明は、インクジェット記録用インク組成物に関し、より詳細には、とりわけテキスタイル用のインクジェット記録用インクとして、発色性や定着性に優れるとともに、吐出安定性や目詰まり回復性にも優れるインクジェット記録用インク組成物に関する。

【0002】

背景技術

インクジェット記録インク用の着色剤として、その耐水性や耐光性等の堅牢性に優れることから、顔料が利用されている。顔料は水への溶解性が劣るため、界面活性剤や高分子等の分散剤をインク中に添加して顔料の分散安定性を向上させている。分散剤としては、疎水性部と親水性部とを併せ持つような樹脂、例えばスチレン - アクリル共重合体樹脂等が一般的に用いられている。

【0003】

ところで、インクジェット記録に用いられるインクは、滲みがないこと、乾燥性がよいこと、様々な記録媒体に均一に印字できること、多色系の印字において隣り合う色が混じり合わないことなどの種々の印字品質が求められる。そして、これら印字品質の向上のために、インク中には、通常、種々の添加剤が加えられている。例えば、記録媒体への浸透性を向上させて滲みを低減させるために、インク中に、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールエーテル類を添加したり（米国特許第 5,156,675 号：特許文献 1）、アセチレングリコール系界面活性剤を添加したり（米国特許第 5,183,502 号：特許文献 2）、あるいはその両方を添加することが行われている（米国特許第 5,196,056 号：特許文献 3）。

【0004】

しかしながら、顔料分散剤が添加されたインクにおいて、上記のような界面活性剤やグリコールエーテル類がインク中に存在すると、顔料から分散樹脂の吸脱着が起こりやすくなり、インクの保存安定性が不十分となる場合があった。また、顔料から脱離した分散剤がインク中に残存すると、インク粘度の上昇を招き、インクの吐出安定性や目詰まり回復性が不十分となる場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 5,156,675 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,183,502 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5,196,056 号明細書

【発明の概要】

【0006】

本発明者らは、今般、特定の粒子径を有する顔料分散体を含むインク組成物中に、特定

10

20

30

40

50

の高分子微粒子を添加することにより、とりわけテキスタイル用のインクジェット記録用インクとして、発色性や定着性に優れるとともに、吐出安定性や目詰まり回復性にも優れるインクジェット記録用インクを実現できる、との知見を得た。本発明は係る知見に基づくものである。

#### 【0007】

従って本発明の目的は、とりわけテキスタイル用のインクジェット記録用インクとして、発色性や定着性に優れるとともに、吐出安定性や目詰まり回復性にも優れるインクジェット記録用インク組成物を提供することである。

#### 【0008】

そして、本発明によるインクジェット記録用インク組成物は、顔料を水に分散可能とした分散体と、高分子微粒子と、を少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、

前記分散体の平均粒径が20～300nmであり、

前記高分子微粒子が、

モノマー構成成分として、少なくとも、エチルアクリレートを含む70重量%以上のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または環状アルキル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーと、を少なくとも含んでなり、そのガラス転移温度が0以下、かつ酸価が50mgKOH/g以下のものである。

#### 【0009】

本発明によれば、とりわけテキスタイル用のインクジェット記録用インクとして、発色性や定着性に優れるとともに、吐出安定性や目詰まり回復性にも優れるインクジェット記録用インク組成物を実現することができる。

#### 【発明の具体的説明】

#### 【0010】

本発明によるインクジェット記録用インク組成物は、顔料を水に分散可能とした分散体と、高分子微粒子とを必須成分とするものである。以下、各成分について説明する。

#### 【0011】

##### <高分子微粒子>

本発明によるインクジェット記録用インクに用いられる高分子微粒子は、少なくとも、エチルアクリレートを含む70重量%以上のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または環状アルキル(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸と、飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーと、を少なくとも含むモノマー構成成分を、共重合することにより得られるものである。エチルアクリレートを含む70重量%以上のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または環状アルキル(メタ)アクリレートを含むことにより、テキスタイル用として布に印捺した場合の乾摩擦および湿摩擦の摩擦堅牢性が向上する。また、飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーを含有することにより、インクの吐出安定性が向上する。

#### 【0012】

アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数が1～24のアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、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、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、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ジエチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これら1種以上を用いることができるが、本発明においてはエチルアクリレートを必須モノマー成分として含む。エチルアクリレートをモノマー構成成分として60～80重量%含むことがより好ましい。エチルアクリレートを上記の範囲で含むことにより、テキスタイル用

10

20

30

40

50

とした場合に、発色性および定着性がより向上する。

【0013】

環状アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数が3～24のアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、例えば、*t*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラメチルピペリジル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニウル(メタ)アクリレート、ジシクロペニルオキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0014】

飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、スチレン、*n*-メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、リモネン等が挙げられるが、これらの中でもスチレンが好ましい。

10

【0015】

アルキル(メタ)アクリレートおよび/または環状アルキル(メタ)アクリレートと飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーとの含有比は、3：1～10：1であることが好ましい。両モノマーを、上記の範囲内とすることにより、テキスタイルに印捺した場合の堅牢性と吐出安定性とを両立できる。飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマーの含有比が上記範囲よりも高くなると堅牢性が低下する場合がある。また、アルキル(メタ)アクリレートおよび/または環状アルキル(メタ)アクリレートの含有比が上記範囲よりも高くなると吐出安定性が低下する場合がある。

【0016】

上記した各モノマーを共重合することにより得られる高分子微粒子は、ガラス転移温度が0以下である。0以下のガラス転移温度を有する高分子微粒子とすることにより、とりわけテキスタイル用のインクジェット記録インクとして顔料の定着性が向上するとともに吐出安定性にも優れる。好ましいガラス転移温度は-5～-25である。なお、ガラス転移温度は、JIS K 6900に準拠して測定される値を意味する。

20

【0017】

また、本発明において用いられる高分子微粒子は、その酸価が50mg KOH/g以下である。酸価が50mg KOH/g以下の高分子微粒子を用いることにより、顔料の定着性が向上し、とりわけテキスタイルに印捺した場合の洗濯堅牢性が向上する。好ましい酸価は30mg KOH/g以下である。

