

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4776892号
(P4776892)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8F 297/00	(2006.01)	CO8F 297/00
CO8F 216/14	(2006.01)	CO8F 216/14
CO9D 11/00	(2006.01)	CO9D 11/00
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00

請求項の数 4 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2004-139053 (P2004-139053)
 (22) 出願日 平成16年5月7日 (2004.5.7)
 (65) 公開番号 特開2005-206783 (P2005-206783A)
 (43) 公開日 平成17年8月4日 (2005.8.4)
 審査請求日 平成19年4月26日 (2007.4.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-372462 (P2003-372462)
 (32) 優先日 平成15年10月31日 (2003.10.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-434553 (P2003-434553)
 (32) 優先日 平成15年12月26日 (2003.12.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 植 圭一郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 池上 正幸
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、その高分子化合物、該高分子化合物を用いた組成物、記録材料、画像形成方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

4-メチルベンゼンオキシエチルビニルエーテルまたは2-エトキシエチルビニルエーテルを重合して得られるブロックと、4-{(ビニルオキシ)エトキシ}安息香酸エチルと1,3-ジメチルフタル酸5-オキシエチルビニルエーテルとを共重合して得られるブロックとからなる高分子化合物。

【請求項2】

請求項1に記載の高分子化合物と、色材と水性溶媒とを含有する記録材料。

【請求項3】

請求項2記載の記録材料を媒体に付与することにより、前記媒体に画像を記録する工程を有することを特徴とする画像形成方法。 10

【請求項4】

請求項2記載の記録材料を媒体に付与することにより、前記媒体に画像を記録させるための画像記録手段と、

前記画像記録手段を駆動するための駆動手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種機能材料として有用な新規なブロックポリマー化合物、ポリマー含有組

成物、インクやトナー等の記録材料、画像形成方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、色材を溶解したり、分散したりしてインク組成物やトナー組成物が調整されている。これには各種高分子材料が好ましく用いられており、例えばスチリル、アクリル、メタクリル系の高分子化合物が用いられている。溶剤や水を基材とする色材組成物においては、好ましくはイオン性官能基を有する高分子材料を利用して顔料等の色材の分散性を向上するという試みも一般的に行なわれている。

【0003】

また、一方でポリビニルエーテル主鎖を有する高分子化合物も柔軟性高分子鎖をもつ高分子材料として知られている。しかし、該高分子化合物の繰り返し単位中にイオン性官能基を導入することはほとんど行なわれてなく、その可能性のあるものとしてカルボン酸及びそのエステルが記載されているが、より安定な化合物が求められているのが現状である（非特許文献1参照）。

10

【0004】

また、機能性物質を含有する水性分散材料には、従来から機能性材料として、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、また着色剤を有するインク、トナー等の色材が良く知られている。近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるもののがその代表例であるが、近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めている。

20

【0005】

インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することで蒸発発泡し、インクを吐出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐出させる方法である。

【0006】

これらの方に使用されるインクは通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時にじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所に紙の纖維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。これらを改善するために、顔料分散インクを使用することが検討されている（特許文献1参照）。しかしながら、未だなお多くの改善が望まれている状況である。

30

【特許文献1】米国特許第5085698号明細書

【非特許文献1】“ジャーナル オブ ポリマー サイエンス パートA ポリマー・ケミストリー”27巻、3303頁から3314頁（1989年）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、インク組成物やトナー組成物において色材や固形物の分散性を良好にするための好適な高分子化合物を提供する。

40

【0008】

また、本発明は上記高分子化合物を製造するに必要かつ安定で新規な化合物を提供する。

【0009】

また、本発明は、上記の高分子化合物を用いたインク組成物、トナー組成物等の記録材料を使用した画像形成方法および装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記従来技術および課題について鋭意検討した結果、下記に示す本発明

50

を完成するに至った。

【0012】

本発明は、4-メチルベンゼンオキシエチルビニルエーテルまたは2-エトキシエチルビニルエーテルを重合して得られるプロックと、4-{(ビニルオキシ)エトキシ}安息香酸エチルと1,3-ジメチルフルタル酸5-オキシエチルビニルエーテルとを共重合して得られるプロックとからなる高分子化合物に関する。

【0013】

また、本発明は、本発明の高分子化合物と、色材と水性溶媒とを含有する記録材料に関する。

【0015】

また、本発明は、本発明の記録材料を媒体に付与することにより、前記媒体に画像を記録する工程を有することを特徴とする画像形成方法に関する。

【0016】

また、本発明は、本発明の記録材料を媒体に付与することにより、前記媒体に画像を記録させるための画像記録手段と、前記画像記録手段を駆動するための駆動手段とを有することを特徴とする画像形成装置に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

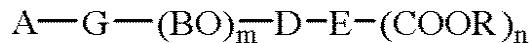
以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

すなわち本発明は、下記一般式(1)で表される化合物である。

【0019】

【化3】



(1)

一般式(1)中、Aは置換されていても良いアルケニル基を表す。アルケニルエーテル基はビニル基にエーテル基が結合したもので、ビニル基は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状のアルキレン基、またはハロゲン原子で置換されていても良い。Gは-O-、OCO、COO、CONR⁵から選ばれる構造のうちのいずれかを表す。R⁵は水素原子、または炭素原子数1から3までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキル基を表す。

【0020】

Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。mは0から30まで、好ましくは1から10までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なっていても良い。Dは単結合または炭素原子数1から10までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。アルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が例として挙げられる。Eは置換されていても良い芳香族環、または置換されていても良い縮環、または置換されていても良い芳香族環が単結合で3つまで結合した構造のいずれかを表す。芳香環構造としては、例えば、フェニル、ピリジレン、ピリミジル、ナフチル、アントラニル、フェナントラニル、チオフェニル、フラニル等が挙げられる。Rは水素原子、または炭素原子数1から5までの直鎖状、または分岐状の置換されていても良いアルキレン基、または置換されていても良い芳香族環を表す。芳香族環構造としては例えばフェニル基、ピリジル基、ビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。nは正の複数であり、式中のCOOR基はEの芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環においてCOORに置換されていない水素原子は置換されていても良い。置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

10

20

30

40

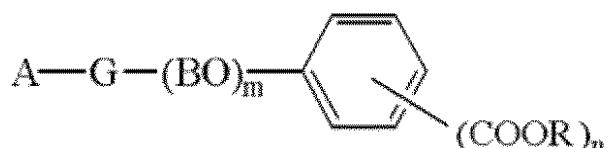
50

【0021】

一般式(1)で表される化合物の好ましい構造として、以下の一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0022】

【化4】



10

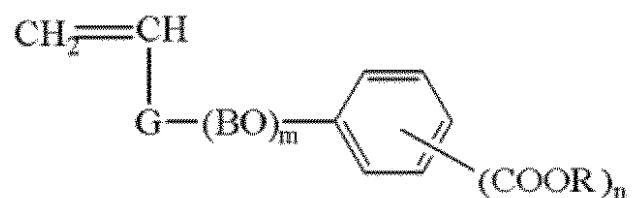
(4)

(式中、Aは置換されても良いアルケニル基を表す。Gは-O-、OOC-、COO-、CONR⁵から選ばれる構造のうちのいずれかを表す。R⁵は水素原子、または炭素原子数1から3までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキル基を表す。Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルケン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのBは異なっていても良い。Rは水素原子、または炭素原子数1から5までの直鎖状、または分岐状の置換されても良いアルキル基、または置換されても良い芳香族環を表す。また、nは正の複数であり、式中のCOOR基は式中の芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環においてCOORに置換されていない水素原子は置換されても良い。)

20

【0023】

【化5】

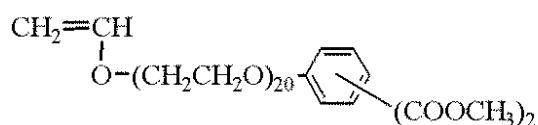
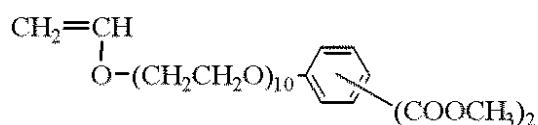
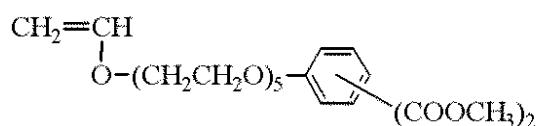
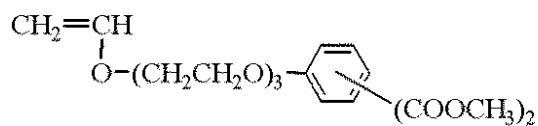
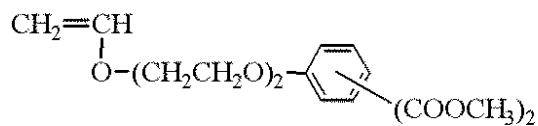
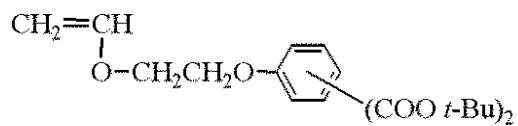
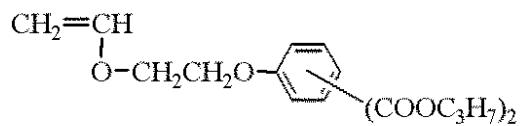
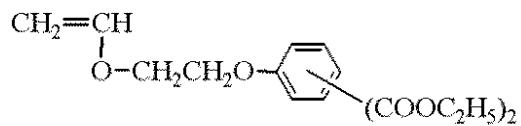
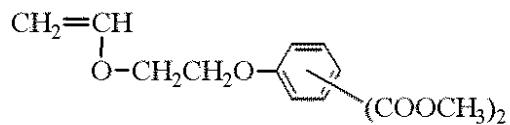
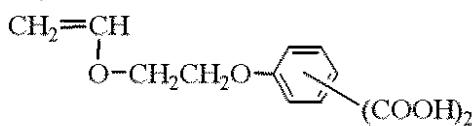


30

(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルケン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのBは異なっていても良い。Rは水素原子、または炭素原子数1から5までの直鎖状、または分岐状の置換されても良いアルキル基、または置換されても良い芳香族環を表す。また、nは正の複数であり、式中のCOOR基は式中の芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環においてCOORに置換されていない水素原子は置換されても良い。)

【0024】

【化6】



【0025】

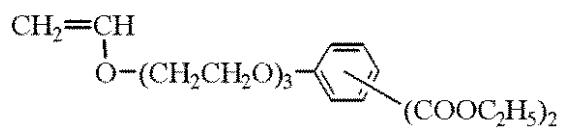
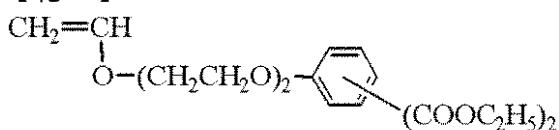
10

20

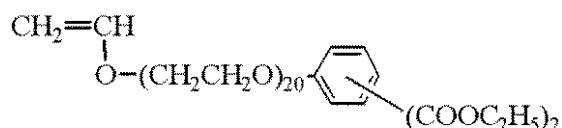
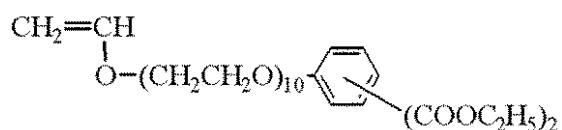
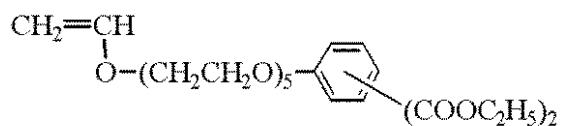
30

40

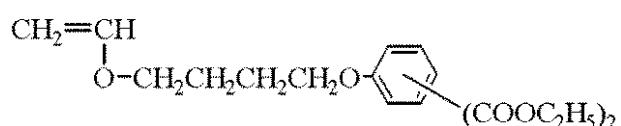
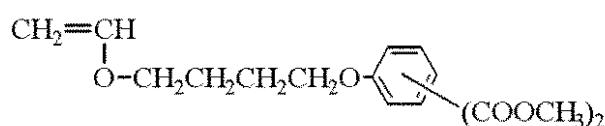
【化7】



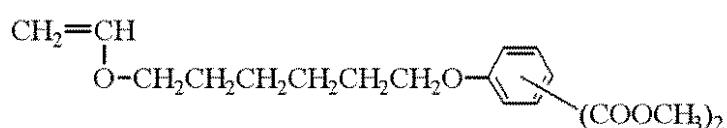
10



20



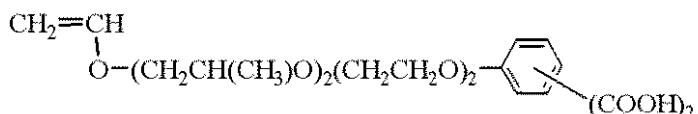
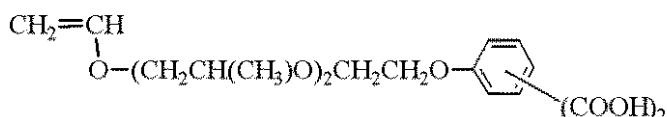
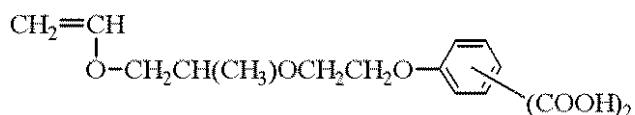
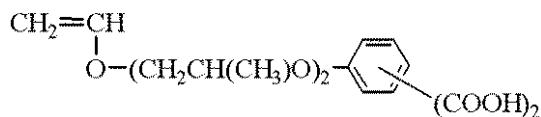
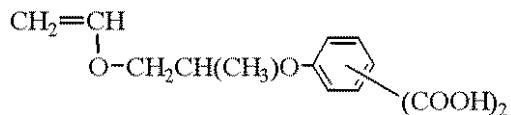
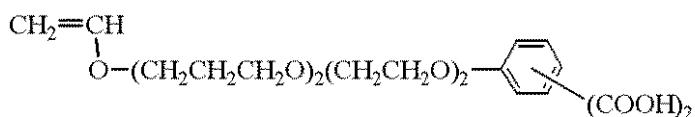
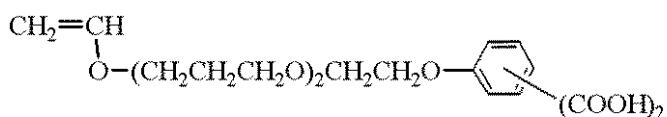
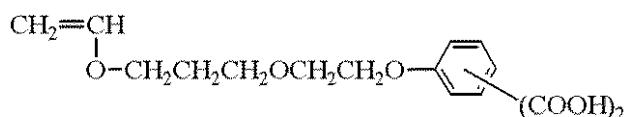
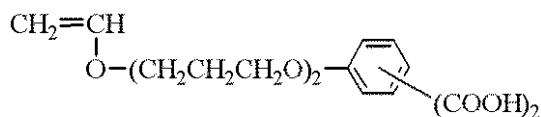
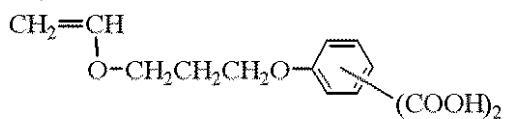
30



