

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6642156号
(P6642156)

(45) 発行日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(24) 登録日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/326 (2014.01)

C09D 11/326

B41M 5/00 (2006.01)

B41M 5/00 120

B41J 2/01 (2006.01)

B41J 2/01 501

請求項の数 13 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2016-54450 (P2016-54450)
 (22) 出願日 平成28年3月17日 (2016.3.17)
 (65) 公開番号 特開2017-165914 (P2017-165914A)
 (43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)
 審査請求日 平成31年1月22日 (2019.1.22)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 小飯塚 祐介
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 永井 一清
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 島田 知幸
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク及びその製造方法、並びにインク収容容器、記録方法、及び記録装置

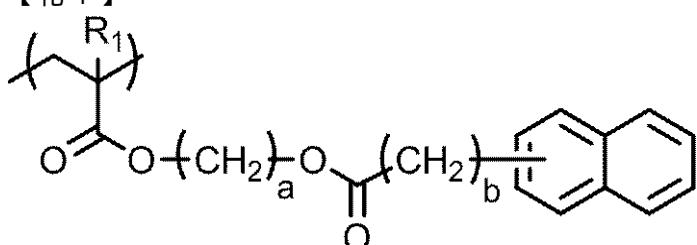
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、色材、及び重合体を含有するインクであって、
 前記重合体が、下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位と、アニオン性基を有する構造単位とを有することを特徴とするインク。

[一般式(1a)]

【化1】

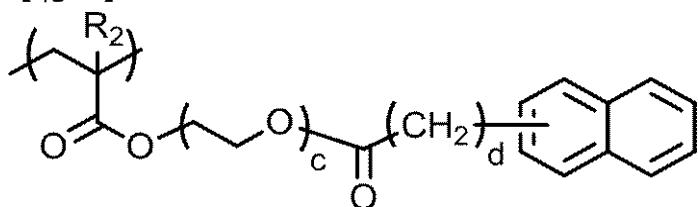


10

ただし、前記一般式(1a)中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

[一般式(1b)]

【化2】

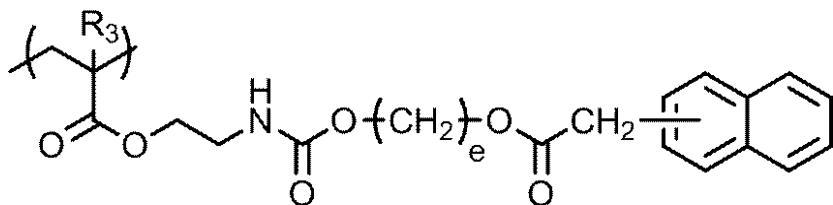


ただし、前記一般式(1b)中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

[一般式(1c)]

10

【化3】



ただし、前記一般式(1c)中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2~10の整数を表す。

【請求項2】

20

前記アニオン性基を有する構造単位が、カルボキシル基を有する請求項1に記載のインク。

【請求項3】

前記重合体における前記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位の含有率が75質量%以上90質量%以下であり、

前記重合体における前記アニオン性基を有する構造単位の含有率が5質量%以上25質量%以下であり、

前記重合体における前記アニオン性基を有する構造単位と前記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位の含有率の合計が、90質量%以上である請求項1から2のいずれかに記載のインク。

30

【請求項4】

前記重合体の重量平均分子量が、5,000以上40,000以下である請求項1から3のいずれかに記載のインク。

【請求項5】

前記色材が、顔料である請求項1から4のいずれかに記載のインク。

【請求項6】

更に、有機溶剤、及び界面活性剤の少なくともいずれかを含有する請求項1から5のいずれかに記載のインク。

【請求項7】

前記重合体は、共重合体である請求項1から6のいずれかに記載のインク。

40

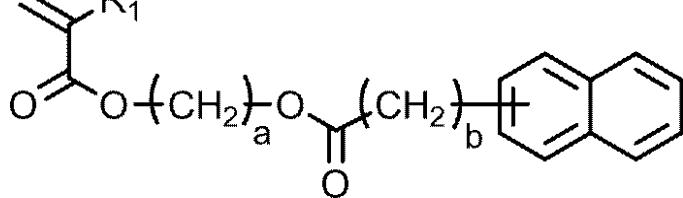
【請求項8】

水、色材、及び重合体を含有するインクの製造方法において、

前記重合体が、下記一般式(2a)、(2b)及び(2c)のいずれかで表されるモノマーと、アニオン性基を有するモノマーとを含む重合性材料のラジカル重合により合成されることを特徴とするインクの製造方法。