30

【0018】

本発明において用いられる高分子微粒子は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるスチレン換算の重量平均分子量が100,000～1,000,000である高分子からなることが好ましい。100,000以上の分子量の高分子微粒子を用いることにより、顔料の定着性が向上し、とりわけテキスタイルに印捺した場合の洗濯堅牢性が向上する。一方、重量平均分子量が100,000未満であると、洗濯堅牢性が悪化する傾向にあり、分子量が1,000,000を超えると、定着性が低下するとともに、吐出安定性も低下する傾向がある。

【0019】

高分子微粒子の平均粒径は50～500nmであることが好ましく、このような平均粒径を有する高分子微粒子を用いることにより、優れた発色性と堅牢性とを両立させることができる。より好ましい平均粒径は60～300nmである。なお、本発明において、平均粒径は光散乱法により測定されるものであり、高分子微粒子がインク中で形成している粒子としての分散径(累積50%径)の平均値を意味し、例えば、マイクロトラックUPA(Microtrac Inc.社)を使用して測定することができる。

40

【0020】

上記した各モノマーを共重合させる方法としては、溶媒として、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、グリコールエーテル系溶媒を用いることができる。しかし、水系の顔料分散であるため、後に前記溶媒は除去可能なものであることが要求される。このような溶媒としては、次のものを用いることができる。すなわち、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、第3級ブタノ

50

ール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。また、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、シクロヘキサン等が挙げられる。また、エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。また、グリコールエーテル系溶媒としては、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ジエチルエーテル、ブチルセロソルブ等が挙げられる。

## 【0021】

ポリマーを重合させるためのラジカル重合開始剤としては、t - ブチルパーオキシ(2 - エチルヘキサノエート)、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシオクトエート等の有機過酸化物、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス(2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビスブチレート、2 , 2 ' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物等、過硫酸カリ、過硫酸ソーダなどを用いることができるがそれらに限定されず、ラジカル重合可能なものであれば上述以外の開始剤を用いることもできる。ラジカル重合開始剤の使用量は、重合の際に使用されるモノマーに対し、0 . 01モル%以上5モル%以下が好ましい。前述の重合の温度は、特に、制約されるものではないが、通常、30 ~ 100 の範囲であり、好ましくは、40 ~ 90 の範囲である。重合の温度が余りに低いときは、モノマーの重合に長時間要する必要が生じ、場合によっては重合率が低下して多量のモノマーが残存するおそれがある。

10

20

30

40

50

## 【0022】

本発明において用いられる高分子微粒子は、重量基準において、前記顔料よりも多く含まれていることが好ましい。重量単位で顔料よりも多くの高分子微粒子を添加することにより、とりわけテキスタイル用インクジェット記録インクとして、顔料の定着性が向上する。

## 【0023】

## &lt;顔料分散体&gt;

本発明によるインク組成物は、顔料をポリマーにより水に分散可能とした分散体を含んでなる。この分散体は、平均粒径が20 ~ 300 nmの微粒子としてインク中で存在する。このような粒径を有する顔料分散体とすることにより、優れた発色性と堅牢性とを両立させることができる。好ましい平均粒径は70 ~ 230 nmであり、より好ましくは80 ~ 130 nmである。なお、本発明において、平均粒径は光散乱法により測定されるものであり、粒子がインク中で形成している粒子としての分散径(累積50%径)の平均値を意味し、例えば、マイクロトラックUPA(Microtrack Inc.社)を使用して測定することができる。

## 【0024】

顔料を分散させるための分散剤としては、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を好適に用いることができる。共重合体樹脂における疎水性モノマーの具体例としては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルアクリレート、n - プロピルメタクリレート、iso - プロピルアクリレート、iso - プロピルメタクリレート、n - ブチルアクリレート、n - ブチルメタクリレート、sec - ブチルアクリレート、sec - ブチルメタクリレート、tert - ブチルアクリレート、tert - ブチルメタクリレート、n - ヘキシリカルアクリレート、n - ヘキシリカルメタクリレート、n - オクチルアクリレート、n - オクチルメタクリレート、iso - オクチルアクリレート、iso - オクチルメタクリレート、2 - エチルヘキシリカルアクリレート、2 - エチルヘキシリカルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - ジメチルアミノエチ

ルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ジシクロペニルアクリレート、ジシクロペニルメタクリレート、ボルニルアクリレート、ボルニルメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、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アクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエンなどを挙げることができるが、これらの中でも、ベンジルアクリレートが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0025】

親水性モノマーの具体例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などをあげることができるが、これらの中でもメタクリル酸および／またはアクリル酸が好ましい。

## 【0026】

また、上記の共重合樹脂としては、ベンジルアクリレートとメタクリル酸および／またはアクリル酸とを共重合したものであることが好ましい。このような顔料分散体と上記高分子微粒子と組み合わせて用いることにより、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現することができる。ベンジルアクリレートの含有量が50重量%以上であり、メタクリル酸および／またはアクリル酸の含有量は15重量%以下であることが好ましい。好ましいベンジルアクリレートの含有量は50～90重量%である。

## 【0027】

上記の分散樹脂の酸価は、好ましくは20～150mg KOH / gであり、より好ましくは30～150mg KOH / gである。酸価が10mg KOH / g未満であると、顔料分散が困難となり安定性も悪くなり、一方、200mg KOH / gを超えると、親水性が強くなり耐候性や普通紙に対するOD値（光学濃度）が低下する。

## 【0028】

上記の分散樹脂は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによるスチレン換算の重量平均分子量が、10,000～200,000であることが好ましい。分散樹脂の分子量をこの範囲とすることにより、顔料の定着性と分散安定性とを両立することができる。

## 【0029】

上記の分散体は、公知方法により製造することができる。例えば、重合させる際のモノマーの添加方法としては、反応初期に一括して仕込んでもよく、少なくとも1つを連続又は断続的に反応系中に添加してもよい。また、重合は、ラジカル重合開始剤および／または触媒の存在下で行なわれることが好ましい。