40

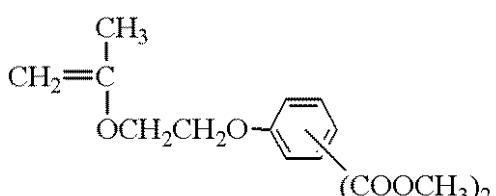
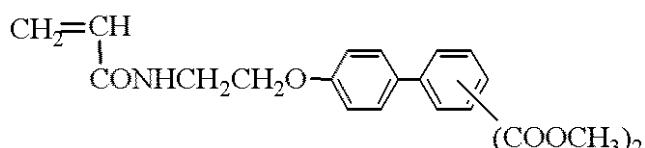
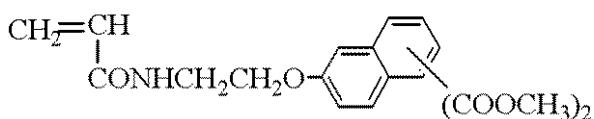
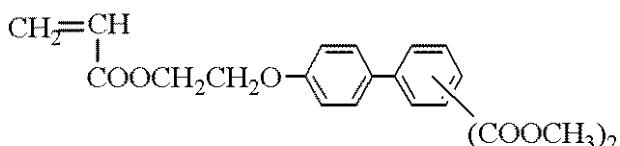
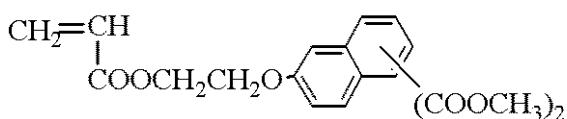
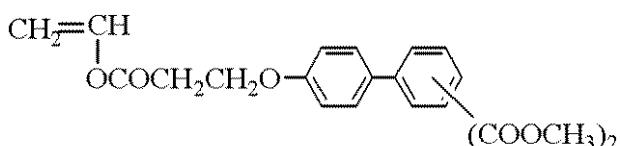
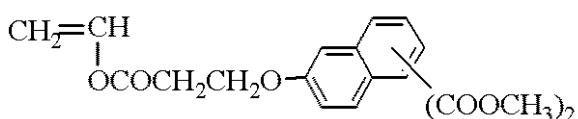
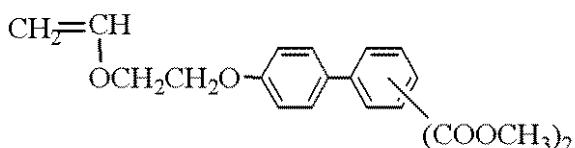
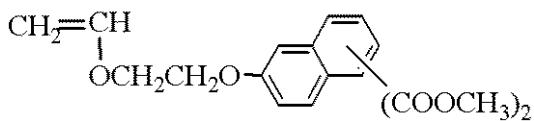
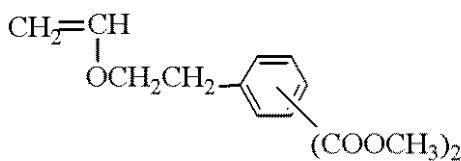
【0026】

【化 8】



【 0 0 2 7 】

【化9】



【0028】

更に好ましくは、上記の化合物のベンゼン環における3位と5位のプロトンが、カルボン酸またはカルボン酸エステルに置換されていることが好ましい。

【0029】

10

20

30

40

50

一般式(1)で表される化合物の合成方法の例としては、代表的には下記の反応式(1)に示す様なエーテル化法によるものが挙げられる。

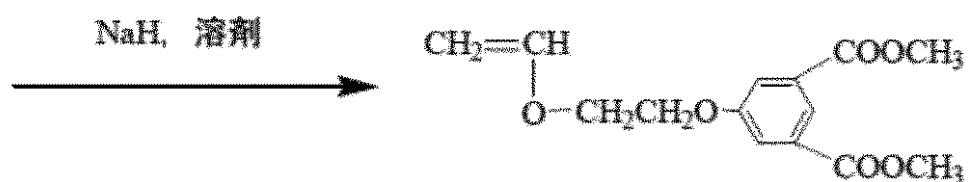
【0030】

【化10】

反応式(1)



10



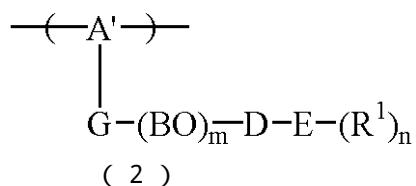
【0031】

また、本発明は、下記一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物である。

20

【0032】

【化11】



(2)

(式中、A'は置換されても良いポリアルケニル基を表す。Gは-O-、-OCO-、-COO-、-CONR⁵から選ばれる構造のうちのいずれかを表す。R⁵は水素原子、または炭素原子数1から3までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキル基を表す。Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのBは異なっていても良い。Dは単結合または炭素原子数1から10までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。Eは置換されても良い芳香族環、または置換されても良い縮環、または置換されても良い芳香族環が単結合で3つまで結合した構造のいずれかを表す。R¹は-COOH、-COOR⁴、-COO-Mを表す。R⁴は炭素原子数1から5までの直鎖状、または分岐状の置換されても良いアルキレン基、または置換されても良い芳香族環を表す。Mは1価または多価の金属カチオンを表す。また、nは正の複数であり、式中のR¹基はEの芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環においてR¹に置換されていない水素原子は置換されても良い。)

30

一般式(2)中、A'は置換されても良いポリアルケニル基を表す。ポリアルケニル基はビニル基が重合したもので、該ビニル基は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状のアルキレン基、またはハロゲン原子で置換されても良い。

40

【0033】

Gは-O-、-OCO-、-COO-、-CONR⁵から選ばれる構造のうちのいずれかを表す。R⁵は水素原子、または炭素原子数1から3までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキル基を表す。該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などがあげられる。

【0034】

50

B は炭素原子数 1 から 15 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。

【0035】

m は 0 から 30 まで、好ましくは 1 から 10 までの整数を表す。m が複数のときはそれぞれの B は異なっていても良い。

【0036】

D は単結合または炭素原子数 1 から 10 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。アルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が例として挙げられる。

10

【0037】

E は置換されていても良い芳香族環、または置換されていても良い縮環、または置換されていても良い芳香族環が単結合で 3 つまで結合した構造のいずれかを表す。芳香環構造としては、例えば、フェニル、ピリジレン、ピリミジル、ナフチル、アントラニル、フェナントラニル、チオフェニル、フラニル等が挙げられる。

【0038】

R¹ は -COOH、-COOR⁴、-COO⁻M のいずれかを表す。R⁴ は炭素原子数 1 から 5 までの直鎖状、または分岐状の置換されていても良いアルキレン基、または置換されていても良い芳香族環を表す。芳香族環構造としては例えばフェニル基、ピリジル基、ビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。M は 1 値または多価の金属カチオンを表す。M の具体例としては、例えば一価の金属カチオンとしてはナトリウム、カリウム、リチウム等が、多価の金属カチオンとしてはマグネシウム、カルシウム、ニッケル、鉄等が挙げられる。M が多価の金属カチオンの場合には、M はアニオンの COO⁻ の 2 個以上と対イオンを形成している。

20

【0039】

n は正の複数であり、式中の R¹ 基は E の芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環において R¹ に置換されていない水素原子は置換されていても良い。置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

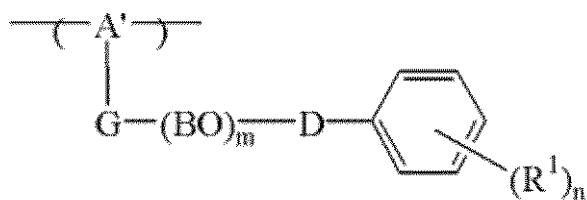
【0040】

一般式 (2) で表される繰り返し単位構造の好ましい構造として、以下の一般式 (6) で表される化合物が挙げられる。

30

【0041】

【化 12】



40

(6)

(式中、A' は置換されていても良いアルケニル基を表す。G は -O-、OCO⁻、COO⁻、CONR⁵ から選ばれる構造のうちのいずれかを表す。R⁵ は水素原子、または炭素原子数 1 から 3 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキル基を表す。B は炭素原子数 1 から 15 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。また、m は 0 から 30 までの整数を表す。m が複数の場合、それぞれの B は異なっていても良い。D は単結合または炭素原子数 1 から 10 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。R¹ は -COOH、-COOR⁴、-COO⁻M を表す。R⁴ は炭素原子数 1 から 5 までの直鎖状、または分岐状の置換されていても良いアルキレン基、または置換されていても良い芳香族環を表す。M は 1 値または多価の金属カチオンを表す。M の具体例としては、例えば一価の金属カチオンとしてはナトリウム、カリウム、リチウム等が、多価の金属カチオンとしてはマグネシウム、カルシウム、ニッケル、鉄等が挙げられる。M が多価の金属カチオンの場合には、M はアニオンの COO⁻ の 2 個以上と対イオンを形成している。)

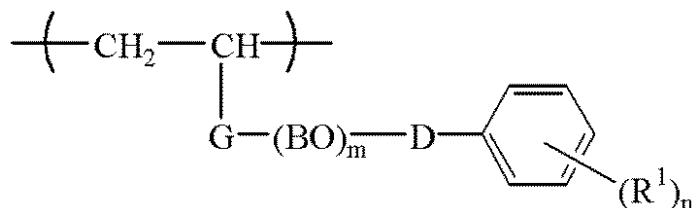
50

は多価の金属力チオンを表す。また、nは正の複数であり、式中の芳香族環において、R¹に置換されていない水素原子は置換されていても良い。)

また、一般式(2)で表される繰り返し単位構造は、より好ましくは以下の一般式(7)で表される構造が挙げられる。

【0042】

【化13】



10

(7)

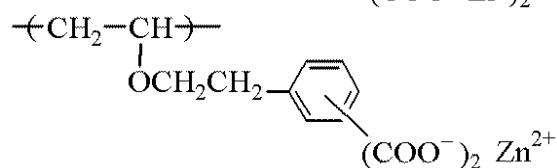
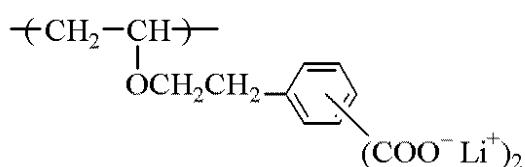
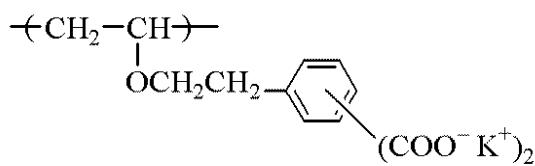
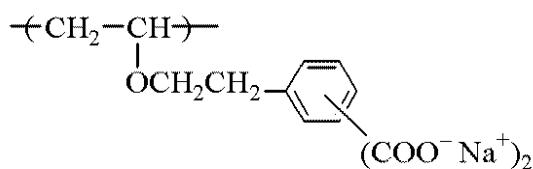
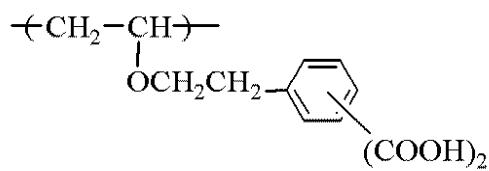
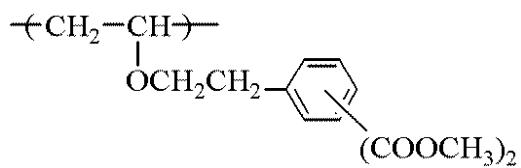
(式中、Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのBは異なっていても良い。Dは単結合または炭素原子数1から10までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。R¹は-COOH、-COOR⁴、-COO⁻Mで表されるいずれかの構造を表す。R⁴は炭素原子数1から5までの直鎖状、または分岐状の置換されていても良いアルキレン基、または置換されていても良い芳香族環を表す。Mは1価または多価の金属力チオンを表す。また、nは正の複数であり、式中のR¹基は芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環においてR¹に置換されていない水素原子は置換されていても良い。)

一般式(2)で表される繰り返し単位構造の具体例としては以下に示す構造が挙げられる。

【0043】

20

【化14】



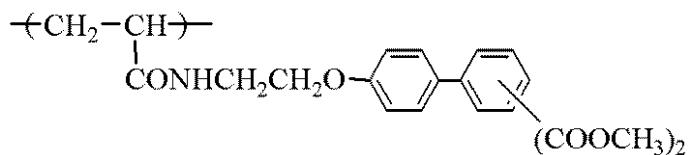
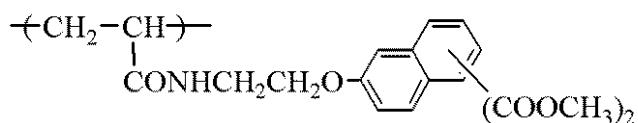
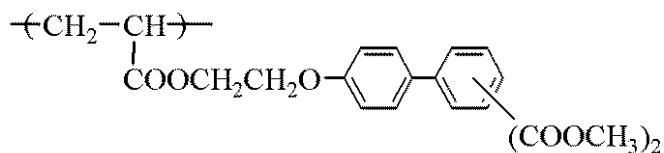
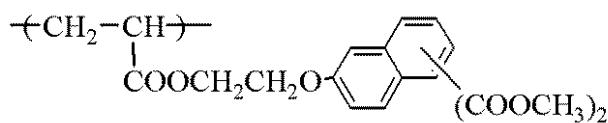
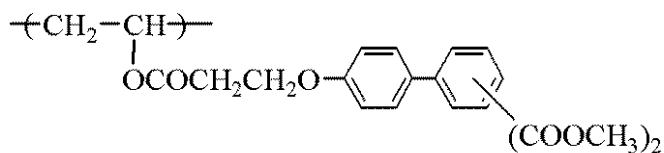
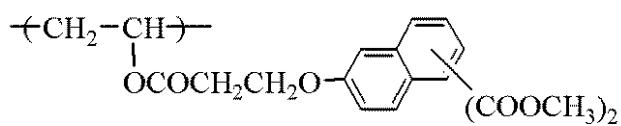
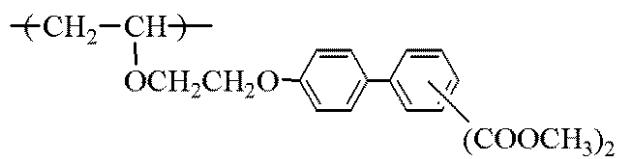
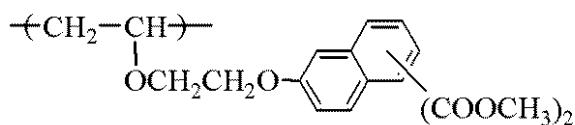
【0044】

10

20

30

【化15】



【0045】

より好ましい例として、以下の具体例を挙げる。

【0046】

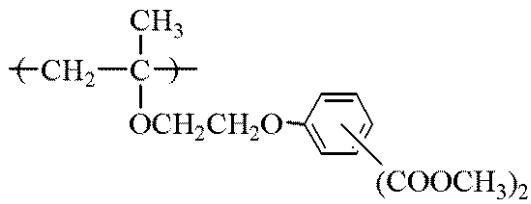
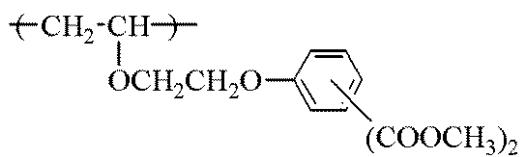
10

20

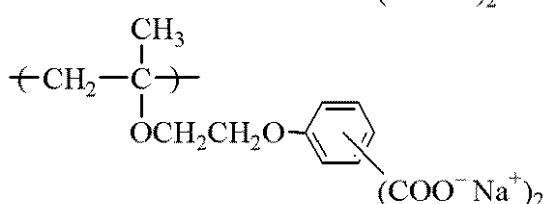
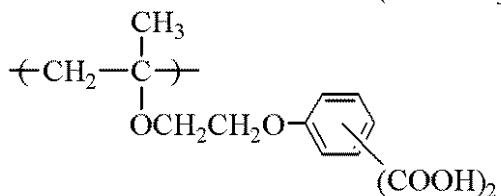
30