[一般式(2a)]

【化4】

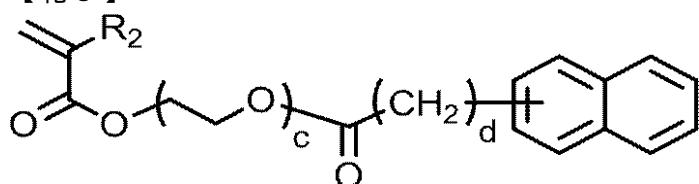


ただし、前記一般式(2a)中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

[一般式(2b)]

10

【化5】

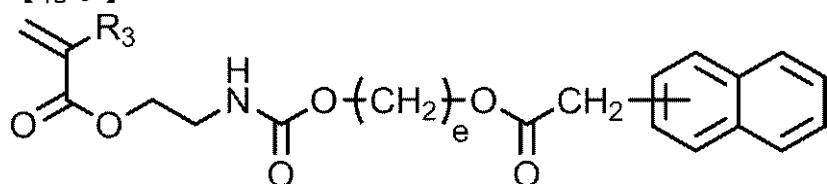


ただし、前記一般式(2b)中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

[一般式(2c)]

20

【化6】



ただし、前記一般式(2c)中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2～10の整数を表す。

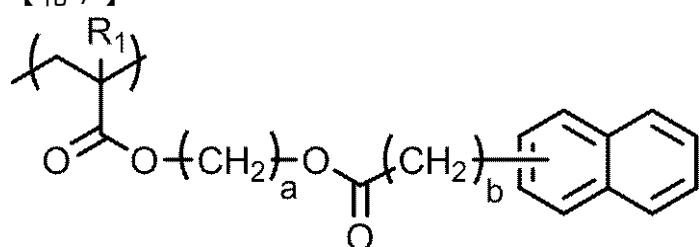
【請求項9】

下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位と、アニオ
ン性基を有する構造単位とを有することを特徴とする重合体。

30

[一般式(1a)]

【化7】

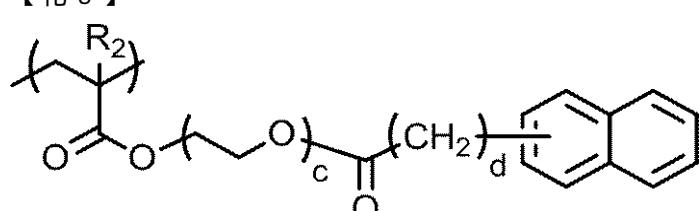


ただし、前記一般式(1a)中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

[一般式(1b)]

40

【化8】



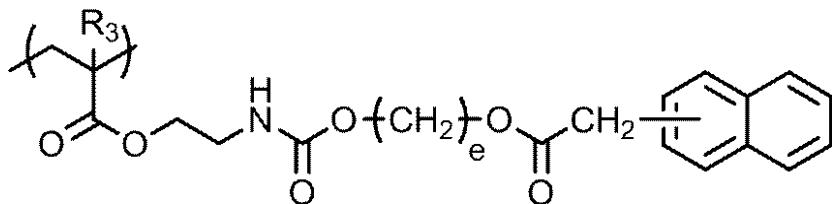
ただし、前記一般式(1b)中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは

50

3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

【一般式(1c)】

【化9】



ただし、前記一般式(1c)中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2～10の整数を表す。

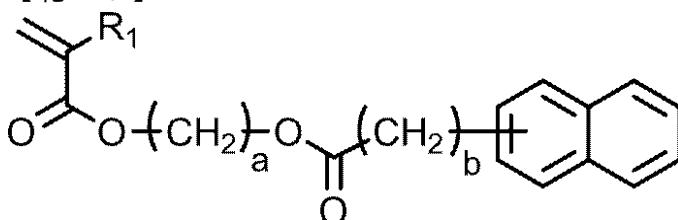
10

【請求項10】

下記一般式(2a)、(2b)及び(2c)のいずれかで表される化合物と、アニオン性基を有する化合物とを重合させることを特徴とする重合体の製造方法。

【一般式(2a)】

【化10】

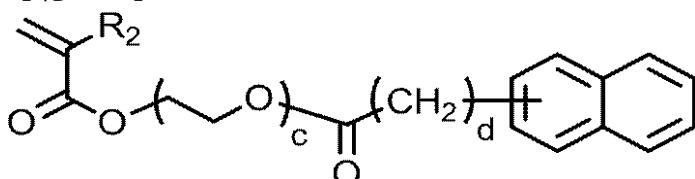


20

ただし、前記一般式(2a)中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

【一般式(2b)】

【化11】

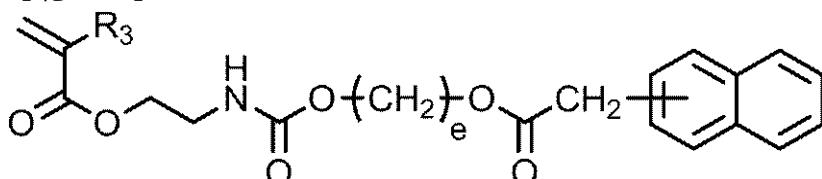


30

ただし、前記一般式(2b)中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

【一般式(2c)】

【化12】



40

ただし、前記一般式(2c)中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2～10の整数を表す。

【請求項11】

請求項1から7のいずれかに記載のインクを容器に収容してなることを特徴とするインク収容容器。

【請求項12】

請求項1から7のいずれかに記載のインクに刺激を印加し、前記インクを飛翔させて画像を記録するインク飛翔手段を少なくとも有することを特徴とする記録装置。

【請求項13】

請求項1から7のいずれかに記載のインクに刺激を印加し、前記インクを飛翔させて画

50

像を記録するインク飛翔工程を少なくとも含むことを特徴とする記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク及びその製造方法、並びにインク収容容器、記録方法、及び記録装置に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、他の記録方式に比べてプロセスが簡単で、かつフルカラー化が容易であり、簡略な構成の装置であっても高解像度の画像が得られるという利点があることから普及し、パーソナルからオフィス用途、商業印刷や工業印刷の分野へと広がりつつある。

【0003】

このようなインクジェット記録方式では、色材として水溶性染料を用いた水系インク組成物が主に使用されているが、耐水性及び耐光性に劣るという欠点があるため、水溶性染料に代わる水不溶性の顔料を用いた顔料インクの開発が進められている。

オフィス用途のインクジェット印刷では、記録媒体として主に普通紙が使用され、高い画像濃度が要求されている。一般に、顔料インクを普通紙に印字した場合、顔料は紙表面に留まることなく紙中へ浸透するため、紙表面の顔料密度が低くなり、画像濃度が低下する。インク中の顔料濃度を高くすれば画像濃度は高くなるが、インクの粘度が増大し、吐出安定性が低下する。

また、顔料インク滴が普通紙に着弾した直後、インク中の水により紙表面が膨潤し、表裏の伸び率差が大きくなり、カールが発生するという問題がある。このような現象は乾燥が進むにつれて解消するため、低速印字では問題とならなかった。しかし、印字速度の高速化に伴って、印字後のカールが解消されないまま記録媒体を搬送する必要があるため、紙詰まりの問題が発生するおそれがある。これを防止するために、水が速く紙へ浸透するよう浸透剤を加える方法や、水性インク中に親水性の有機溶媒を加える方法が提案されているが、インクが疎水性になるため、インクの保存安定性を確保することが困難になると同時に、顔料の記録媒体への浸透性も高くなってしまい、更に画像濃度が低下する。

【0004】

上記のインクジェット記録方式や筆記具に使用する水性顔料インクは、染料を水に溶解して調製する水性染料インクと異なり、水に溶解しない顔料を水中に長期間安定的に分散させる必要があるため、前記課題を解決するため、種々の顔料分散剤が開発されている。

インクの保存安定性を向上させる技術として、例えば、芳香環を含む繰り返し単位と、イオン性基を有する繰り返し単位を含むポリマーが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、カルボン酸又はスルホン酸の酸性基及びその塩誘導体を有する単量体と、ナフタレンから誘導される部分構造を有する単量体からなるポリマーが提案されている（特許文献2参照）。

また、ナフタレンを有する特定の部分構造を有するポリマーを顔料分散剤として用いる技術が提案されている（例えば、特許文献3及び4参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、普通紙に記録した場合でも高い画像濃度が得られ、保存安定性及び吐出回復性に優れたインクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段としての本発明のインクは、水、色材、及び共重合体を含有するインクであって、