## 【0030】

重合の際に使用される溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、グリコールエーテル系が好ましい。上記アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。また、上記ケトン系溶媒としては、例えば

、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、シクロヘキサン等が挙げられる。また、上記エーテル系溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。また、上記グリコールエーテル系としては、例えば、エチレンギリコールモノメチルエーテル、ジエチレンギリコールモノメチルエーテル、ジエチレンギリコールモノエチルエーテル、ジエチレンギリコールジエチルエーテル、ブチルセロソルブ等が挙げられる。

## 【0031】

上記ラジカル重合開始剤としては、t - ブチルパーオキシ(2 - エチルヘキサンエート)、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシオクトエート等の有機過酸化物；2 , 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2' - アゾビス(2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル - 2 , 2' - アゾビスブチレート、2 , 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)等のアゾ化合物等が好ましい。上記ラジカル重合開始剤の使用量としては、重合の際に使用されるモノマーに対し、0 . 01モル%以上5モル%以下が好ましい。

10

## 【0032】

上記重合の温度は、特に、制約されるものではないが、通常、30 ~ 100 の範囲であり、好ましくは、40 ~ 90 の範囲である。重合の温度が余りに低いときは、モノマーの重合率が低下するおそれがある。

## 【0033】

上記分散樹脂の含有量は、発色性、定着性、およびインク組成物の保存安定性の観点からは、顔料100質量部に対して、好ましくは10 ~ 50質量部であり、より好ましくは10 ~ 35質量部である。

20

## 【0034】

## &lt;顔料&gt;

本発明によるインクジェット記録用インク組成物に用いられる顔料としては、黒色インク用として、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C . I . ピグメントブラック7)類が特に好ましいが、銅酸化物、鉄酸化物(C . I . ピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C . I . ピグメントブラック1)等の有機顔料を用いることもできる。

30

## 【0035】

カラーインク用としては、C . I . ピグメントイエロー-1(ファストイエロー-G)、3、12(ジスアゾイエロー-AAA)、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83(ジスアゾイエロー-HR)、93、94、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、128、138、153、155、180、185、C . I . ピグメントレッド1、2、3、5、17、22(ブリリアントファーストスカーレット)、23、31、38、48 : 2(パーマネントレッド2B(Ba))、48 : 2(パーマネントレッド2B(Ca))、48 : 3(パーマネントレッド2B(Sr))、48 : 4(パーマネントレッド2B(Mn))、49 : 1、52 : 2、53 : 1、57 : 1(ブリリアントカーミン6B)、60 : 1、63 : 1、63 : 2、64 : 1、81(ローダミン6Gレーキ)、83、88、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、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、202、206、209、219、C . I . ピグメントバイオレット19、23、C . I . ピグメントオレンジ36、C . I . ピグメントブルー-1、2、15(フタロシアニンブルー-R)、15 : 1、15 : 2、15 : 3(フタロシアニンブルー-G)、15 : 4、15 : 6(フタロシアニンブルー-E)、16、17 : 1、56、60、63、C . I . ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36等が使用できるこのように、色剤としては種々の顔料を用いることができる。

40

## 【0036】

50

本発明のインクジェット記録用インクに用いる顔料の添加量は、0.5～30重量%が好ましい。これ以下の添加量では、印字濃度が確保できなくなり、またこれ以上の添加量では、インクの粘度増加や粘度特性に構造粘性が生じ、インクジェットヘッドからのインクの吐出安定性が悪くなる傾向になる。

#### 【0037】

顔料は、上記した分散樹脂を混合した顔料分散体としてインク組成物中に添加されることが、インク組成物の保存安定性や光沢性に優れた画像を形成できる観点から好ましい。

#### 【0038】

顔料分散体の製造方法は、未処理若しくは混練処理によって顔料粒径を微細化しつつ均一化する前処理工程と、共重合樹脂を添加した後、ビーズミル又は衝突型ジェット粉碎機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、さらに場合によってはウレタン樹脂および架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。また、前処理工程の後、分散工程の前に、顔料にアルカリ性化合物を加えて中和処理を行うことが好ましい。

10

#### 【0039】

分散工程は、上記のようにビーズミル又は衝突型ジェット粉碎機により分散処理することが好ましい。ビーズミルは、微細化可能タイプ又は通常タイプのいずれでもよい。分散処理条件を適宜調整して、上記共重合樹脂が上記の好ましい粒径となるまで分散処理を行う。分散処理においては、必要に応じて、有機溶剤を添加して混練してもよい。本工程によって、上記共重合樹脂が顔料の表面にしっかりと定着する。

20

#### 【0040】

分散工程の後に、イオン交換処理や限外処理による不純物除去工程を経て、その後に後処理工程をすることが好ましい。イオン交換処理によって、カチオン、アニオンといったイオン性物質（2価の金属イオン等）を除去することができ、限外処理によって、不純物溶解物質（顔料合成時の残留物質、分散液組成中の過剰成分、有機顔料に吸着していない樹脂、コンタミ成分等）を除去することができる。イオン交換処理は、公知のイオン交換樹脂を用いる。限外処理は、公知の限外ろ過膜を用い、通常タイプ又は2倍能力アップタイプのいずれでもよい。

20

#### 【0041】

後処理工程では、ウレタン樹脂及び架橋剤を添加して架橋反応を行わせることにより、上記共重合樹脂とウレタン樹脂とが、架橋剤によって架橋され、顔料の表面を被覆し（カプセル化）、経時安定性向上、低粘度化、密着性向上を促し、顔料分散液を安定化させる。

30

#### 【0042】

<水およびその他の成分>

本発明によるインク組成物は、主溶媒として水を含んでなる。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または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