40

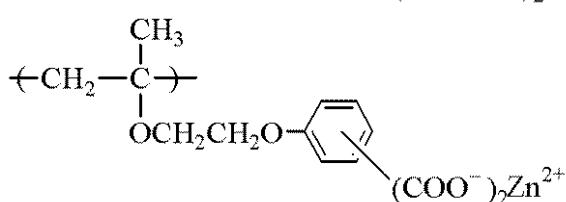
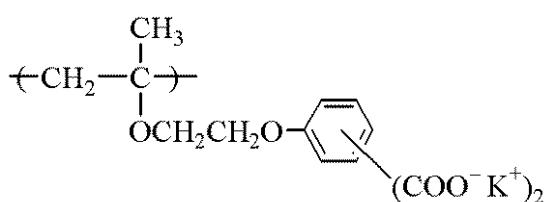
【化16】



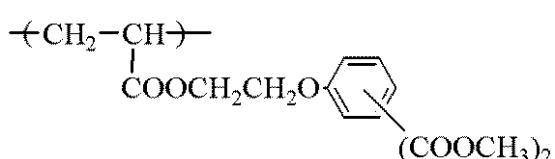
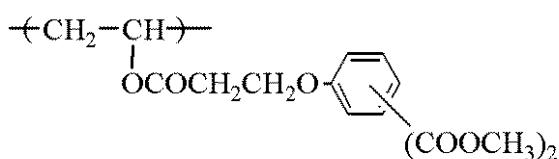
10



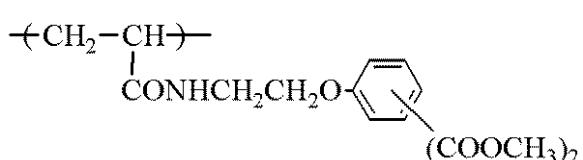
20



30



40



【0047】

更に好ましくは、上記の高分子化合物のベンゼン環における3位と5位のプロトンが、
-COOH、-COOR、-COO⁻Mのいずれかで置換されていることが好ましい。

【0048】

また、本発明のブロックポリマーは、ポリマー中に含まれる少なくとも一つのブロック

50

セグメントのガラス転移点 (T_g) が 30 以下であることが好ましい。

【0049】

前記ブロックセグメントのガラス転移点はより好ましくは 20 以下であり、さらに好ましくは 10 以下である。

【0050】

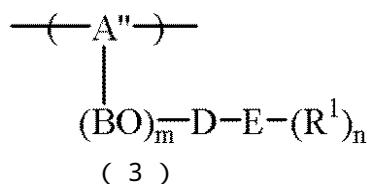
ガラス転移点が低いことで、後述するポリマー含有組成物を媒体へ付与した際にポリマーの流動性が高くなり、含有する機能性物質をポリマーが被覆しやすくなる。このため、機能性物質の耐候性などが高まる効果がある。

【0051】

さらに、一般式 (2) で表される繰り返し単位構造はポリアルケニルエーテル型である 10 ことが好ましく、具体的には下記一般式 (3) で表される繰り返し単位構造であることが好ましい。

【0052】

【化17】



(式中、 A'' は置換されても良いポリアルケニルエーテル基を表す。 B は炭素原子数 20 1 から 15 までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。また、 m は 0 から 30 までの整数を表す。 m が複数の場合、それぞれの B は異なっていても良い。 D は単結合または炭素原子数 1 から 10 までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。 E は置換されても良い芳香族環、または置換されても良い縮環、または置換されても良い芳香族環が単結合で 3 つまで結合した構造のいずれかを表す。 R^1 は $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}^4$ 、 $-\text{COO}^-\text{M}$ を表す。 R^4 は炭素原子数 1 から 5 までの直鎖状、または分岐状の置換されても良いアルキレン基、または置換されても良い芳香族環を表す。 M は 1 倍または多価の金属カチオンを表す。また、 n は正の複数であり、式中の R^1 基は E の芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環において R^1 に置換されていない水素原子は置換されても良い。)

本発明は、高分子化合物の繰り返し単位中に一般式 (2) で表されるような、芳香族ポリカルボン酸誘導体からなる置換基を含む繰り返し単位を含有することが特徴である。複数のカルボン酸ユニットが存在することでイオン密度が大きくなり、アルケニルエーテル繰り返し単位構造を有する高分子化合物として粘性が低く、分散性の良い機能性高分子材料を提供できる点で極めて有用である。

【0053】

ポリアルケニルエーテル構造の含有率は好ましくは 50 mol % 以上であり、さらに好ましくは主鎖がポリアルケニルエーテル構造からなる繰り返し単位構造である。ポリアルケニルエーテル構造の含有率が 50 mol % より少ないと定着性が十分でない場合がある。ポリアルケニルエーテル構造を主鎖に持つ高分子化合物は一般にガラス転移点 T_g が低く、分子運動性がフレキシブルとなる。分散安定性向上、包接性（内包性）向上のために 40 はブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質の表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましく、更には後に詳述するように被記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。好ましくは、ブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 T_g は、 30 以下であり、より好ましくは 20 以下であり、更に好ましくは 10 以下である。

【0054】

更に、本発明の高分子化合物は、少なくとも 2 つ以上のブロックセグメントを有し、少なくとも 1 つのブロックセグメント中に一般式 (2) で表される繰り返し単位構造を含有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0055】

本発明のブロックポリマー化合物の好ましい一形態は、両親媒性のブロックポリマー化合物である。両親媒性とは親媒性と疎媒性の性質を持つことを表しており、両親媒性ブロックポリマー化合物とは親媒性と疎媒性のブロックセグメントをそれぞれ少なくとも一つ以上有するポリマー化合物である。前記の親媒性とは、後述するポリマー含有組成物などで用いられる主たる溶媒に対して親和性が大きいという性質を表しており、疎媒性とは溶媒に対して親和性が小さい性質である。前記溶媒が水であり、本発明のブロックポリマー化合物中に親水性と疎水性のブロックセグメントをそれぞれ少なくとも一つ以上有することが好ましい。

【0056】

本発明のブロックポリマー化合物中の少なくとも一つのブロックセグメントが疎水性で、少なくとも一つのブロックセグメントが親水性であることで両親媒性が発現する。なお、親水性とは水に対する親和性が大きく水に溶解しやすい性質であり、疎水性とは水に対して親和性が小さく水に溶解しにくい性質である。例えば、親水性ブロックとしては、一般式(2)などで表されるようなカルボン酸、カルボン酸塩などの親水性ユニットを持つ繰り返し単位構造を含有するブロックセグメントが挙げられる。具体的な例でいえば、前記一般式(2)における繰り返し単位構造において、R¹が-COOH、-COO⁻Mで表される構造や、親水性オキシエチレンユニットを多く含む構造、さらにヒドロキシリ基などを有する構造などが挙げられるが、本発明のブロックポリマー化合物における親水性ブロックはこれらに限定されない。

10

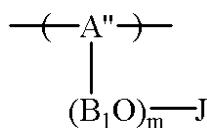
【0057】

また、疎水性ブロックとしては、例えばイソブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などの疎水性ユニットを持つ繰り返し単位構造を含有するブロックセグメントが挙げられる。具体的な例でいえば、スチレンやt-ブチルメタクリレートなどの疎水性モノマーを繰り返し単位として有するブロックセグメントであるが、好ましくはポリアルケニルエーテル構造からなる繰り返し単位構造を有するブロックセグメントである。具体的には前記一般式(2)における繰り返し単位構造において、R¹が-COOR⁴である繰り返し単位構造や、下記一般式(8)で表されるような繰り返し単位構造が挙げられるが、本発明のブロックポリマー化合物における疎水性ブロックはこれらに限定されない。

20

【0058】

【化18】



(8)

(式中、A''は置換されても良いアルケニルエーテル基を表す。B₁は炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのB₁は異なっていても良い。Jは炭素原子数3から15までの置換されても良い直鎖状、または分岐状のアルキル基、または置換されても良い芳香族環、置換されても良い縮環、置換されても良い芳香族環が単結合で3つまで結合した構造のいずれかを表す。)

30

一般式(8)中、A''は置換されても良いポリアルケニルエーテル基を表す。ポリアルケニルエーテル基を構成するアルキレン基は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状のアルキレン基、またはハロゲン原子で置換されても良い。

40

【0059】

B₁は炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。

50

【0060】

mは0から30まで、好ましくは1から10までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのBは異なっていても良い。

【0061】

Jは炭素原子数3から15までの置換されていても良い直鎖状、または分岐状のアルキル基、または置換されていても良い芳香族環、置換されていても良い縮環、置換されていても良い芳香族環が単結合で3つまで結合した構造のいずれかを表す。アルキル基としては、例えばプロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。芳香族構造としては例えばフェニル基、ナフチル基、ピリジル基、ビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

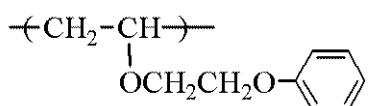
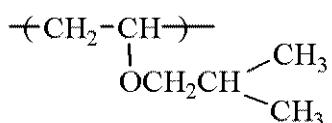
10

【0062】

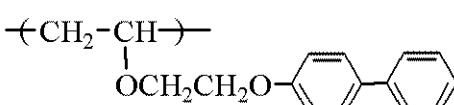
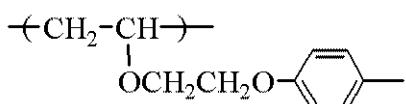
疎水性ブロックとなる繰り返し単位構造の具体例として、例えば

【0063】

【化19】



20



【0064】

などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0065】

また、本発明のブロックポリマー化合物の各ブロックセグメントは、単一のモノマー由来の繰り返し単位からなるものでもよく、複数のモノマー由来の繰り返し単位を有する構造でもよい。複数のモノマー由来の繰り返し単位を有するブロックセグメントの例としては、ランダム共重合体や徐々に組成比が変化する傾斜型共重合体がある。また、本発明のブロックポリマー化合物は、上述のようなブロックポリマーが他のポリマーにグラフト結合したポリマーであっても良い。

【0066】

本発明において、ブロックポリマー化合物中に含有される一般式(2)で表される繰り返し単位構造の含有量は、ブロックポリマー化合物全体に対して0.01~99mol%、好ましくは1~90mol%の範囲が望ましい。0.01mol%未満では分散安定性が悪くなったりする場合があり、99mol%を越えると機能性物質を効果的に内包する構造が形成しにくくなるので好ましくない。

40

【0067】

本発明の高分子化合物の数平均分子量(M_n)は、400以上1000000以下であり、好ましく用いられる範囲としては1000以上1000000以下である。1000000を越えると高分子鎖内、高分子鎖間の絡まり合いが多くなりすぎ、溶剤に分散しにくかったりする。400未満である場合、分子量が小さく高分子としての立体効果が出にくかったりする場合がある。各ブロックセグメントの好ましい重合度はそれぞれ独立して2以上10000以下である。さらに好ましくは2以上5000以下である。さらに

50

好ましくは2以上4000以下である。

【0068】

本発明の高分子化合物の重合は主にカチオン重合で行なわれることが多い。開始剤としては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、過塩素酸等のプロトン酸や、 BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 RAlCl_2 、 $\text{R}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ （Rはアルキルを示す）等のルイス酸とカチオン源の組み合わせ（カチオン源としてはプロトン酸や水、アルコール、ビニルエーテルとカルボン酸の付加体などが挙げられる。）が例として挙げられる。これらの開始剤を重合性化合物（モノマー）と共にさせることにより重合反応が進行し、高分子化合物を合成することができる。

10

【0069】

本発明にさらに好ましく用いられる重合方法について説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法が報告されているが、青島らによるカチオンリビング重合による方法（ポリマーブレタン誌15巻、1986年417頁、特開平11-322942号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジェントポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、他にHI/I₂系、HCl/SnCl₄系等でリビング重合を行うこともできる。

20

【0070】

本発明で好んで用いられるブロックポリマー化合物は、高分子の主鎖に直結する形でなく、何らかの連結基を介してカルボン酸またはカルボン酸エステルまたはカルボン酸塩を持つ繰り返し単位構造を含有するブロックセグメントを有することから、高次構造体や高安定分散体を形成するに好適な相互作用を発揮することが出来る。また、2つ以上のブロックセグメントを有することで2つ以上の機能を発揮することが可能である。このため、2つ以下のブロックセグメントからなる高分子化合物に比べより高次で精緻な構造体を形成することも可能である。また、複数のブロックセグメントに似た性質を保持させることにより、その性質をより安定なものとすることも可能である。

【0071】

本発明の第一の発明は前記式（2）の繰り返し単位構造を有する高分子化合物であることを特徴としており、この繰り返し単位構造中には複数のカルボン酸、またはカルボン酸エステル、またはカルボン酸塩が存在することを特徴としている。例えば、後述するポリマー含有組成物に本発明の好ましい一形態であるブロックポリマーを用いることで、特にカルボン酸塩の状態におけるイオン濃度がモノカルボン酸塩などに比べて高くなり、より分散安定性が高い組成物が得られる。

30

【0072】

また、本発明は3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーの繰り返し単位中に一般式（2）で表されるような、ポリカルボン酸誘導体からなる置換基を含む繰り返し単位を含有することが特徴である。3つ以上のブロックセグメントを有することでより多くの機能分離が可能となり、複数のカルボン酸ユニットが存在することでイオン密度が大きくなり、ビニルエーテル繰り返し単位構造を有する高分子化合物として粘性が低く、分散性の良い機能性高分子材料を提供できる点で極めて有用である。

40

【0073】

異なる3つのブロックセグメントからなるABC型トリブロックポリマーが、Aブロックに疎水性ブロックセグメント、Bブロックに非イオン性親水ブロックセグメント、Cブロックに前記一般式（2）で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物を以下に説明する。

【0074】

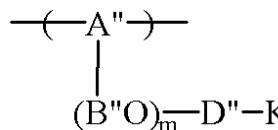
Aブロックに該当する疎水性ブロックセグメントとしては前述の疎水性ブロックの具体例であることが望ましい。また、非イオン性親水ブロックセグメントであるBブロックと

50

しては、例えばヒドロキシル基、ポリオキシエチレン鎖などを置換基または側鎖として有する繰り返し単位構造を含有するブロックセグメントが挙げられる。具体的な例でいえば、ポリビニルアルコールなどのモノマーを繰り返し単位として有するブロックセグメントであるが、好ましくはポリアルケニルエーテル構造からなる繰り返し単位構造を有するブロックセグメントである。具体的には下記一般式(5)で表されるような繰り返し単位構造が挙げられるが、本発明の高分子化合物における非イオン性親水ブロックはこれらに限定されない。

【0075】

【化20】



(5)

(式中、A''は置換されても良いポリアルケニルエーテル基を表す。B''は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのB''は異なっていても良い。D''は単結合または炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。Kは炭素原子数1から3までの置換されても良い直鎖状、または分岐状のアルキル基、またはヒドロキシル基のいずれかを表す。)

一般式(5)中、A''は置換されても良いポリアルケニルエーテル基を表す。ポリアルケニルエーテル基を構成するアルケニル基は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状のアルキル基、またはハロゲン原子で置換されても良い。

【0076】

B''は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。好ましくは炭素原子数1から2までの直鎖状アルキレン基である。該アルキレン基の置換基としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン等が挙げられる。

【0077】

mは0から30まで、好ましくは1から10までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのB''は異なっていても良い。

【0078】

D''は単結合または炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状の置換されても良いアルキレン基を表す。アルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン等が例として挙げられる。

【0079】

Kは炭素原子数1から3までの置換されても良い直鎖状、または分岐状のアルキル基、またはヒドロキシル基のいずれかを表す。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