10

20

30

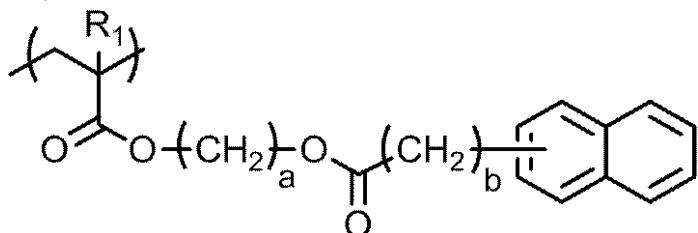
40

50

前記共重合体が、下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位と、アニオン性基を有する構造単位とを有する。

【一般式(1a)】

【化1】

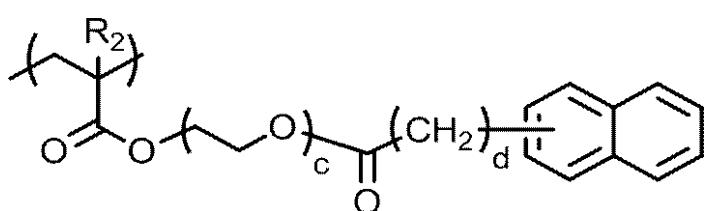


10

ただし、前記一般式(1a)中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

【一般式(1b)】

【化2】

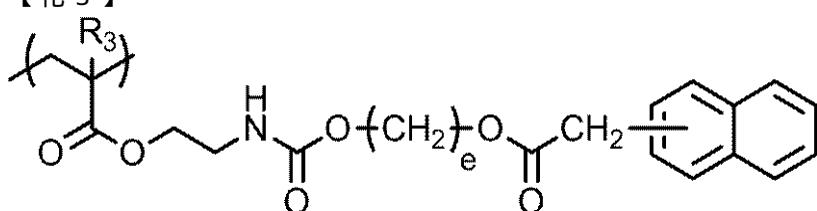


20

ただし、前記一般式(1b)中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

【一般式(1c)】

【化3】



30

ただし、前記一般式(1c)中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2～10の整数を表す。

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、普通紙に記録した場合でも高い画像濃度が得られ、保存安定性及び吐出回復性に優れたインクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、インクジェット記録装置の一例を示す斜視説明図である。

【図2】図2は、インクジェット記録装置におけるメインタンクの一例を示す斜視説明図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

(インク)

本発明のインクは、水、色材、並びに下記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位と、アニオン性基を有する構造単位とを有する共重合体を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有する。

なお、本発明における構造単位とは、重合可能な单量体(モノマー)が互いに結合して得られたポリマーの、最小の繰り返し単位を示す。

【0010】

50

本発明のインクは、前記特許文献 1 及び 2 に記載のポリマーでは、さらなる高温条件でのインク保存性が十分でないという知見に基づくものである。

前記特許文献 3 及び 4 のナフタレンを有する特定の部分構造を有するポリマーを顔料分散剤として用いる技術では、インクジェットプリンターを長期間放置し、再度印刷する際に吐出挙動が不安定になってしまふという知見に基づくものである。

前記特許文献 1 は後述する比較例 6、前記特許文献 2 は後述する比較例 7、前記特許文献 3 は後述する比較例 8、前記特許文献 4 は後述する比較例 9 にそれぞれ該当し、側鎖の末端にナフチル基を有していても、ナフチル基を含有する構造単位や、共重合体の合成に使用するその他のモノマーの選択によっては、インクの保存安定性が不十分であり、画像濃度、インクの保存安定性には著しい品質低下が見られないものであっても、吐出回復性は十分なレベルではない。

【0011】

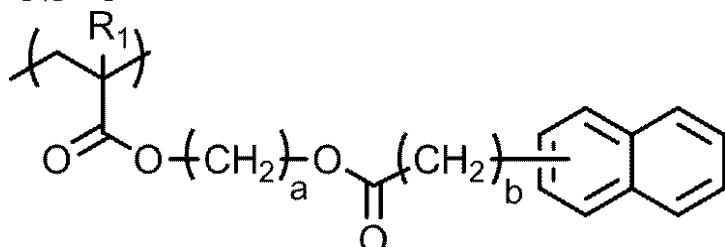
<共重合体>

前記共重合体は、下記一般式 (1a)、(1b) 及び (1c) のいずれかで表される構造単位と、アニオン性基を有する構造単位とを有し、更に必要に応じてその他の構造単位を有する。