#### 【0043】

本発明によるインク組成物は、1,2-アルキレングリコールをさらに含んでなることが好ましい。1,2-アルキレングリコールを添加することにより、にじみが低減され、印刷品質が向上するとともに、上記の高分子微粒子および分散樹脂と併用することにより、発色性も向上する。1,2-アルキレングリコールとしては、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ように、炭素数が5または6の1,2-アルキレングリコールが好ましい。これらの中でも、炭素数が6の1,2-ヘキサンジオールおよび4-メチル-1,2-ペンタンジオールがより好ましい。1,2-アルキレングリコールの添加量は、インク全体に対し0.3～30重量%が好ましく、より好ましくは0.5～10重量%である。

#### 【0044】

50

また、本発明によるインク組成物には、水と相溶性を有し、かつインク組成物に含まれる顔料、顔料分散剤、上記のポリマー、さらには上記のpH調整剤や後記する種々の成分を安定に溶解または分散させて保持する水溶性有機溶媒を含むことが好ましい。

#### 【0045】

水溶性有機溶媒の好ましい例としては、水との溶解性の低いグリコールエーテル類や他の成分の溶解性を向上させ、さらに記録媒体（例えば紙）に対する浸透性を向上させ、またノズルの目詰まりを防止する機能が期待できるものとして、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリ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、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、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、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0046】

本発明においては、上記した浸透性有機溶媒の中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、トリエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、またはトリエチレングリコールモノヘキシルエーテルがより好ましい。上記のポリマーおよび高分子分散剤と、これらグリコールエーテル類とを併用することにより、にじみがより低減でき、印刷品質が向上する。

#### 【0047】

さらに、同様な目的で、糖類を用いることもできる。その例としては、単糖類および多糖類が挙げられ、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、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトオリオース等の他にアルギン酸およびその塩、シクロデキストリン類、セルロース類を用いることができる。その添加量は適宜決定されてよいが、0.05重量%以上30重量%以下が好ましい。上記範囲にあることで、インク組成物がヘッドの先端で乾燥しても、この目詰まりを回復させることができて容易にでき、また安定な印字が可能なインク組成物の粘度を容易に実現することができる。本発明の好ましい態様によれば、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、ラクトース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトオリオースのより好ましい添加量は3～20重量%である。なお、アルギン酸およびその塩、セルロース類の添加はインク組成物の粘度を高くする傾向があるため、その添加量には留意が必要である。

#### 【0048】

また、本発明によるインク組成物は、その浸透性を制御するため、界面活性剤が含まれてなることが好ましい。添加する界面活性剤は、インク組成物中の他の成分と相溶性のよ

10

20

30

40

50

いものが好ましい。また、浸透性が高く安定な界面活性剤が好ましい。界面活性剤としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤の利用が好ましい。

#### 【0049】

両性界面活性剤の好ましい例としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などが挙げられる。

#### 【0050】

非イオン界面活性剤の好ましい例としては、アセチレングリコール系界面活性剤、アセチレンアルコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、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ドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、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アルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系、ジメチルポリシロキサン等のシリコン系界面活性剤、その他フッ素アルキルエster、パーカルボン酸塩等の含フッ素系界面活性剤等が挙げられ、特に、アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤はインク組成物に添加された場合、発泡性が少なく、また優れた消泡性機能を有するので好ましい。アセチレングリコール系界面活性剤およびアセチレンアルコール系界面活性剤の具体例としては、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3オールなどが挙げられるが、市販品で入手も可能で、例えば、エープロダクト社（英国）のサーフィノール61、82、104、465、485、TGや、日信化学工業株式会社のオルフィンSTG、オルフィンE1010等が挙げられる。

#### 【0051】

界面活性剤の添加量は、好ましくは、インク組成物の全量に対して、0.01重量%以上3重量%以下であり、より好ましい上限値は2.0重量%であり、好ましい下限値は0.05重量%である。

#### 【0052】

本発明においては、上記した界面活性剤の中でも、アセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤を用いることが好ましい。アセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤を用いることで、さらににじみが低減し、印刷品質が向上する。本発明に用いるアセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤は、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよび2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのアルキレンオキシド付加物、2,4-ジメチル-5-デシン-4-オールおよび2,4-ジメチル-5-デシン-4-オールのアルキレンオキシド付加物から選ばれた1種以上が好ましい。これらアセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤は、エープロダクト社のオルフィン104シリーズ、オルフィンE1010などのEシリーズ、日信化学工業株式会社のサーフィノール465あるいはサーフィノール61などとして入手可能である。これらの添加により印字の乾燥性が向上し、高速印刷が可能となる。

#### 【0053】

また、本発明によるインク組成物は、1,2-アルキレングリコールとアセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活性剤、グリコールエーテルとアセチレングリコール系界面活性剤および/またはアセチレンアルコール系界面活

10

20

30

40

50

性剤のように複数を用いることで、より滲みが低減する。

【0054】

本発明によるインク組成物は、必要に応じて、pH緩衝剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐または防カビ剤、キレート化剤等が添加されてよい。pH緩衝剤の具体例としては、コリジン、イミダゾール、磷酸、3-(N-モルホリノ)プロパンスルホン酸、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、ほう酸等が挙げられる。

【0055】

酸化防止剤または紫外線吸収剤の具体例としては、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等、L-アスコルビン酸およびその塩等、チバガイギー社製のTinuviln328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor252、153、Irganox1010、1076、1035、MD1024等、あるいはランタニドの酸化物等が挙げられる。

10

【0056】

防腐剤または防かび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(アーチケミカルズ社のプロキセルGX-L、プロキセルXL-2、プロキセルLV、プロキセルAQ、プロキセルBD20、プロキセルDL)等が挙げられる。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。

20

【0057】

<インク組成物の製造方法>

本発明によるインク組成物は、上記した成分を、分散/混合機(例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、バスケットミル、ロールミル等)に供給し、分散させることにより調製されてよい。本発明の好ましい態様によれば、上記した分散/混合機により得られたインク原液をメンプランフィルターやメッシュフィルター等のフィルターを用いて濾過し、粗大粒子を除去することが好ましい。