【0080】

一般式(5)で表される繰り返し単位構造は親水性を示す。従って、上記の構造はユニット単体ではオキシエチレン基やヒドロキシル基のように親水性の場合や、オキシプロピレン基やエチル基、プロピル基のように疎水性の場合が含まれる。この場合は、全体で親水性とならなければならず、例えば、Kがプロピル基の場合 $(B''\text{O})_m$ がある程度長いオキシエチレン基で、Kがヒドロキシル基の場合は $(B''\text{O})_m$ がオキシプロピレン基となる。非イオン性親水ブロックとなる繰り返し単位構造の具体例として、例えば

【0081】

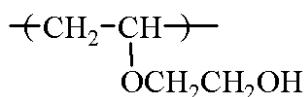
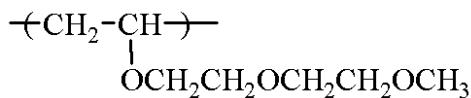
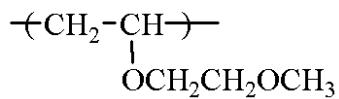
10

20

30

40

【化21】



【0082】

などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0083】

また、Cセグメントの側鎖にジカルボン酸などの複数のカルボン酸基を有するポリカルボン酸、または、ポリカルボン酸メチル、ポリカルボン酸エチル、ポリカルボン酸プロピル等のポリカルボン酸エステル類、または、ポリカルボン酸ナトリウム、ポリカルボン酸カリウム、ポリカルボン酸アンモニウム等のポリカルボン酸塩類等のポリカルボン酸誘導体を有する。ポリカルボン酸はカルボン酸基が複数存在するため、モノカルボン酸と比較するとイオン密度が高くなることが特徴である。本発明の化合物を水などの高誘電率溶媒に分散した場合、イオン反発によるミセルなどのポリマー由来の構造体の安定性が高くなるため非常に有用である。

【0084】

好ましくは、カルボン酸基が芳香族炭素と結合した芳香族ポリカルボン酸誘導体をCセグメントの側鎖に有する。この場合、より好ましい一形態としてはカルボン酸誘導体の官能基数が2であり、さらにこれらがそれぞれメタ位に結合していることが好ましい。

【0085】

次に、異なる3つのブロックセグメントからなるABC型トリブロックポリマーが、Aブロックに親水性または疎水性ブロックセグメント、Bブロックに疎水性ブロックセグメント、Cブロックに前記一般式(2)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物を以下に説明する。

【0086】

本発明のブロックポリマー化合物中には、刺激に応答して、例えば、温度変化、電磁波への暴露、pHの変化、濃度の変化等の刺激により、親水性から疎水性へと、または疎水性から親水性へと、相変化を起こすセグメントを含むことも可能である。本発明のブロックポリマー化合物は、少なくとも3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであって、順に並ぶブロックセグメントAとBとCを有し、Cセグメントの側鎖に、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びポリカルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種を有する、ブロックセグメントを含有することを特徴とするブロックポリマー化合物であって、その一つのブロックセグメントに刺激応答性ブロックセグメントを含有してもよ

10

20

30

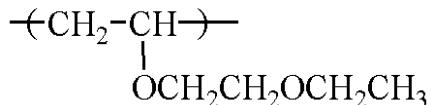
40

50

い。前記刺激は、温度変化、電磁波への暴露、pHの変化、濃度の変化のいずれかであることが好ましく、組み合わせて用いてもよい。刺激応答性を有する、本発明のブロックポリマー化合物の具体的な例として、疎水性または親水性であるAセグメントの繰り返し単位の例として、刺激応答性を有する、

【0087】

【化22】



【0088】

10

疎水性であるBセグメントの繰り返し単位の例として、

【0089】

【化23】



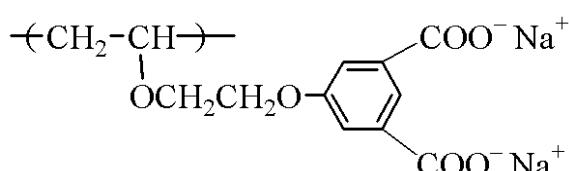
【0090】

側鎖にスルホン酸基を有するCセグメントの繰り返し単位例として、

【0091】

20

【化24】



【0092】

からなる、ABCトリブロックポリマーが挙げられるが、これに限定されない。なお、前記親水性Aセグメントは、温度の刺激に応答性を示すブロックセグメントであり、約20

以上ならば疎水性セグメントとして、それ以下であるならば親水性セグメントとして用いることができる。

30

【0093】

また、本発明のブロックポリマー化合物の各ブロックセグメントは、单一のモノマー由来の繰り返し単位からなるものでもよく、複数のモノマー由来の繰り返し単位を有する構造でもよい。複数のモノマー由来の繰り返し単位を有するブロックセグメントの例としては、ランダム共重合体や徐々に組成比が変化する傾斜型共重合体がある。また、本発明のブロックポリマー化合物は、上述のようなブロックポリマーが他のポリマーにグラフト結合したポリマーであっても良い。また、本発明のブロックポリマー化合物は、3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマー化合物である。ブロック構造の形としては、次のような例が挙げられる。ABCというそれぞれのブロックセグメントが異なるトリブロックポリマー、それらトリブロック構造に他のポリマーユニットが結合したものも本発明には含まれる。例えばABCDという4つの異なるブロックセグメントを持つものや、ABC Aという形のもの、更にはそれ以上の個数のブロックセグメントを持つブロックポリマーも本発明に含有される。本発明のブロックポリマー化合物は少なくとも3つのブロックセグメントを有することを特徴とする。

40

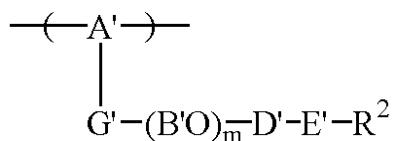
【0094】

また、本発明は、一般式(2)で表されるポリカルボン酸を側鎖に有する繰り返し単位構造と、下記一般式(9)で表されるモノカルボン酸を側鎖に有する繰り返し単位構造を共重合組成物として含有する高分子化合物である。

【0095】

50

【化25】



(9)

一般式(9)中、A'は置換されていても良いポリアルケニル基を表す。該ポリアルケニル基は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状のアルキル基、またはハロゲン原子で置換されていても良い。

【0096】

10

G'は-O-、OCO、COO、CONR⁶から選ばれる構造のうちのいずれかを表す。R⁶は水素原子、または炭素原子数1から3までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキル基を表す。該アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

【0097】

B'は炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。

【0098】

20

mは0から30まで、好ましくは1から10までの整数を表す。mが複数のときはそれぞのB'は異なっていても良い。

【0099】

D'は単結合または炭素原子数1から10までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。アルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が例として挙げられる。

【0100】

30

E'は置換されていても良い芳香族環、または置換されていても良い縮環、または置換されていても良い芳香族環が単結合で3つまで結合した構造、またはメチレン基のいずれかを表す。芳香環構造としては、例えば、フェニル、ピリジレン、ピリミジル、ナフチル、アントラニル、フェナントラニル、チオフェニル、フラニル等が挙げられる。

【0101】

R²は-COOH、-COOR³、-COO⁻Mのいずれかを表す。R³は炭素原子数1から5までの直鎖状、または分岐状の置換されていても良いアルキル基、または置換されていても良い芳香族環を表す。芳香族環構造としては例えばフェニル基、ピリジル基、ビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。Mは1価または多価の金属カチオンを表す。Mの具体例としては、例えば一価の金属カチオンとしてはナトリウム、カリウム、リチウム等が、多価の金属カチオンとしてはマグネシウム、カルシウム、ニッケル、鉄等が挙げられる。Mが多価の金属カチオンの場合には、MはアニオンCOO⁻の2個以上と対イオンを形成している。

【0102】

40

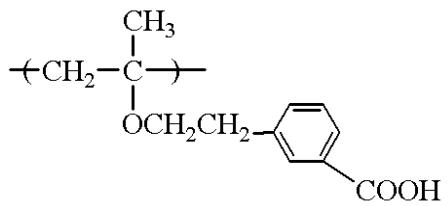
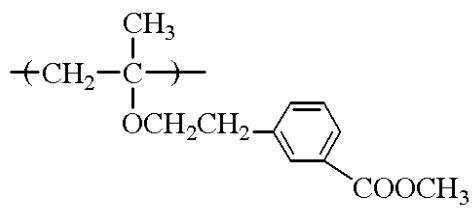
また、該芳香族環またはメチレン基のいずれかにおいてR²に置換されていない水素原子は置換されていても良い。置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0103】

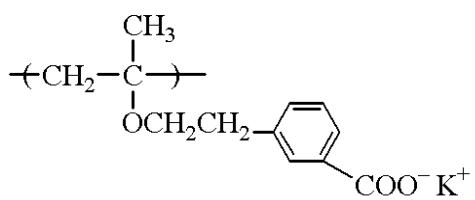
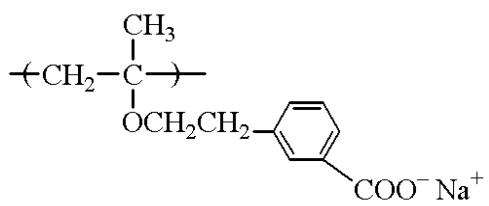
一般式(9)で表される繰り返し単位構造の具体例としては以下に示す構造が挙げられる。

【0104】

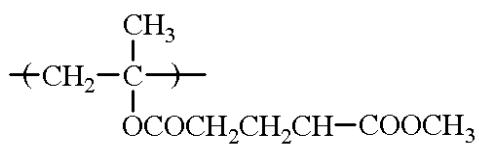
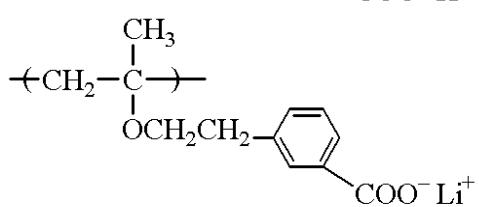
【化26】



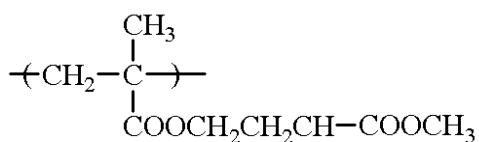
10



20



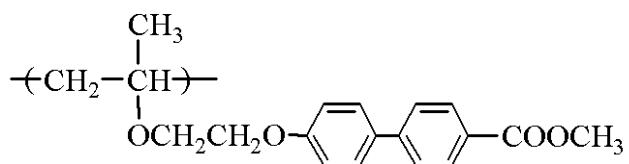
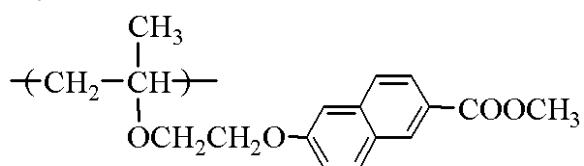
30



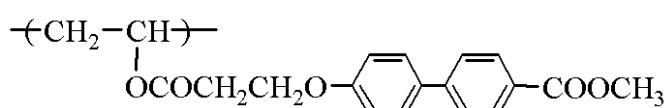
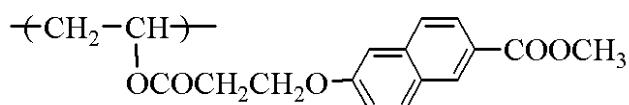
40

【0105】

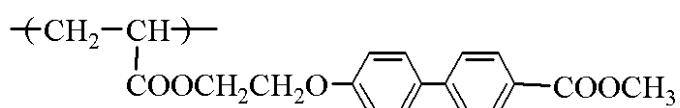
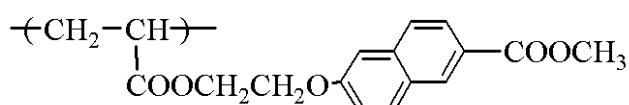
【化27】



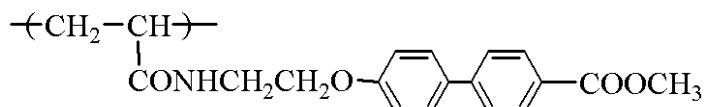
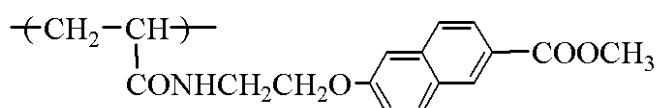
10



20



30



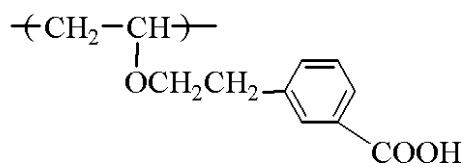
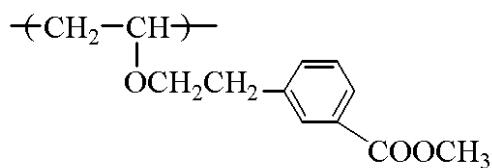
【0106】

40

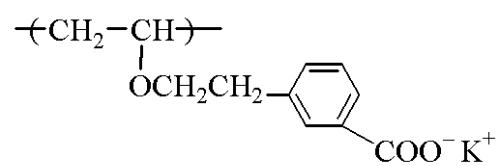
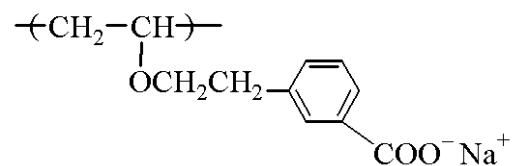
上記の繰り返し単位構造において、より好ましい例として下記の具体例が挙げられる。

【0107】

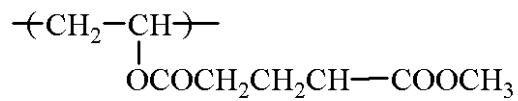
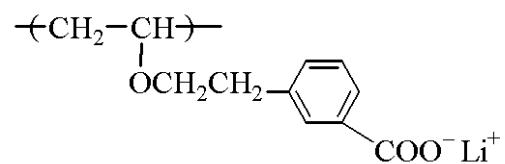
【化28】



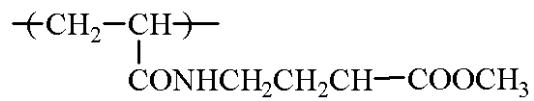
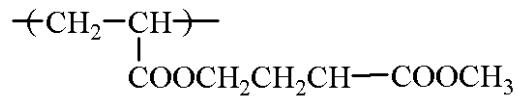
10



20

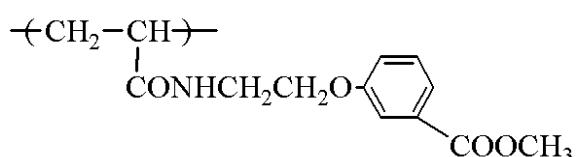
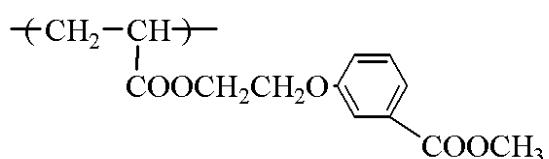
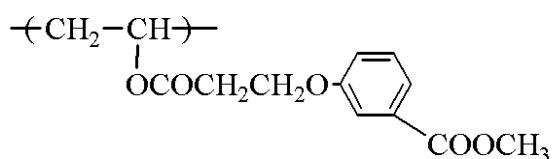
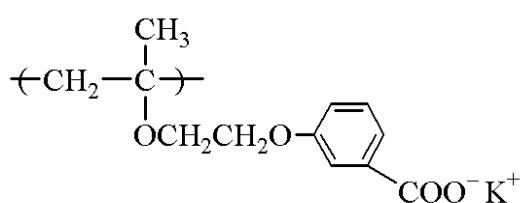
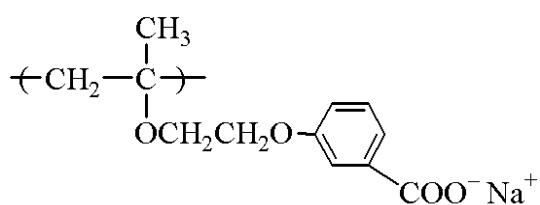
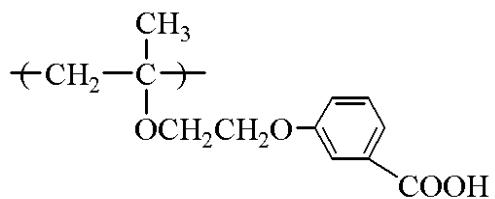
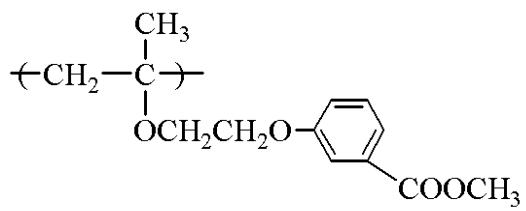


30



【0108】

【化29】



【0109】

これらの繰り返し単位構造において、さらに好ましくは下記の具体例が挙げられる。

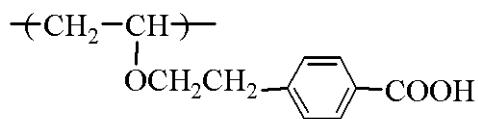
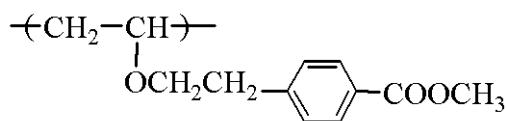
【0110】

10

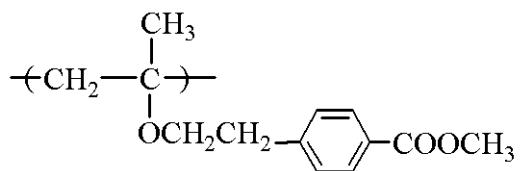
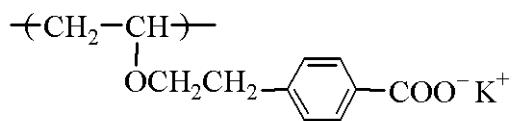
20

30

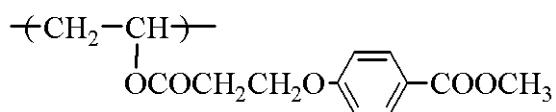
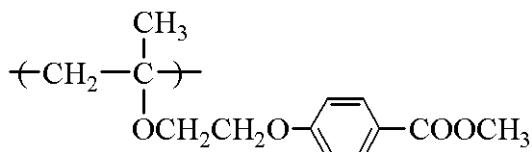
【化30】



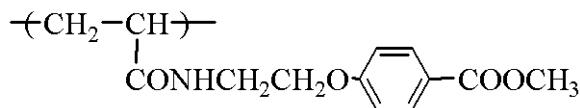
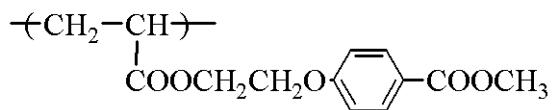
10



20



30



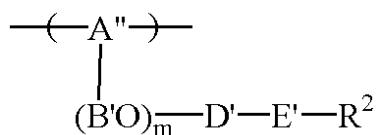
【0111】

一般式(9)は、更に下記一般式(10)で表される。

40

【0112】

【化31】



(10)

一般式(10)中、A''は置換されていても良いポリアルケニルエーテル基を表す。該ポリアルケニルエーテル基は炭素原子数1から5までの直鎖状または分岐状のアルキル基、またはハロゲン原子で置換されていても良い。

50

【0113】

B' は炭素原子数 1 から 15 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。該アルキレン基の置換基としては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられる。

【0114】

m は 0 から 30 まで、好ましくは 1 から 10 までの整数を表す。m が複数のときはそれぞれの B' は異なっていても良い。

【0115】

D' は単結合または炭素原子数 1 から 10 までの直鎖状または分岐状の置換されていても良いアルキレン基を表す。アルキレン基としてはメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等が例として挙げられる。

10

【0116】

E' は置換されていても良い芳香族環、または置換されていても良い縮環、または置換されていても良い芳香族環が単結合で 3 つまで結合した構造、またはメチレン基のいずれかを表す。芳香環構造としては、例えば、フェニル、ピリジレン、ピリミジル、ナフチル、アントラニル、フェナントラニル、チオフェニル、フラニル等が挙げられる。

【0117】

R² は -COOH、-COOR³、-COO⁻M のいずれかを表す。R³ は炭素原子数 1 から 5 までの直鎖状、または分岐状の置換されていても良いアルキル基、または置換されていても良い芳香族環を表す。芳香族環構造としては例えばフェニル基、ピリジル基、ビフェニル基等が挙げられる。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。M は 1 値または多価の金属カチオンを表す。M の具体例としては、例えば一価の金属カチオンとしてはナトリウム、カリウム、リチウム等が、多価の金属カチオンとしてはマグネシウム、カルシウム、ニッケル、鉄等が挙げられる。M が多価の金属カチオンの場合には、M はアニオン COO⁻ の 2 個以上と対イオンを形成している。

20

【0118】

また、該芳香族環またはメチレン基のいずれかにおいて R² に置換されていない水素原子は置換されていても良い。置換基としては例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0119】

30

本発明は高分子化合物の繰り返し単位中に一般式 (2) で表されるポリカルボン酸基を側鎖として有する繰り返し単位構造、および一般式 (9) で表されるモノカルボン酸基を側鎖として有する繰り返し単位構造を共重合組成物として含有することが特徴である。共重合組成物としては二種類の繰り返し単位構造がランダムに並ぶランダム共重合型でも良いし、交互に並ぶ交互共重合型でも良いし、あるいは二種類の繰り返し単位構造の組成比が徐々に変化する傾斜型共重合型や、プロック共重合型に近い共重合組成でも構わない。このようにモノカルボン酸とポリカルボン酸の共重合組成を含むことでカルボン酸アニオンによるイオン密度を制御することが可能となる。

【0120】

また、モノカルボン酸含有ポリマーと比べて、ポリカルボン酸含有ポリマーはイオン濃度が高く、機能物質を分散させた場合にその分散安定性が高く、特に後述するインク組成物の場合は吐出安定性が高い。一方、ポリカルボン酸含有ポリマーはイオン密度の増加に伴い、カルボン酸の解離が抑制されるためにモノカルボン酸含有ポリマーを含むポリマー含有組成物において、低 pH において比較した場合、粘性が高くなる場合がある。従って、これらを共重合することでビニルエーテル繰り返し単位構造を有する高分子化合物として、ポリマー含有組成物の分散安定性、または様々な pH 領域における粘性を制御することが可能となり、特にインクジェットインクとして使用するインク組成物においてはその分散安定性や吐出性能、さらにインクの粘度を制御することが可能となる点において非常に有用である。

40

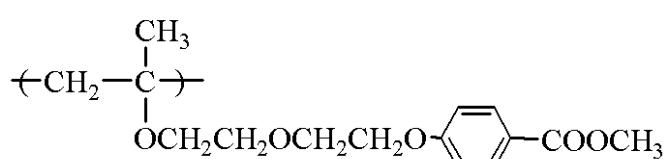
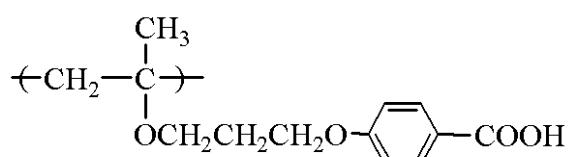
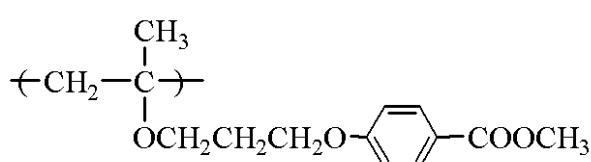
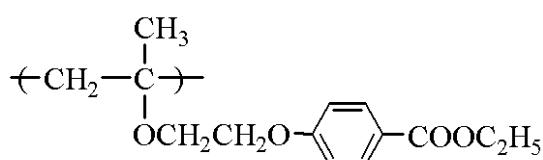
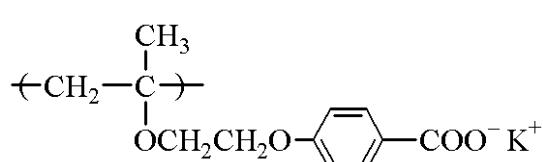
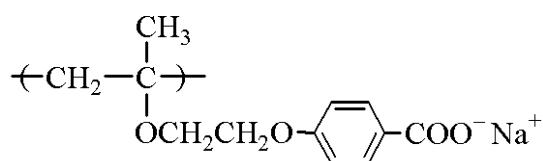
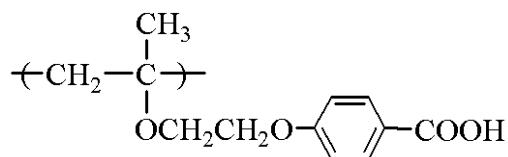
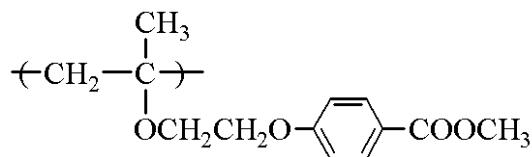
【0121】

50

一般式(10)で表される繰り返し単位構造の具体例としてより好ましくは以下に示す構造が挙げられる。

【0122】

【化32】



【0123】

上記の繰り返し単位構造において、より好ましい例として下記の繰り返し単位構造の具体例が挙げられる。

10

20

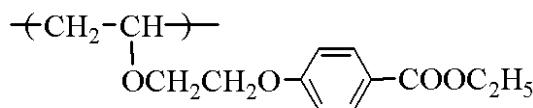
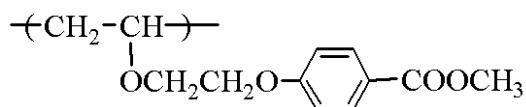
30

40

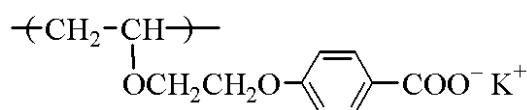
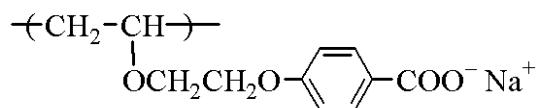
50

【 0 1 2 4 】

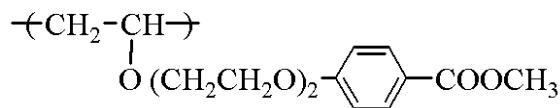
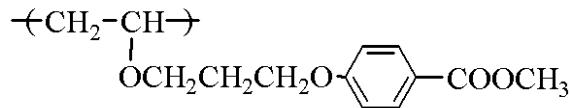
【 化 3 3 】



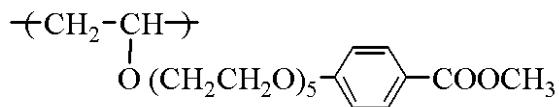
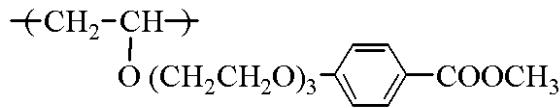
10



20



30



40



【 0 1 2 5 】

また、本発明の高分子化合物は、複数のモノマー由来の繰り返し単位を含んでいる。複数のモノマー由来の繰り返し単位を有する共重合セグメントの例としては、ランダム共重合体や交互共重合、ブロック共重合、徐々に組成比が変化する傾斜型共重合体がある。また、本発明の高分子化合物は、上述のような共重合ポリマーが他のポリマーにグラフト結合したポリマーであっても良い。

【 0 1 2 6 】

また、本発明は、上記本発明の高分子化合物を含有する組成物である。

【 0 1 2 7 】

本発明の組成物は、好ましくは上記の高分子化合物と色材や有用な所定の機能を奏する

50

機能性物質を含有し、該高分子化合物は色材や機能性物質等を良好に分散するのに好適に用いることができる。機能性物質としては、顔料や染料等の色材、金属、除草剤、殺虫剤、または生体材料、例えば薬等を用いることもできる。また、本発明の上記高分子化合物は良好な水溶性高分子化合物として使用することができ、接着剤や粘着剤等としても使用することができるため、機能性物質の存在が無くても良い。

【0128】

本発明の組成中に用いられる機能性物質は、本発明の組成物の重量に対して、0.1～50質量%が好ましい。また、溶解性の物質であってもよく、染料や分子性触媒等も用いることができる。

【0129】

また、本発明の組成中に含有される前記高分子化合物は、本発明の組成物の重量に対して、0.5～98質量%が好ましい。

【0130】

さらに、本発明の組成物の例として、溶媒または分散媒、色材および前記高分子化合物を含有する記録材料が挙げられる。

【0131】

記録材料としては、具体的には、バインダー樹脂等の分散媒、色材および前記高分子化合物を含有するトナー組成物が挙げられる。

【0132】

また、溶媒、色材および前記高分子化合物を含有するインク組成物が挙げられる。

【0133】

以下、本発明の好ましい一形態であるインク組成物について説明する。

【0134】

本発明のインク組成物に含有される前記高分子化合物の含有量は、0.1質量%以上90質量%以下の範囲で用いられる。好ましくは1質量%以上80質量%以下である。インクジェットプリンタ用としては、好ましくは1質量%以上30質量%以下で用いられる。

【0135】

次に、本発明のインク組成物に含有される高分子化合物以外の他の成分について詳しく説明する。他の成分には、有機溶剤、水、水性溶媒、色材、添加剤等が含まれる。

【0136】

〔有機溶剤〕

炭化水素系溶剤、芳香族系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アミド系溶剤等が挙げられる。

【0137】

〔水〕

本発明に含まれる水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水、純水、超純水が好ましい。

【0138】

〔水性溶媒〕

水性溶剤としては、例えば、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、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を用いることができる。また、水性分散物の記録媒体上で乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

【0139】

本発明のインク組成物において、上記、有機溶剤、水および水性溶媒の含有量は、イン

10

20

30

40

50

ク組成物の全重量に対して、20～95質量%の範囲で用いるのが好ましい。さらに好ましくは30～90質量%の範囲である。

【0140】

〔色材〕

本発明のインク組成物には、顔料および染料等の色材が含有され、好ましくは顔料が用いられる。

【0141】

以下にインク組成物に使用する顔料および染料の具体例を示す。

【0142】

顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましくは黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料を用いることができる。なお、上記に記した以外の色顔料や、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。また、本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。

【0143】

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示する。

【0144】

黒色の顔料としては、Raven 1060（商品名、コロンビアン・カーボン社製）、MOGUL-L（商品名、キャボット社製）、Color Black FW1（商品名、デグッサ社製）、MA100（商品名、三菱化学社製）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0145】

シアン色の顔料としては、C.I.Pigment Blue-15:3、C.I.Pigment Blue-15:4、C.I.Pigment Blue-16等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0146】

マゼンタ色の顔料としては、C.I.Pigment Red-122、C.I.Pigment Red-123、C.I.Pigment Red-146等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0147】

イエローの顔料としては、C.I.Pigment Yellow-74、C.I.Pigment Yellow-128、C.I.Pigment Yellow-129等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0148】