30

【0058】

<インクジェット記録方法および装置>

本発明によるインク組成物が用いられるインクジェット記録方法は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を加熱された記録媒体に付着させて印字を行うものである。インク組成物の液滴を吐出する方法の例としては、例えば電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換して、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して記録媒体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極めて近い箇所で急速に加熱し泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出することで記録媒体表面に文字や記号を記録する方法が挙げられる。本発明においては、ピエゾ素子のような、加熱によらない電歪素子を用いた方法により吐出されることが好ましい。サーマルヘッドのような加熱による素子を用いた場合、添加したポリマーや、顔料分散剤であるポリマーが変質して吐出が不安定になる場合がある。特に、テキスタイル用のインクジェットインクのように大量のインクを長時間に渡って吐出させる場合は、加熱によらない電歪素子を用いた方法により吐出されることが好ましい。

40

【実施例】

【0059】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれらに制限されるものではない。

【0060】

<高分子微粒子の調製>

エマルジョンA

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70℃で、重合開始剤の過流酸カリを0.2

50

部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート8部、スチレン5部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70で滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート40部、ブチルアクリレート5部、メタクリル酸2部、スチレン10部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8~8.5にして0.3 μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子分散液(EM-A)を得た。この高分子微粒子分散液の一部を採取して乾燥させた後、示差走査型熱量計(EXSTAR 6000 DSC、セイコー電子工業株式会社製)によりガラス転移温度を測定したところ-15であった。また、GPC測定装置(L7100、株式会社日立製作所製)を用いて、溶剤をTHFとして測定したときのスチレン換算分子量を測定したところ200,000であった。また、滴定法による酸価は10mg KOH/gであった。

10

## 【0061】

エマルジョンB

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート5部、スチレン5部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70に滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート43部、ヒドロキシエチルメタクリレート1部、アクリル酸1部、スチレン15部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8~8.5にして0.3 μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子分散液(EM-B)を得た。EM-Bのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-13、220,000、10mg KOH/gであった。

20

## 【0062】

エマルジョンC

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート10部、エチルカルビトールアクリレート8部、スチレン5部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70に滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート5部、アクリル酸2部、スチレン10部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8~8.5にして0.3 μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子分散液(EM-C)を得た。EM-Cのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-10、190,000、10mg KOH/gであった。

30

## 【0063】

エマルジョンD

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート10部、ブチルメタクリレート3部、スチレン5部

40

50

および t - ドデシルメルカプタン 0 . 0 2 部を入れたモノマー溶液を、 7 0 に滴下して反応させて 1 次物質を調製した。この 1 次物質に、過流酸アンモニウム 1 0 % 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 3 0 部、ラウリル硫酸カリ 0 . 2 部、エチルアクリレート 3 0 部、ブチルアクリレート 1 1 部、アクリル酸 1 部、スチレン 1 0 部、 t - ドデシルメルカプタン 0 . 5 部からなる反応液を 7 0 で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8 ~ 8 . 5 にして 0 . 3 μm のフィルターでろ過することにより、高分子微粒子分散液 ( E M - D ) を得た。 E M - D のガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、 - 7 、 1 5 0 , 0 0 0 、 1 0 m g K O H / g であった。

## 【 0 0 6 4 】

10

エマルジョン E

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水 1 0 0 部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気 7 0 で、重合開始剤の過流酸カリを 0 . 2 部添加しておき、イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0 . 0 5 部、エチルアクリレート 3 5 部、ブチルアクリレート 3 部、スチレン 5 部および t - ドデシルメルカプタン 0 . 0 2 部を入れたモノマー溶液を、 7 0 に滴下して反応させて 1 次物質を調製した。この 1 次物質に、過流酸アンモニウム 1 0 % 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 3 0 部、ラウリル硫酸カリ 0 . 2 部、エチルアクリレート 3 5 部、ブチルアクリレート 3 部、アクリル酸 5 部、スチレン 1 0 部、 t - ドデシルメルカプタン 0 . 5 部からなる反応液を 7 0 で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8 ~ 8 . 5 にして 0 . 3 μm のフィルターでろ過することにより、高分子微粒子分散液 ( E M - E ) を得た。 E M - E のガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、 - 5 、 2 0 0 , 0 0 0 、 5 0 m g K O H / g であった。

20

## 【 0 0 6 5 】

エマルジョン F

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水 1 0 0 部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気 7 0 で、重合開始剤の過流酸カリを 0 . 2 部添加しておき、イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0 . 0 5 部、エチルアクリレート 4 0 部、 2 - エチルヘキシリカルアクリレート 3 部、スチレン 5 部および t - ドデシルメルカプタン 0 . 0 2 部を入れたモノマー溶液を、 7 0 に滴下して反応させて 1 次物質を調製した。この 1 次物質に、過流酸アンモニウム 1 0 % 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 3 0 部、ラウリル硫酸カリ 0 . 2 部、エチルアクリレート 4 0 部、ブチルアクリレート 2 部、メタクリル酸 5 部、スチレン 5 部、 t - ドデシルメルカプタン 0 . 5 部からなる反応液を 7 0 で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8 ~ 8 . 5 にして 0 . 3 μm のフィルターでろ過することにより、高分子微粒子分散液 ( E M - F ) を得た。 E M - F のガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、 - 2 3 、 3 0 0 , 0 0 0 、 3 0 m g K O H / g であった。

30

## 【 0 0 6 6 】

40

エマルジョン G

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水 1 0 0 部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気 7 0 で、重合開始剤の過流酸カリを 0 . 2 部添加しておき、イオン交換水 7 部にラウリル硫酸ナトリウムを 0 . 0 5 部、エチルアクリレート 4 0 部、スチレン 5 部および t - ドデシルメルカプタン 0 . 0 2 部を入れたモノマー溶液を、 7 0 に滴下して反応させて 1 次物質を調製した。この 1 次物質に、過流酸アンモニウム 1 0 % 溶液 2 部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水 3 0 部、ラウリル硫酸カリ 0 . 2 部、エチルアクリレート 4 8 部、メタクリル酸 3 部、スチレン 4 部、 t - ドデシルメルカプタン 0 . 5 部からなる反応液を 7 0 で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8 ~ 8 . 5 にして 0 . 3 μm のフィルターでろ過