また、本発明のインク組成物では、水に自己分散可能な顔料も使用できる。水分散可能な顔料としては、顔料表面にポリマーを吸着させた立体障害効果を利用したものと、静電気的反発力を利用したものとがあり、市販品としては、CAB-0-JET200、CAB-0-JET300（以上商品名、キャボット社製）、Microjet Black CW-1（商品名、オリエント化学社製）等が挙げられる。

【0149】

本発明のインク組成物に用いられる顔料は、インク組成物の重量に対して、0.1～50質量%が好ましい。顔料の量が、0.1質量%以上であれば、好ましい画像濃度が得られ、50質量%以下であれば、顔料が好ましい分散性を示す。さらに好ましい範囲としては0.5～30質量%の範囲である。

【0150】

また、本発明のインク組成物では染料も使用することができる。以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、または油溶性染料、又は分散染料の不溶性色素を用いることができる。

【0151】

例えば、水溶性染料としては、C.I.ダイレクトブラック，-17，-62，-154；C.I.ダイレクトイエロー，-12，-87，-142；C.I.ダイレクトレッ

10

20

30

40

50

ド, - 1, - 62, - 243; C. I. ダイレクトブルー, - 6, - 78, - 199; C. I. ダイレクトオレンジ, - 34, - 60; C. I. ダイレクトバイオレット, - 47, - 48; C. I. ダイレクトブラウン, - 109; C. I. ダイレクトグリーン, - 59等の直接染料、C. I. アシッドブラック, - 2, - 52, - 208; C. I. アシッドイエロー, - 11, - 29, - 71; C. I. アシッドレッド, - 1, - 52, - 317; C. I. アシッドブルー, - 9, - 93, - 254; C. I. アシッドオレンジ, - 7, - 19; C. I. アシッドバイオレット, - 49等の酸性染料、C. I. リアクティブブラック, - 1, - 23, - 39; C. I. リアクティブイエロー, - 2, - 77, - 163; C. I. リアクティブレッド, - 3, - 111, - 221; C. I. リアクティブブルー, - 2, - 101, - 217; C. I. リアクティブオレンジ, - 5, - 74, - 99; C. I. リアクティブバイオレット, - 1, - 24, - 38; C. I. リアクティブグリーン, - 5, - 15, - 23; C. I. リアクティブブラウン, - 2, - 18, - 33等の反応染料、C. I. ベーシックブラック, - 2; C. I. ベーシックレッド, - 1, - 12, - 27; C. I. ベーシックブルー, - 1, - 24, - 27; C. I. ベーシックバイオレット, - 7, - 14, - 27; C. I. フードブラック, - 1, - 2等が挙げられる。
10

【0152】

また、油溶性染料として、以下に、各色の市販品を例示する。

【0153】

黒色の油溶性染料としては、C. I. Solvent Black-3, - 22:1, - 50等が挙げられるが、これらに限定されない。
20

【0154】

イエローの油溶性染料としては、C. I. Solvent Yellow-1, - 25:1, - 172等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0155】

オレンジの油溶性染料としては、C. I. Solvent Orange-1, - 40:1, - 99等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0156】

レッドの油溶性染料としては、C. I. Solvent Red-1, - 111, - 229等が挙げられるが、これらに限定されない。
30

【0157】

バイオレットの油溶性染料としては、C. I. Solvent Violet-2, - 11, - 47等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0158】

ブルーの油溶性染料としては、C. I. Solvent Blue-2, - 43, - 134等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0159】

グリーンの油溶性染料としては、C. I. Solvent Green-1, - 20, - 33等が挙げられるが、これらに限定されない。
40

【0160】

ブラウンの油溶性染料としては、C. I. Solvent Brown-1, - 12, - 58等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0161】

なお、これら上記の色材の例は、本発明のインク組成物に対して好ましいものであるが、本発明のインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。本発明のインク組成物に用いられる染料は、インクの重量に対して、0.1~50質量%が好ましい。

【0162】

[添加剤]

本発明の組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、助剤等を添加することができる。
50

添加剤の一つとして、顔料を溶媒中で安定に分散させる分散安定剤がある。本発明の組成物は、ポリビニルエーテル構造を含むポリマーにより、顔料のような粒状固体を分散させる機能を有しているが、分散が不十分である場合には、他の分散安定剤を添加してもよい。

【0163】

他の分散安定剤として、親水性疎水性両部を持つ樹脂あるいは界面活性剤を使用することが可能である。親水性疎水性両部を持つ樹脂としては、例えば、親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合体が挙げられる。

【0164】

親水性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、または前記カルボン酸モノエステル類、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、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等、疎水性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類等が挙げられる。共重合体は、ランダム、ブロック、およびグラフト共重合体等の様々な構成のものが使用できる。もちろん、親水性、疎水性モノマーとも、前記に示したものに限定されない。

【0165】

界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性、カチオン性、両イオン性活性剤を用いることができる。アニオン性活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル等が挙げられる。非イオン性活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。カチオン性活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等が挙げられる。両イオン性活性剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等が挙げられる。なお、界面活性剤についても同様、前記に限定されるものではない。

【0166】

さらに、本発明の組成物には、必要に応じて水性溶剤を添加することができる。特にインクジェット用インクに用いる場合、水性溶剤は、インクのノズル部分での乾燥、インクの固化を防止するために用いられ、単独または混合して用いることができる。水性溶剤は、上述のものがそのまま当てはまる。その含有量としては、インクの場合、インクの全重量の0.1~60質量%、好ましくは1~40質量%の範囲である。

【0167】

その他の添加剤としては、例えばインクとしての用途の場合、インクの安定化と記録装置中のインクの配管との安定性を得るためにpH調整剤、記録媒体へのインクの浸透を早め、見掛けの乾燥を早くする浸透剤、インク内での黒の発生を防止する防黒剤、インク中の金属イオンを封鎖し、ノズル部での金属の析出やインク中で不溶解性物の析出等を防止するキレート化剤、記録液の循環、移動、あるいは記録液製造時の泡の発生を防止する消泡剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤等も添加することができる。

【0168】

本発明のインク組成物を調製するには、上記構成成分を混合し、均一に溶解又は分散することにより調製することができる。たとえば、構成成分の複数を混合し、サンドミルやボールミル、ホモジナイザー、ナノマーザー等により破碎、分散しインク母液を作成し、これに溶媒や添加剤を加え物性を調整することにより調整することができる。

【0169】

10

20

30

40

50

次に、本発明のトナー組成物について説明する。トナー組成物は、具体的には、バインダー樹脂等の分散媒、色材および前記一般式(2)または(3)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物を含有する。

【0170】

本発明のトナー組成物に含有される一般式(2)または(3)で表される繰り返し単位構造を有する高分子化合物の含有量は、0.1質量%以上95質量%以下の範囲で用いられる。好ましくは0.5質量%以上80質量%以下である。

【0171】

また、本発明の高分子化合物はバインダー樹脂そのものとしても使用可能であるし、スチレンアクリル樹脂やポリエステル樹脂等のバインダー樹脂とともに用いることも可能である。

10

【0172】

次に、本発明のトナー組成物に含有される高分子化合物以外の他の成分について詳しく説明する。他の成分には、バインダー樹脂、色材(顔料、染料)、帯電制御剤、離型剤、外添剤、磁性粒子等が含まれる。

【0173】

(トナー組成物の他の成分の加入)

バインダー樹脂としては、スチレンアクリル共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート等が例として挙げられる。バインダー樹脂の含有量は、好ましくは10質量%以上99質量%以下で用いられる。色材としては前記インク組成物の説明で記載した、顔料や染料が使用可能である。色材の含有量は、0.1質量%以上50質量%以下で用いられる。帯電制御剤としては、金属-アゾ錯体、トリフェニルメタン系染料、ニグロシン、アンモニウム塩等が例として挙げられる。帯電制御剤の含有量は0.1質量%以上30質量%以下で用いられる。他に離型剤としては、合成ワックス、天然ワックスが例として挙げられる。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機微粒子、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレンなどの樹脂微粒子が例として挙げられる。磁性粒子としては例えまグネタイト、ヘマタイト、フェライト等が挙げられる。トナー組成物としては以上の成分を必ずしも全て含まなくても機能し得るし、また以上に記載されていない成分を含んでもよい。

20

【0174】

30

本発明のトナー組成物を調製する方法としては、例えば、以上に述べた構成成分を混合、溶融混練し均一に混合した後、スピードミルやジェットミルで破碎して作製し、分球して所望のサイズのトナーを得る。このトナーに外添剤を加えミキサーで混合することにより調製することができる。

【0175】

次に、本発明の組成物を用いる画像形成方法、液体付与方法および画像形成装置について説明する。

【0176】

[画像形成方法、液体付与方法および装置]

本発明の組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成方法および装置に使用でき、この装置を用いた画像形成方法により描画することができる。また、液体組成物を用いる場合、インクジェット法等では微細パターンを形成したり、薬物の投与を行ったりするための液体付与方法に使用することができる。

40

【0177】

本発明の画像形成方法は、本発明の組成物により優れた画像形成を行う方法である。本発明の画像形成方法は、好ましくは、インク吐出部から本発明のインク組成物を吐出して被記録媒体上に付与することで記録を行う画像形成方法である。画像形成はインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出するインクジェット法を用いる方法が好ましく用いられる。

【0178】

50

本発明のインクジェット用インク組成物を用いるインクジェットプリンタとしては、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーをインクに作用させて発泡し記録を行うバブルジェット（登録商標）方式等、様々なインクジェット記録装置に適用できる。

【0179】

以下このインクジェット記録装置について図1を参照して概略を説明する。但し、図1はあくまでも構成の一例であり、本願発明を限定するものではない。

【0180】

図1は、インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

【0181】

図1は、ヘッドを移動させて被記録媒体に記録をする場合を示した。図1において、製造装置の全体動作を制御するCPU50には、ヘッド70をXY方向に駆動するためのX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58がXモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を介して接続されている。CPUの指示に従い、Xモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を経て、このX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58が駆動され、ヘッド70の被記録媒体に対する位置が決定される。

10

【0182】

図1に示されるように、ヘッド70には、X方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58に加え、ヘッド駆動回路60が接続されており、CPU50がヘッド駆動回路60を制御し、ヘッド70の駆動、即ちインクジェット用インクの吐出等を行う。さらに、CPU50には、ヘッドの位置を検出するためのXエンコーダ62およびYエンコーダ64が接続されており、ヘッド70の位置情報が入力される。また、プログラムメモリ66内に制御プログラムも入力される。CPU50は、この制御プログラムとXエンコーダ62およびYエンコーダ64の位置情報に基づいて、ヘッド70を移動させ、被記録媒体上の所望の位置にヘッドを配置してインクジェット用インクを吐出する。このようにして被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。また、複数のインクジェット用インクを装填可能な画像記録装置の場合、各インクジェット用インクに対して上記のような操作を所定回数行うことにより、被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。

20

【0183】

また、インクジェット用インクを吐出した後、必要に応じて、ヘッド70を、ヘッドに付着した余剰のインクを除去するための除去手段（図示せず）の配置された位置に移動し、ヘッド70をワイピング等して清浄化することも可能である。清浄化の具体的方法は、従来の方法をそのまま使用することができる。

30

【0184】

描画が終了したら、図示しない被記録媒体の搬送機構により、描画済みの被記録媒体を新たな被記録媒体に置き換える。

【0185】

なお、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態を修正または変形することが可能である。例えば、上記説明ではヘッド70をXY軸方向に移動させる例を示したが、ヘッド70は、X軸方向（またはY軸方向）のみに移動するようにし、被記録媒体をY軸方向（またはX軸方向）に移動させ、これらを連動させながら描画を行うものであつてもよい。

40

【0186】

本発明は、インクジェット用インクの吐出を行わせるために利用されるエネルギーとして熱エネルギーを発生する手段（例えば電気熱変換体やレーザ光等）を備え、上記熱エネルギーによりインクジェット用インクを吐出させるヘッドが優れた効果をもたらす。かかる方式によれば描画の高精細化が達成できる。本発明のインクジェット用インク組成物を使用することにより、更に優れた描画を行うことができる。

【0187】

上記の熱エネルギーを発生する手段を備えた装置の代表的な構成や原理については、例

50

えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は所謂オンデマンド型、コンティニュアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体が保持され、流路に対応して配置されている電気熱変換体に、吐出情報に対応していて核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも1つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一対一で対応した液体内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長および収縮により吐出用開口を介して液体を吐出させて、少なくとも1つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体の吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、さらに優れた吐出を行うことができる。

【0188】

ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組合せ構成（直線状液流路または直角液流路）の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基いた構成としても本発明の効果は有効である。すなわち、ヘッドの形態がどのようなものであっても、本発明によればインクジェット用インクの吐出を確実に効率よく行うことができる。

【0189】

さらに、本発明の画像形成装置で被記録媒体の最大幅に対応した長さを有するフルラインタイプのヘッドに対しても本発明は有効に適用できる。そのようなヘッドとしては、複数のヘッドの組合せによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個のヘッドとしての構成のいずれでもよい。

【0190】

加えて、シリアルタイプのものでも、装置本体に固定されたヘッド、または、装置本体に装着されることで装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプのヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

【0191】

さらに、本発明の装置は、液滴除去手段を更に有していてもよい。このような手段を付与した場合、更に優れた吐出効果を実現できる。

【0192】

また、本発明の装置の構成として、予備的な補助手段等を付加することは本発明の効果を一層安定化できるので好ましい。これらを具体的に挙げれば、ヘッドに対してのキャッピング手段、加圧または吸引手段、電気熱変換体またはこれとは別の加熱素子、または、これらの組合せを用いて加熱を行う予備加熱手段、インクの吐出とは別の、吐出を行うための予備吐出手段などを挙げることができる。

【0193】

本発明に対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

【0194】

本発明の装置では、インクジェット用インクの吐出ヘッドの各吐出口から吐出されるインクの量が、0.1ピコリットルから100ピコリットルの範囲であることが好ましい。

【0195】

また、本発明のインク組成物は、中間転写体にインクを印字した後、紙等の記録媒体に転写する記録方式等を用いた間接記録装置にも用いることができる。また、直接記録方式

10

20

30

40

50

による中間転写体を利用した装置にも適用することができる。

【0196】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。尚、以下の実施例1～30、32、33は参考例である。

【実施例1】

【0197】

<CH₂=CHOCH₂CH₂OPh(COOCH₃)₂の合成>

2-クロロエチルビニルエーテル0.42モルを窒素雰囲気下、エタノール300ml中、炭酸カリウム0.8モル、ジメチル5-ヒドロキシソフタレート0.42モル、テトラブチルアンモニウムアイオダイド4gを加え、窒素雰囲気下で40時間加熱還流した。反応終了後、水で希釈して一晩放置し、その後反応液をろ過、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーを行った。その後、メタノール、トルエン/ヘキサン混合溶媒で再結晶を繰り返し、溶媒を留去し、乾燥することで重合性化合物CH₂=CHOCH₂CH₂OPh(COOCH₃)₂を得た。

【実施例2】

【0198】

<高分子化合物の合成>

実施例1で得られた重合性化合物0.1モル、水0.001モル、エチルアルミニウムジクロライド0.005モルを無水トルエン中でカチオン重合した。

【0199】

20時間後反応を終了し、メチレンクロライドと水を加え、水洗、希塩酸で洗浄、アルカリ洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して高分子化合物(ポリマー)を得た。排除体積クロマトグラフィー(SEC)による数平均分子量は3600であった。

【実施例3】

【0200】

<CH₂=CHO(CH₂CH₂O)₂Ph(COOCH₃)₂の合成>

実施例1の2-クロロエチルビニルエーテルをCH₂=CHO(CH₂CH₂O)₂OTs(Tsはトシリル基を表す)に変え、同様に合成を行い、目的の重合性化合物CH₂=CHO(CH₂CH₂O)₂Ph(COOCH₃)₂を得た。