50

することにより、高分子微粒子水分散液（EM-G）を得た。EM-Gのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-19、250,000、20mgKOH/gであった。

#### 【0067】

##### エマルジョンH

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、メチルアクリレート5部、エチルカルビトールアクリレート4部、スチレン5部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70に滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート20部、ブチルアクリレート15部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、メタクリル酸1部、スチレン10部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子水分散液（EM-H）を得た。EM-Hのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-7、210,000、10mgKOH/gであった。

#### 【0068】

##### エマルジョンI

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、メチルアクリレート5部、ブチルメタクリレート2部、スチレン10部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70に滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート30部、メチルアクリレート4部、ヒドロキシエチルメタクリレート3部、メタクリル酸1部、スチレン15部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70

で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子水分散液（EM-I）を得た。EM-Iのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-2、160,000、10mgKOH/gであった。

#### 【0069】

##### エマルジョンJ

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート40部、スチレン4部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70に滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート40部、2-エチルヘキシリカルアクリレート10部、アクリル酸1部、スチレン5部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子水分散液（EM-J）を得た。EM-Jのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-27、230,000、20mgKOH/gであった。

10

20

30

40

50

## 【0070】

エマルジョンK

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水100部を入れ、攪拌しながら窒素雰囲気70で、重合開始剤の過流酸カリを0.2部添加しておき、イオン交換水7部にラウリル硫酸ナトリウムを0.05部、エチルアクリレート30部、ブチルアクリレート10部、エチルカルビトールアクリレート7部およびt-ドデシルメルカプタン0.02部を入れたモノマー溶液を、70に滴下して反応させて1次物質を調製した。この1次物質に、過流酸アンモニウム10%溶液2部を添加して攪拌し、さらにイオン交換水30部、ラウリル硫酸カリ0.2部、エチルアクリレート40部、メチルアクリレート5部、メタクリル酸2部、スチレン6部、t-ドデシルメルカプタン0.5部からなる反応液を70で攪拌しながら添加して重合反応させた後、水酸化ナトリウムで中和しpH8~8.5にして0.3μmのフィルターでろ過することにより、高分子微粒子水分散液(EM-K)を得た。EM-Kのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-10、270,000、10mgKOH/gであった。

10

## 【0071】

エマルジョンL

エマルジョンAにおいて、エチルアクリレートの全量をヒドロキシエチルメタクリレートに変更するとともに、ブチルアクリレートの全量をエチルカルビトールアセテートに変更する以外は同様にして高分子微粒子水分散液(EM-L)を得た。EM-Lのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-9、180,000、10mgKOH/gであった。

20

## 【0072】

エマルジョンM

エマルジョンBにおいて、アクリル酸の全量をヒドロキシエチルメタクリレートに変更する以外は同様にして高分子微粒子水分散液(EM-M)を得た。EM-Mのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-11、160,000、10mgKOH/gであった。

30

## 【0073】

エマルジョンN

エマルジョンCにおいて、スチレンの全量をエチルカルビトールアクリレートに変更する以外は同様にして高分子微粒子水分散液(EM-N)を得た。EM-Nのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-14、240,000、10mgKOH/gであった。

40

## 【0074】

エマルジョンO

エマルジョンDにおいて、ブチルアクリレートの全量をエチルカルビトールアクリレートに変更する以外は同様にして高分子微粒子水分散液(EM-O)を得た。EM-Oのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、2、170,000、10mgKOH/gであった。

## 【0075】

エマルジョンP

エマルジョンEにおいて、アクリル酸を7部にし、ブチルアクリレートを4部とした以外は同様にして高分子微粒子水分散液(EM-P)を得た。EM-Pのガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、-3、230,000、60mgKOH/gであった。

## 【0076】

エマルジョンQ

滴下装置、温度計、水冷式還流コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、攪拌しながら窒素雰囲気70で、ベンジルアクリレート30部、アクリル酸1部およびt-ドデシ

50

ルメルカプタン 0 . 1 2 部からなるモノマー溶液を入れて 7 0 に加熱し、別に用意したベンジルアクリレート 6 1 部、アクリル酸 6 部、ブチルアクリレート 2 部、 t - ドデシルメルカプタン 0 . 4 部および過硫酸ナトリウム 0 . 4 部を滴下ローラーに入れて反応溶液に滴下しながら添加して反応させた。さらに、反応容器に水 1 3 0 部を添加して攪拌した後、水酸化ナトリウムで中和し pH 8 ~ 8 . 5 にして 0 . 3  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過することにより、高分子微粒子水分散液 ( E M - Q ) を得た。 E M - Q のガラス転移温度、スチレン換算分子量および酸価を、上記と同様にして測定したところ、それぞれ、 4 0 、 2 0 0 , 0 0 0 、 2 0 m g K O H / g であった。

【 0 0 7 7 】

得られたエマルジョン A ~ Q について、各構成モノマーの詳細および物性は、下記の表 1 に示される通りである。

【表1】

モノマー組成	高分子微粒子(エマルジョン)																
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
アルキル(メタ)アクリレート又は環状アルキル(メタ)アクリレート①成分	EA	70	73	60	60	74	80	88	50	60	80	70	-	73	60	-	74
	MA	-	-	-	-	-	-	-	5	9	-	5	-	-	-	-	-
	BA	13	5	15	21	6	2	-	15	-	-	10	-	5	15	-	4
	BMA	-	-	3	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-EHA	-	-	-	3	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
	HEMA	-	1	-	-	-	-	-	10	3	-	-	70	2	-	-	-
その他の成分	ECA	-	-	8	-	-	-	-	4	-	-	7	13	-	23	-	-
	AA	-	1	2	1	5	-	-	-	-	1	-	-	2	-	7	7
(メタ)アクリル酸	MAA	2	-	-	-	5	3	1	1	-	2	2	-	-	-	-	-
飽和または不飽和の環を有するエチレン性不飽和モノマー②成分	St	15	20	15	15	10	9	15	25	9	6	15	20	-	-	15	-
	BzA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91
①成分の含有率(wt%)	83	78	75	84	80	85	88	70	71	90	85	0	78	75	63	78	78
①成分/②成分	5.5	3.9	5	5.6	5.3	8.5	9.8	4.7	2.8	10	14.2	-	3.9	-	4.2	5.3	0.02
Tg(°C)	-15	-13	-10	-7	-5	-23	-19	-7	-2	-27	-10	-9	-11	-14	2	-3	40
MW(万)	20	22	19	15	20	30	25	21	16	23	27	18	16	24	17	23	20
酸価(mgKOH/g)	10	10	10	10	50	30	20	10	10	20	10	10	10	10	10	60	20