【実施例4】

【0201】

<高分子化合物2の合成>

実施例3で得られた重合性化合物を用いて、実施例2と同様に重合し、高分子化合物を得た。排除体積クロマトグラフィーによる数平均分子量はそれぞれ2100であった。

【実施例5】

【0202】

実施例2で合成した高分子化合物(ポリマー)を5規定水酸化ナトリウム水溶液と共に40時間室温(23℃)で攪拌し、エステルを加水分解した。5規定塩酸で中和し、塩化メチレンで抽出、乾燥した後、溶媒を留去し、フリーのカルボン酸ポリマーを得た。等量の1規定水酸化ナトリウムで中和し、水を留去し、カルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【実施例6】

【0203】

顔料(商品名:モーグルL;キャボット社製)2質量部、実施例5のカルボン酸ナトリウム塩型高分子化合物3質量部、およびジエチレングリコール25質量部をイオン交換水177質量部に加え、超音波モジナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、インク組成物を調製した。顔料の分散性は良好であった。

【実施例7】

【0204】

10

20

30

40

50

実施例 6 で調製したインク組成物を用いて、インクジェット記録を行った。バブルジェット（登録商標）プリンタ（商品名：BJJ-800J；キヤノン（株）製）のインクタンクに実施例 6 のインク組成物を充填し、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に記録したところ、きれいに黒字の印字ができた。

【実施例 8】

【0205】

実施例 5 で得られたカルボン酸ナトリウムポリマーの前駆体であるフリーのカルボン酸ポリマーを使用して以下のようにトナー組成物を作成した。

【0206】

ポリエステル樹脂（ビスフェノール A、テレフタル酸、n-ドデセニルコハク酸、トリメリット酸、ジエチレングリコールをモル比で 20 : 38 : 10 : 5 : 27 で合成）100 質量部、マグネタイト（Fe3O4）70 質量部、前述したフリーのカルボン酸ポリマー 3 質量部、トリフェニルメタン系染料 2 質量部、低分子量ポリプロピレン 3 質量部を予備混合した後、ルーダーで溶融混練した。これを冷却後、スピードミルで粗碎後ジェットミルで微粉碎し、さらにジグザグ分級機を用いて分級し、体積平均径 11 μm のトナーを得た。

【0207】

このトナー 100 質量部にアミノ変性シリコンオイル（25 における粘度 100 cP、アミン当量 800）で処理された正荷電性疎水性乾式シリカ 0.4 質量部および平均粒径 0.2 μm の球状 PVDF 粒子 0.2 質量部を加え、ヘンシェルミキサーで混合して正帯電性トナー組成物を得た。このトナー組成物を使用し、キヤノン社製複写機 NP-3525 で印刷を行なったところ、きれいに印字できた。

【実施例 9】

【0208】

<ジブロックポリマー 1 の合成>

イソブチルビニルエーテル（IBVE）とビフェニルオキシエチルビニルエーテル（VEEtPhPh）とのランダム共重合体のブロックセグメント（A ブロック）と、1,3-ジメチルフタル酸 5-オキシエチルビニルエーテル（VEEtPh（COOMe）2）の重合体のブロックセグメント（B ブロック）からなるジブロックポリマーの合成。

【0209】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250 に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBVE 2.5 mmol（ミリモル）、VEEtPhPh を 2.5 mmol、酢酸エチル 1.6 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 1.1 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0 に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド（ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物）を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割にゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、A ブロックの重合の完了を確認した。なお、重合完了は、GPC によりモニタリングし、所定の分子量に達した時間で判断した（以下同様の判断とした）。この段階での Mn = 9700、Mw / Mn = 1.18 であった。

【0210】

次いで、B ブロックのモノマーである 1.0 mmol の VEEtPh（COOMe）2 のトルエン溶液を添加して重合を続行した。24 時間後に重合反応を停止した（VEEtPh（COOMe）2 の重合率：40%）。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量% のアンモニア / メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6 M 塩酸で 3 回、次いで蒸留水で 3 回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるジブロックポリマーを得た。このジブロックポリマーの同定は、NMR および GPC を用いて行った。Mn = 16300、Mw / Mn = 1.18 であった。各ブロックの重合度比（モノマーウニット比）50

は A : B = 100 : 40 であった。A ブロック内の 2 種のモノマーの重合度比は 1 : 1 であった。また、DSC を用いてポリマーのガラス転移点 (Tg) を測定したところ、7 にガラス転移点が観察された。

【0211】

更に、得られた高分子化合物 (ポリマー) を実施例 5 と同様の手法により加水分解し、フリーのカルボン酸ポリマーを得た。また、これらを等量の 1 規定水酸化ナトリウムで中和し、水を留去することで、カルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【実施例 10】

【0212】

実施例 9 のカルボン酸ナトリウム塩型高分子化合物を用いて実施例 6 と同様の方法によ 10 リインク組成物を調製したところ、顔料の分散性は良好であった。

【実施例 11】

【0213】

実施例 10 で調製したインク組成物を用いて、実施例 7 と同様にインクジェット記録を行ったところ、きれいに黒字の印字ができた。また、画像の色濃度 (O.D.) の評価として得られた画像の色濃度 (O.D.) を反射濃度計 (商品名: RD-19A; サカタイ 10 インクス株式会社製) を用いて測定したところ、0.98 となった。

【0214】

(比較例 1)

実施例 10 で調製したインク組成物と同様の手法で、ポリマーとしてスチレン - アクリル酸ジブロック共重合体 (Mn = 13600, Mw / Mn = 1.32, スチレン / アクリル酸 = 50 / 50 (モノマーユーニット比)) のカルボン酸ナトリウム塩を用いてインク組成物を調整した。このインク組成物を、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に文字画像を記録したところ、画像がかすれた。また、画像の色濃度 (O.D.) の評価を実施例 11 と同様に行つたところ、画像の色濃度 (O.D.) は 0.46 であった。 20

【0215】

(比較例 2)

実施例 10 で調製したインク組成物を用いて実施例 11 と同様に普通紙に文字画像を記録した。印刷してから 1 分後、ラインマーカーテストを行つたところ、印字物には尾引きが見られなかった。一方、比較例 1 で作成したポリマーとしてスチレン - アクリル酸ジブロ 30 ック共重合体のカルボン酸ナトリウム塩を含むインク組成物を同様に普通紙に印刷し、印刷 1 分後にラインマーカーテストを行つたところ、はっきりと黒い尾引きがみられた。

【実施例 12】

【0216】

<ジブロックポリマー 2 の合成>

実施例 9 における A 成分のモノマー IBVE 2.5 mmol、VEEtPhPh 2.5 mmol の代わりに、20 以下で親水性を示し 20 (水和する上限の温度) より高い温度で疎水性を示す 2-エトキシエチルビニルエーテル (EOVE) を 5.0 mmol を用い、ジブロックポリマー: ポリ [EOVE - b - VEETPh (COOME)2] の合成を行つた。合成した化合物の同定は、同様に GPC と NMR を用いて行い、Mn = 21 40 600、Mw / Mn = 1.22 であった。各ブロックの重合度比は A : B = 100 : 40 であった。他の合成条件は実施例 9 と同様である。

次に実施例 5 と同様の手法によりエステル部を加水分解し、フリーのカルボン酸ポリマー、およびカルボン酸ナトリウム塩ポリマーを得た。

【0217】

また得たカルボン酸ナトリウム塩型ジブロックポリマー 10 質量部と脂溶性染料オイルブルー N (商品名、アルドリッヂ社製) 5 質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水 400 質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10 日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

【0218】

また、この染料分散組成物を 10 に冷却し、高分子ミセルを崩壊させ、高分子を水に溶解させたところ、染料と染料溶液が分離し、水層は無色化した。このことにより色材が内包されていたことを確認した。

【実施例 13】

【0219】

実施例 5 および 9 で得られたカルボン酸ナトリウムポリマーの前駆体であるフリーのカルボン酸ポリマーを使用して実施例 8 と同様の手法によりトナー組成物をそれぞれ作成し、体積平均径 11 μm のトナーを得た。

【0220】

このトナーを実施例 8 と同様に処理することで正帯電性トナー組成物を得た。このトナー組成物を使用し、複写機（商品名：NP-3525；キヤノン社製）で印刷を行ったところ、ともにきれいに印字できた。

【実施例 14】

【0221】

<トリプロックポリマー 1 の合成>
イソブチルビニルエーテル（IBVE）とビフェニルオキシエチルビニルエーテル（VEEtPhPh）とのランダム共重合体のブロックセグメント（Aブロック）と、2-メトキシエチルビニルエーテル（MOVE）の重合体のブロックセグメント（Bブロック）と、1,3-ジメチルフタル酸 5-オキシエチルビニルエーテル（VEEtPh（COOMe）₂）の重合体のブロックセグメント（Cブロック）からなるトリプロックポリマーの合成。

【0222】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250 に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBVE 2.5 mmol（ミリモル）、VEEtPhPh を 2.5 mmol、酢酸エチル 1.6 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 11 mL を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0 に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド（ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物）を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割にゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてモニタリングし、Aブロックの重合の完了を確認した。この段階での $M_n = 9500$ 、 $M_w/M_n = 1.16$ であった。

【0223】

次いで、BブロックのモノマーであるMOVEを 1.0 mmol 添加し、重合を続行した。GPC を用いるモニタリングによって、Bブロックの重合の完了を確認した後（この段階での $M_n = 34200$ 、 $M_w/M_n = 1.17$ ）、1.0 mmol の Cブロックのモノマーである VEEtPh（COOMe）₂ を添加して、重合を続行した。24 時間後、重合反応を停止した（VEEtPh（COOMe）₂ の重合率：26%）。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量% のアンモニア / メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6 M 塩酸で 3 回、次いで蒸留水で 3 回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものより、目的物であるトリプロックポリマーを単離した。このトリプロックポリマーの同定は、NMR および GPC を用いて行った。 $M_n = 39400$ 、 $M_w/M_n = 1.14$ であった。重合度比は A : B : C = 1.00 : 2.00 : 2.6 であった。Aブロック内の 2 種のモノマーの重合度比は 1 : 1 であった。

【実施例 15】

【0224】

<トリプロックポリマー 2 の合成>
4-メチルベンゼンオキシエチルビニルエーテル（TolOVE）の重合体のブロックセグメント（Aブロック）と、2-メトキシエチルビニルエーテル（MOVE）の重合体のブロックセグメント（Bブロック）と、1,3-ジメチルフタル酸 5-オキシエチルビ

10

20

30

40

50

ニルエーテル (V E E t P h (C O O M e)₂) の重合体のブロックセグメント (C ブロック) からなるトリブロックポリマーの合成。

【 0 2 2 5 】

A ブロックのモノマーとして実施例 1 4 の I B V E と V E E t P h P h の代わりに T o 1 O V E を 5 . 0 m m o l 加え、その他は実施例 1 4 と同様の手法によって、まず A ブロックを重合した。分子量を時分割にしたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) を用いてモニタリングし、A ブロックの重合の完了を確認した。この段階での M n = 1 2 0 0 0 、 M w / M n = 1 . 1 8 であった。

【 0 2 2 6 】

その後、B ブロック、次いで C ブロックの重合を実施例 1 4 と同様の条件で行い、 G P C を用いるモニタリングによって、B ブロックの重合完了時点では M n = 3 7 8 0 0 、 M w / M n = 1 . 2 0 、 C ブロックの重合反応を V E E t P h (C O O M e)₂ の重合率 : 2 5 % の時点で停止させた。重合の後処理は実施例 1 4 と同様の手法で行い、得られた有機相をエバボレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものより、目的物であるトリブロックポリマーを単離した。このトリブロックポリマーの同定は、 N M R および G P C を用いて行った。 M n = 4 1 5 0 0 、 M w / M n = 1 . 1 6 であった。重合度比は A : B : C = 1 0 0 : 2 0 0 : 2 4 であった。

【 実施例 1 6 】

【 0 2 2 7 】

実施例 1 4 で合成した高分子化合物 (ポリマー) を実施例 5 と同様の手法により加水分解し、フリーのカルボン酸ポリマーを得た。また、等量の 1 規定水酸化ナトリウムで中和し、水を留去し、カルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【 実施例 1 7 】

【 0 2 2 8 】

実施例 1 5 で合成した高分子化合物を実施例 5 と同様の手法で加水分解、抽出することでフリーのカルボン酸ポリマー、およびカルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【 実施例 1 8 】

【 0 2 2 9 】

顔料 (商品名 : モーグル L ; キャボット社製) 2 質量部、実施例 1 6 のカルボン酸ナトリウム塩型高分子化合物 3 質量部を用いて実施例 6 と同様の手法でインク組成物を調製した。顔料の分散性は良好であった。

【 実施例 1 9 】

【 0 2 3 0 】

実施例 1 7 のカルボン酸ナトリウム塩型高分子化合物を用いて実施例 1 8 と同様にインク組成物を調製した。顔料の分散性は良好であった。

【 実施例 2 0 】

【 0 2 3 1 】

実施例 1 8 、および実施例 1 9 で調製したインク組成物をそれぞれ用いて、実施例 7 と同様の手法でインクジェット記録を行った。普通紙に文字画像を記録したところ、ともにきれいに黒字の印字ができた。

【 実施例 2 1 】

【 0 2 3 2 】

< トリブロックポリマー 3 の合成 >

実施例 1 5 における A 成分のモノマー T o 1 O V E 5 . 0 m m o l の代わりに、 2 0 以下で親水性を示し 2 0 (水和する上限の温度) より高い温度で疎水性を示す 2 - エトキシエチルビニルエーテル (E O V E) を 5 . 0 m m o l を用い、トリブロックポリマー : ポリ [E O V E - b - M O V E - b - V E E t P h (C O O M e)₂] の合成を行った。合成した化合物の同定は、同様に G P C と N M R を用いて行い、 M n = 4 3 1 0 0 、 M w / M n = 1 . 2 5 であった。各ブロックの重合度比は A : B : C = 1 0 0 : 2 0 0 : 2 5 であった。他の合成条件は実施例 1 5 と同様である。

10

20

30

40

50

【0233】

また得たトリブロックポリマー 10 質量部と脂溶性染料オイルブルー N (商品名、アルドリッヂ社製) 5 質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水 400 質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10 日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

【0234】

また、この染料分散組成物を 10 に冷却し、高分子ミセルを崩壊させ、高分子を水に溶解させたところ、染料と染料溶液が分離し、水層は無色化した。このことにより色材が内包されていたことを確認した。

【0235】

10

(比較例 3)

実施例 18 で調製したインク組成物と、ポリマーとしてアクリル酸 - スチレン - アクリル酸トリブロック共重合体 ($M_n = 18500$, $M_w / M_n = 1.33$, アクリル酸 / スチレン / アクリル酸 = 50 / 60 / 50 (モノマーユニット比)) のカルボン酸ナトリウム塩を用いて、実施例 18 と同様の手法で調製したインク組成物を、前記インクジェットプリンタを用いてそれぞれ普通紙に文字画像を記録し、画像の色濃度 (O.D.) の評価を行った。得られた画像の色濃度 (O.D.) を反射濃度計 (サカタインクス株式会社製、RD-19A) を用いてそれぞれ測定したところ、実施例 18 のインクは 1.05、アクリル酸 - スチレン - アクリル酸トリブロック共重合体を用いた場合は 0.58 であった。両者を比較すると後者のインク組成物の分散性が悪かったため、吐出性が悪く印刷画像の色濃度 (O.D.) が低い結果となった。

20

【0236】

(比較例 4)