なお、表中、EAはエチルアクリレートを、MAはメチルアクリレートを、BAはブチ

50

20

30

40

10

ルアクリレートを、BMAはブチルメタクリレートを、2-EHAは2-エチルヘキシルアクリレートを、HEMAはヒドロキシエチルメタクリレートを、ECAはエチルカルビトールアクリレートを、AAはアクリル酸を、MMAはメタクリル酸を、Stはスチレンを、BzAはベンジルアクリレートを意味する。

#### 【0078】

<顔料分散体の調製>

##### 顔料分散体1

顔料としてピグメントブルー15:3(銅フタロシアニン顔料:クラリアント製)を用いた。攪拌機、温度計、還流管および滴下ロートを備えた反応容器を窒素置換した後、ベンジルアクリレート75部、アクリル酸2部、t-ドデシルメルカプタン0.3部を入れて70℃に加熱し、別に用意したベンジルアクリレート150部、アクリル酸15部、ブチルアクリレート5部、t-ドデシルメルカプタン1部、メチルエチルケトン20部および過硫酸ナトリウム1部を滴下ロートに入れて4時間かけて反応容器に滴下しながら分散ポリマーを重合反応させた。次に、反応容器にメチルエチルケトンを添加して40%濃度の分散ポリマー溶液を作製した。このポリマーの一部を取り乾燥させた後、示差走査型熱量計(EXSTAR 6000 DSC、セイコー電子工業株式会社製)によりガラス転移温度を測定したところ40℃であった。

10

#### 【0079】

また、上記分散ポリマー溶液40部とピグメントブルー15:3を30部、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液100部、メチルエチルケトン30部を混合した。その後超高压ホモジナイザー(アルティマイザーHJP-25005、株式会社スギノマシン製)を用いて200MPaで15パスして分散させた。その後、別の容器に移してイオン交換水を300部添加して、さらに1時間攪拌した。そして、ロータリーエバボレーターを用いてメチルエチルケトンの全量と水の一部を留去して、0.1mol/Lの水酸化ナトリウムで中和してpH9に調整した。その後、0.3μmのメンブレンフィルターでろ過しイオン交換水で調整して顔料濃度が15%である顔料分散体1を得た。マイクロトラック粒度分布測定装置(UPA250、日機装製)を用いて平均粒径を測定したところ80nmであった。

20

#### 【0080】

##### 顔料分散体2

30

顔料としてピグメントバイオレット19(キナクリドン顔料:クラリアント製)を用いた以外は上記と同様にして顔料分散体2を調製した。上記と同様にして顔料分散体2の平均粒径を測定したところ90nmであった。

#### 【0081】

##### 顔料分散体3

30

顔料としてピグメントイエロー14(アゾ系顔料:クラリアント製)を用いた以外は上記と同様にして顔料分散体3を調製した。上記と同様にして顔料分散体3の平均粒径を測定したところ115nmであった。

#### 【0082】

##### 顔料分散体4

40

顔料としてピグメントブルー15:3(銅フタロシアニン顔料:クラリアント製)を用いた顔料分散体4を調製した。攪拌機、温度計、還流管および滴下ロートを備えた反応容器を窒素置換した後、ベンジルアクリレート80部、メタクリル酸5部、アクリル酸2部、t-ドデシルメルカプタン0.3部を入れて70℃に加熱し、別に用意したベンジルアクリレート150部、メタクリル酸15部、アクリル酸5部、t-ドデシルメルカプタン1部および過硫酸ナトリウム5部を滴下ロートに入れて4時間かけて反応容器に滴下しながら分散ポリマーを重合反応させた。次に、反応容器に水を添加して40%濃度の分散ポリマー溶液を調製した。上記と同様にしてガラス転位温度を測定したところ45℃であった。

#### 【0083】

50

得られた分散ポリマー溶液 40 部とピグメントブルー 15 : 3 (銅フタロシアニン顔料 : クラリアント製) を 30 部、0.1 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液 100 部を混合し、ジルコニアビーズを用いたアイガーミルを用いて 2 時間かけて分散させた。その後、別の容器に移してイオン交換水を 300 部添加して、さらに 1 時間攪拌した。そして、0.1 mol / L の水酸化ナトリウムで中和して pH 9 に調整した。その後、0.3 μm のメンブレンフィルターでろ過し、固体分(分散ポリマーと顔料)が 20 % である分散体 4 とした。上記と同様にして顔料分散体 4 の平均粒径を測定したところ 100 nm であった。

#### 【0084】

##### 顔料分散体 5

また、顔料としてピグメントレッド 122 (ジメチルキナクリドン顔料 : クラリアント製) を用いた以外は、上記の顔料分散体 4 と同様にして顔料分散体 5 を調製した。上記と同様にして顔料分散体 5 の平均粒径を測定したところ 115 nm であった。

#### 【0085】

##### 顔料分散体 6

顔料としてピグメントイエロー 180 (ベンズイミダゾロン系ジスアゾ顔料 : クラリアント製) を用いた以外は、上記の顔料分散体 4 と同様にして顔料分散体 6 を調製した。上記と同様にして顔料分散体 6 の平均粒径を測定したところ 130 nm であった。