実施例 18、および実施例 19 で調製したインク組成物をそれぞれ用いて実施例 20 と同様に普通紙に文字画像を記録した。印刷してから 1 分後、ラインマーカーテストを行ったところ、実施例 18、および実施例 19 の印字物には全く尾引きが見られなかった。一方、比較例 3 で作成したポリマーとしてアクリル酸 - スチレン - アクリル酸トリブロック共重合体のカルボン酸ナトリウム塩を含むインク組成物を同様に普通紙に印刷し、印刷 1 分後にラインマーカーテストを行ったところ、はっきりと黒い尾引きがみられた。

【実施例 22】

30

【0237】

実施例 18、および実施例 19 で得られたカルボン酸ナトリウムポリマーの前駆体であるフリーのカルボン酸ポリマーを使用して実施例 8 と同様の手法によりトナー組成物をそれぞれ作成し、体積平均径 11 μm のトナーを得た。

【0238】

このトナーを実施例 8 と同様に処理することで正帯電性トナー組成物を得た。このトナー組成物を使用し、複写機 (商品名: NP-3525; キヤノン社製) で印刷を行ったところ、ともにきれいに印字できた。

【実施例 23】

【0239】

40

<トリブロックポリマー 4 の合成>

2-メトキシエチルビニルエーテル (MOVE) の重合体のブロックセグメント (A ブロック) と、イソブチルビニルエーテル (IBVE) とビフェニルオキシエチルビニルエーテル (VEEtPhPh) とのランダム共重合体のブロックセグメント (B ブロック) と、1,3-ジメチルフタル酸 5-オキシエチルビニルエーテル (VEEtPh(COO)2) の重合体のブロックセグメント (C ブロック) からなるトリブロックポリマーの合成。

【0240】

A ブロックのモノマーとして MOVE を 10 mmol (ミリモル) 用い、実施例 14 と同様の手法によりまず A ブロックを重合した。GPC を用いてモニタリングし、A ブロッ

50

クの重合の完了を確認した。この段階での $M_n = 22500$ 、 $M_w / M_n = 1.19$ であった。

【0241】

次いで、BブロックのモノマーであるIBVE2.5mmol、VEEtPhPhを2.5mmolのトルエン溶液を添加し、重合を続行した。GPCを用いるモニタリングによって、Bブロックの重合の完了を確認した後（この段階での $M_n = 34800$ 、 $M_w / M_n = 1.22$ ）、10mmolのCブロックのモノマーであるVEEtPh(COO_{Me})₂のトルエン溶液を添加して、重合を続行した。24時間後、重合反応を停止した（VEEtPh(COO_{Me})₂の重合率：26%）。重合の後処理、乾燥は実施例14と同様に行い、目的物であるトリブロックポリマーを単離した。 $M_n = 38400$ 、 $M_w / M_n = 1.18$ であった。重合度比はA:B:C=200:100:26であった。Bブロック内の2種のモノマーの重合度比は1:1であった。

【実施例24】

【0242】

実施例23で合成した高分子化合物（ポリマー）を実施例5と同様の手法により加水分解し、フリーのカルボン酸ポリマーを得た。また、等量の1規定水酸化ナトリウムで中和し、水を留去し、カルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【実施例25】

【0243】

顔料（商品名：モーグルL；キャボット社製）2質量部、実施例24のカルボン酸ナトリウム塩型高分子化合物3質量部を用いて実施例6と同様の手法でインク組成物を調製した。顔料の分散性は良好であった。

【実施例26】

【0244】

実施例25で調製したインク組成物を用いて、実施例7と同様の手法でインクジェット記録を行った。普通紙に文字画像を記録したところ、きれいに黒字の印字ができた。印字1分後に印刷部をラインマーカーで強く3回こすったが、黒色の尾引きは全く無く、非常に定着性がよいことがわかった。また、印字部に水を垂らしたところ、にじみが無く、非常に耐水性がよいことがわかった。また、得られた画像の色濃度（O.D.）を反射濃度計（商品名：RD-19A；サカタインクス株式会社製）を用いて測定したところ0.97となった。

【実施例27】

【0245】

<トリブロックポリマー5の合成>

実施例23におけるB成分のモノマーIBVE2.5mmol、VEEtPhPh2.5mmolの代わりに、20以下で親水性を示し20（水和する上限の温度）より高い温度で疎水性を示す2-エトキシエチルビニルエーテル（EOVE）を5.0mmolを用い、トリブロックポリマー：ポリ[MOVE-b-EOVE-b-VEEtPh(COO_{Me})₂]の合成を行った。合成した化合物の同定は、同様にGPCとNMRを用いて行い、 $M_n = 31600$ 、 $M_w / M_n = 1.31$ であった。他の合成条件は実施例24と同様である。

【0246】

また得たトリブロックポリマー10質量部と脂溶性染料オイルブルーN（商品名、アルドリッヂ社製）5質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

【0247】

また、この染料分散組成物を10に冷却し、高分子ミセルを崩壊させ、高分子を水に溶解させたところ、染料と染料溶液が分離し、水層は無色化した。このことにより色材が内包されていたことを確認した。

10

20

30

40

50

【0248】

(比較例5)

ポリマーとしてアクリル酸 - スチレン - アクリル酸トリプロック共重合体 ($M_n = 18500$, $M_w/M_n = 1.33$, アクリル酸 / スチレン / アクリル酸 = 50 / 60 / 50 (モノマーユニット比)) のカルボン酸ナトリウム塩を用いて、実施例25と同様の手法で調製した。該インク組成物を、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に文字画像を記録したところ、文字画像のかすれ(印字されていない部分)がみられた。また、画像の色濃度 (O.D.) の評価を実施例26と同様に行つたところ、得られた画像の色濃度 (O.D.) は 0.58 であった。

【0249】

10

(比較例6)

比較例5で作成した、ポリマーとしてアクリル酸 - スチレン - アクリル酸トリプロック共重合体のカルボン酸ナトリウム塩を含むインク組成物を実施例26と同様に普通紙に印刷し、印刷1分後にラインマーカーテストを行つたところ、はっきりと黒い尾引きがみられた。

【実施例28】

【0250】

実施例24で得られたカルボン酸ナトリウムポリマーの前駆体であるフリーのカルボン酸ポリマーを使用して実施例8と同様の手法によりトナー組成物をそれぞれ作成し、体積平均径 $11\text{ }\mu\text{m}$ のトナーを得た。

20

【0251】

このトナーを実施例8と同様に処理することで正帯電性トナー組成物を得た。このトナー組成物を使用し、複写機(商品名: NP-3525; キヤノン社製)で印刷を行つたところ、ともにきれいに印字できた。

【実施例29】

【0252】

<高分子化合物3の合成>

4 - { (ビニルオキシ)エトキシ } 安息香酸エチル (VEEtPhCOOEt) と、1,3 - ジメチルフタル酸 5 - オキシエチルビニルエーテル (VEEtPh(COOMe)₂) の共重合体からなる高分子化合物の合成。

30

【0253】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250°C に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、VEEtPhCOOEtを 10 mmol (ミリモル)、VEEtPh(COOMe)₂を 10 mmol 、酢酸エチル 16 mmol 、1 - イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol 、及びトルエン 11 mL を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0°C に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド(ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物)を 0.2 mmol 加え重合を開始した。24時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量%のアンモニア / メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、 0.6 M 塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバボレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものより、目的物であるポリマーを単離した。このポリマーの同定は、NMRおよびゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて行った。 $M_n = 13500$ 、 $M_w/M_n = 1.22$ であった。2種のモノマーの重合度比はそれぞれ 5 : 5 であった。

40

【実施例30】

【0254】

<高分子化合物4の合成>

4 - { (ビニルオキシ)エトキシ } 安息香酸エチル (VEEtPhCOOEt) と、1,3 - ジメチルフタル酸 5 - オキシエチルビニルエーテル (VEEtPh(COOMe)₂) の共重合体からなる低分子量の高分子化合物の合成。

50

【0255】

実施例29と同様に重合を行い、8時間後、重合反応を停止した。重合後処理は実施例29と同様に行い、ポリマーの同定は、NMRおよびゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて行った。Mn = 5400、Mw/Mn = 1.27であった。2種のモノマー(VEEtPhCOOEt、VEEtPh(COOMe)2)の重合度比はそれぞれ6:4であった。

【実施例31】

【0256】

<ジブロックポリマー3の合成>

4-メチルベンゼンオキシエチルビニルエーテル(TolOVE)の重合体のブロックセグメント(Aブロック)と、4-{(ビニルオキシ)エトキシ}安息香酸エチル(VEEtPhCOOEt)の重合体と、1,3-ジメチルフタル酸5-オキシエチルビニルエーテル(VEEtPh(COOMe)2)の共重合体のブロックセグメント(Bブロック)からなるジブロックポリマーの合成。

【0257】

AブロックのモノマーとしてTolOVEを5.0mmol加え、その他は実施例29と同様の手法によって、まずAブロックを重合した。分子量を時分割にしたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、Aブロックの重合の完了を確認した。この段階でのMn = 12000、Mw/Mn = 1.18であった。

【0258】

その後、Bブロックのモノマー(VEEtPhCOOEt、VEEtPh(COOMe)2)をそれぞれ10mmolずつ加え、重合を続行した。24時間後、重合を停止させた。重合の後処理は実施例29と同様の手法で行い、得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものより、目的物であるジブロックポリマーを単離した。このジブロックポリマーの同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。Mn = 26900、Mw/Mn = 1.21であった。重合度比はA:B = 100:70、Bブロック中の2種のモノマーの重合度比はそれぞれ5:5であった。

【実施例32】

【0259】

実施例29で合成した高分子化合物(ポリマー)を実施例5と同様の手法により加水分解し、フリーのカルボン酸ポリマーを得た。また、等量の1規定水酸化ナトリウムで中和し、水を留去し、カルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【実施例33】

【0260】

実施例30で合成した高分子化合物を実施例32と同様の手法で加水分解、抽出することでフリーのカルボン酸ポリマー、およびカルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【実施例34】

【0261】

実施例31で合成した高分子化合物を実施例32と同様の手法で加水分解、抽出することでフリーのカルボン酸ポリマー、およびカルボン酸ナトリウム塩のポリマーを得た。

【実施例35】

【0262】

顔料(商品名:モーグルL;キャボット社製)2質量部、実施例34のカルボン酸ナトリウム塩型高分子化合物3質量部を用いて実施例6と同様の手法でインク組成物を調製した。顔料の分散性は良好であった。

【実施例36】

【0263】

実施例35で調製したインク組成物を用いて、実施例7と同様の手法でインクジェット記録を行った。普通紙に文字画像を記録したところ、きれいに黒字の印字ができた。また、画像の色濃度(O.D.)の評価として得られた画像の色濃度(O.D.)を反射濃度

10

20

30

40

50

計（サカタインクス株式会社製、RD-19A）を用いて測定したところ、0.94となつた。

【実施例37】

【0264】

実施例31におけるA成分のモノマーTOLOVE5.0mmolの代わりに、20以下で親水性を示し20（水和する上限の温度）より高い温度で疎水性を示す2-エトキシエチルビニルエーテル（EOVE）を5.0mmolを用い、ジブロックポリマー：ポリ[EOVE-b-(VEEtPhCOOEt-r-VEEtPh(COOMe)₂)]の合成を行った。合成した化合物の同定は、同様にGPCとNMRを用いて行い、Mn=21600、Mw/Mn=1.32であった。他の合成条件は実施例31と同様である。

10

【0265】

また得たジブロックポリマー10質量部と脂溶性染料オイルブルーN（商品名；アルドリッヂ社製）5質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかつた。

【0266】

また、この染料分散組成物を10に冷却し、高分子ミセルを崩壊させ、高分子を水に溶解させたところ、染料と染料溶液が分離し、水層は無色化した。このことにより色材が内包されていたことを確認した。

20

【0267】

（比較例7）

実施例35で調製したインク組成物と同様の手法で、ポリマーとしてスチレン-アクリル酸ジブロック共重合体（Mn=13600, Mw/Mn=1.32, スチレン/アクリル酸=50/50（モノマーユニット比））のカルボン酸ナトリウム塩を用いてインク組成物を調整した。このインク組成物を、前記インクジェットプリンタを用いて普通紙に文字画像を記録したところ、画像がかすれた。また、画像の色濃度（O.D.）の評価を実施例36と同様に行ったところ、画像の色濃度（O.D.）は0.56であった。

【0268】

（比較例8）

30

実施例33で得られたカルボン酸ナトリウムポリマーと、ポリマレイン酸（Mn=3000, Mw/Mn=1.36）を当量の水酸化ナトリウムで中和したナトリウム塩ポリマーをそれぞれ4質量部とり、顔料（商品名：モーグルL；キャボット社製）2質量部、およびジエチレングリコール25質量部をイオン交換水177質量部に加え、超音波ホモナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、インク組成物を調製した。その後、pHが8.3、および12.0となるように水酸化ナトリウム水溶液を加えてそれぞれ調整した。これらの水溶液を80の高音槽に浸し、10日間放置した。その結果、実施例33の水溶液ではpH8.3、12.0ともに変化がなかったのに対し、ポリマレイン酸の水溶液はpH12.0では変化が見られなかったものの、pH8.3のインク組成物ではゲル状の浮遊物と沈殿が確認された。

40

【0269】

（比較例9）

実施例35で調製したインク組成物を用いて実施例36と同様に普通紙に文字画像を記録した。印刷してから1分後、ラインマーカーテストを行ったところ、実施例35のインク組成物を使用した印字物には全く尾引きが見られなかった。一方、比較例7で作成したポリマーとしてスチレン-アクリル酸ジブロック共重合体のカルボン酸ナトリウム塩を含むインク組成物を同様に普通紙に印刷し、印刷1分後にラインマーカーテストを行ったところ、はっきりと黒い尾引きがみられた。

【実施例38】

【0270】

50

実施例3 4で得られたカルボン酸ナトリウムポリマーの前駆体であるフリーのカルボン酸ポリマーを使用して実施例8と同様の手法によりトナー組成物をそれぞれ作成し、体積平均径 11 μm のトナーを得た。

【0271】

このトナーを実施例8と同様に処理することで正帯電性トナー組成物を得た。このトナー組成物を使用し、複写機（商品名：NP-3525；キヤノン社製）で印刷を行ったところ、ともにきれいに印字できた。

【図面の簡単な説明】

【0272】

【図1】インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

10

【符号の説明】

【0273】

20 インクジェット装置

50 CPU

52 Xモータ駆動回路

54 Yモータ駆動回路

56 X方向駆動モータ

58 Y方向駆動モータ

60 ヘッド駆動回路

62 Xエンコーダ

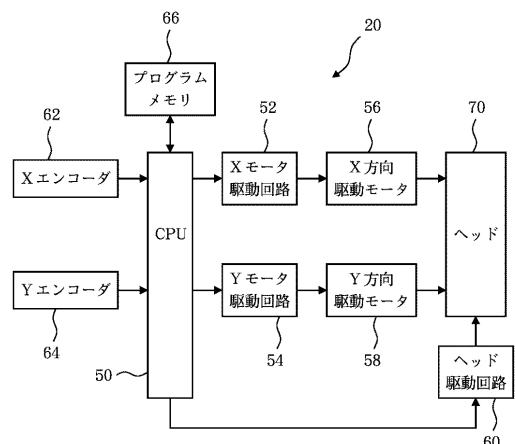
64 Yエンコーダ

66 プログラムメモリ

70 ヘッド

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 公一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 中澤 郁郎
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 東 隆司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 須田 栄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 山岸 恵子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開昭53-004541(JP,A)
特開昭59-070643(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F293/00-297/00, C08L53/00, CA(STN)