#### 【0086】

##### <インク組成物の調製>

上記のようにして得られた高分子微粒子および顔料分散体を用いて、下記の表 2 に示した組成に従い、インクジェット記録用インクを調製した。水として、インクの腐食防止のためトップサイド 240 (パーマケムアジア社製) を 0.05 %、インクジェットヘッド部材の腐食防止のためベンゾトリアゾールを 0.02 %、インク系中の金属イオンの影響を低減するために EDTA (エチレンジアミン四酢酸) · 2Na 塩を 0.04 % それぞれイオン交換水に添加したものを用いた。

#### 【0087】

【表2】

例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
顔料分散体	1	23.5 (3.5)	-	-	-	-	23.5 (3.5)	-	-	-	-	23.5 (3.5)	-	-	-	-	23.5 (3.5)	
	2	-	30 (4.5)	-	-	-	-	30 (4.5)	-	-	-	-	30 (4.5)	-	-	-	-	
	3	-	-	30 (4.5)	-	-	-	-	30 (4.5)	-	-	-	-	30 (4.5)	-	-	-	
	4	-	-	-	20 (3.0)	-	-	-	-	20 (3.0)	-	-	-	-	20 (3.0)	-	-	
	5	-	-	-	-	26.7 (4.0)	-	-	-	26.7 (4.0)	-	26.7 (4.0)	33 (3.0)	-	-	-	26.7 (4.0)	
	6	-	-	-	-	-	26.7 (4.0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
高分子微粒子	EM-A	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-B	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-C	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-D	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-E	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-F	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-G	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-H	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-I	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	
	EM-J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	
	EM-K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	4.5	-	-	-	-	
	EM-L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	
	EM-M	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	
	EM-N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
	EM-O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	
	EM-P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	
	EM-Q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,2-ヘキサンジオール	3	3	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	2	3	3	
	1,2-ブロパンジオール	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-	-	
	TEGmBE	1	1	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	2	1	1	
	サーフィノール104	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
サーフィノール465	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	サーフィノール61	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.2	
	グリセリン	12	10	12	11	12	10	12	11	12	10	12	10	12	10	12	11	
トリメチロールプロパン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	トリエチレンジリコール	5	4	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	
	トリエタノールアミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	

なお、表中、括弧内の数値は、顔料分散体における顔料（固体分）濃度を意味し、TE

G m B E は、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを意味する。また、サーフィノール 61、サーフィノール 104、サーフィノール 465 は、エアープロダクツ社製の商品名である。

【 0 0 8 8 】

< インク組成物の評価 >

染色堅牢度試験

得られた各インクについて、インクジェットプリンター（P X - G 9 3 0、セイコーワイエスソリューションズ株式会社製）を用いて、綿布にベタ印字し 150℃ で 5 分間加熱処理を行い染色堅牢度試験用のサンプルを作製した。得られた印字サンプルについて、日本工業規格（J I S）J I S L 0 8 4 9 の摩擦試験機II形による方法に従い、乾燥と湿潤の摩擦堅牢性試験を行った。評価装置は学振式摩擦堅牢性試験機（A B - 3 0 1 S、テスター産業株式会社）を用い、荷重 200 g で 100 回擦る方法で実施した。また、得られた印字サンプルについて、洗濯堅牢度試験を J I S L 0 8 4 4 B - 5 法、ドライクリーニング試験を J I S L 0 8 6 0 の B 法によって評価した。評価結果は下記の表 3 に示される通りであった。

10

【 0 0 8 9 】

吐出安定性

得られた各インクについて、インクジェットプリンター（P X - G 9 3 0、セイコーワイエスソリューションズ株式会社製）を用いて、35% 雰囲気で富士ゼロックス社製の Xerox P 紙 A4 判にマイクロソフトワードで文字サイズ 11 の標準、M S P ゴシックで 4000 字 / ページの割合で 1000 ページ印刷して評価した。評価基準は以下の通りとした。

20

【 0 0 9 0 】

全く印字乱れがないものを A A 、 1 箇所印字乱れがあるものを A 、 2 ~ 3 箇所印字乱れがあるものを B 、 4 ~ 5 箇所印字乱れがあるものを C 、 6 箇所以上印字乱れがあるものを D とした。評価結果は下記の表 3 に示される通りであった。

【 0 0 9 1 】

【表3】

例	評価				吐出安定性
	乾燥	摩擦堅牢度	洗濯堅牢度	ドライクリーニング	
		綿移染	変色	綿移染	変色
1	5	5	4/5	5	5
2	4/5	4/5	4	5	5
3	4	4	4/5	5	5
4	4	4	4/5	4/5	5
5	4/5	4/5	3/4	4	3/4
6	4/5	4/5	4	5	4
7	3/4	4/5	4/5	5	4/5
8	3/4	3/4	5	4/5	5
9	4	4	4/5	3/4	5
10	4/5	4/5	4	5	4
11	4	4	4/5	5	5
12	3/4	3/4	4	4	4
13	1/2	1/2	4/5	5	5
14	4	4	4	2	5
15	4/5	5	4/5	5	5
16	4	4	4/5	1/2	5
17	4	4	2	5	2/3
18	2	1/2	3/4	1	3

---

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 67/46 (2006.01)	C 0 9 B 67/46	B
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	C 0 9 B 67/20	F

(72)発明者 黄木康弘  
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  
(72)発明者 矢竹正弘  
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  
(72)発明者 長瀬真  
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  
(72)発明者 増田基城  
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

F ターム(参考) 2C056 EA14 FC02  
2H186 AB12 BA08 BA10 DA14 DA17 FB11 FB15 FB16 FB17 FB22  
FB25 FB29 FB30 FB48 FB55  
4H057 AA02 BA81 CA03 CA12 CB08 CB13 CC02 DA01 GA06  
4J039 AB01 AD09 BA04 BA13 BC07 BC12 BC16 BE01 BE12 BE22  
CA06 EA29 EA41 EA43 EA44 FA03 GA24