【0012】

[一般式 (1a)]

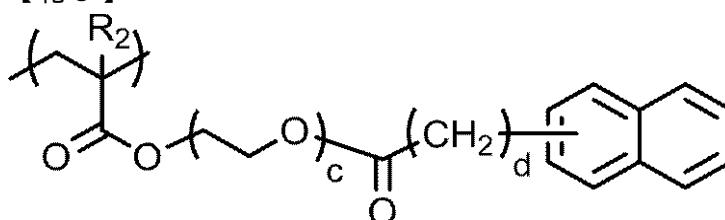
【化4】



ただし、前記一般式 (1a) 中、R₁ は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、a は 6 ~ 10 の整数を表し、b は 0 又は 1 の整数を表す。

[一般式 (1b)]

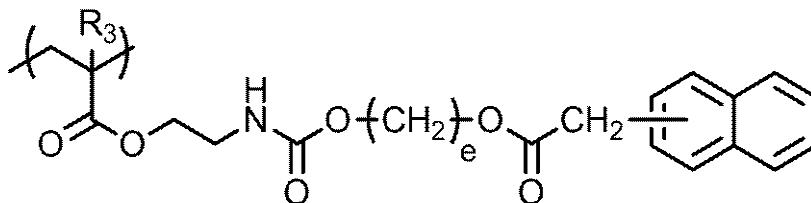
【化5】



ただし、前記一般式 (1b) 中、R₂ は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、c は 3 又は 4 の整数を表し、d は 0 又は 1 の整数を表す。

[一般式 (1c)]

【化6】



ただし、前記一般式 (1c) 中、R₃ は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、e は 2 ~ 10 の整数を表す。

【0013】

-一般式 (1a) で表される構造単位-

10

20

30

40

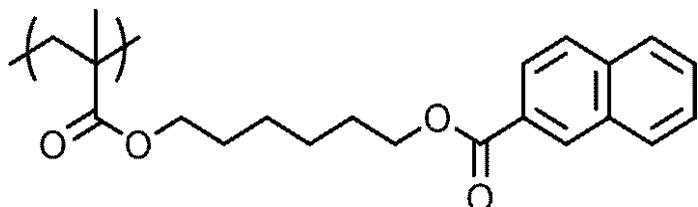
50

前記一般式(1a)において、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかであり、aは6～10の整数、bは0又は1の整数を表す。

【0014】

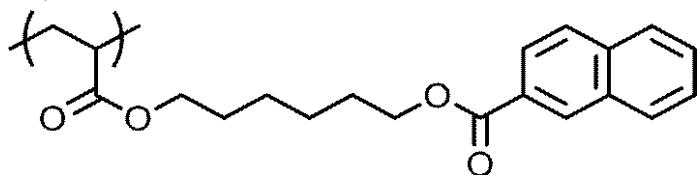
以下に、前記一般式(1a)で表される構造単位の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【化7】



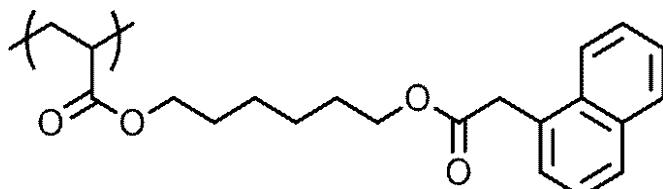
10

【化8】

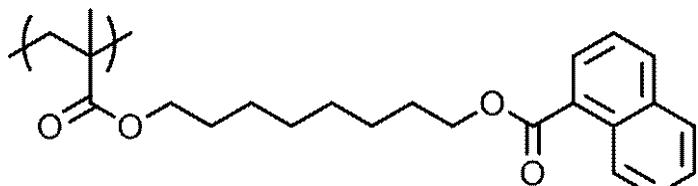


20

【化9】

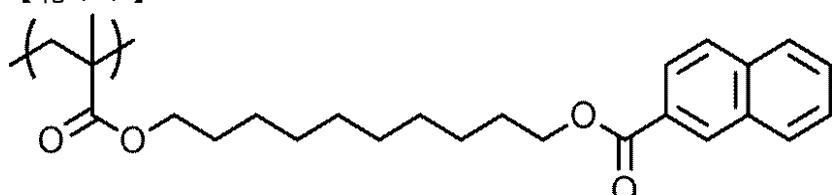


【化10】

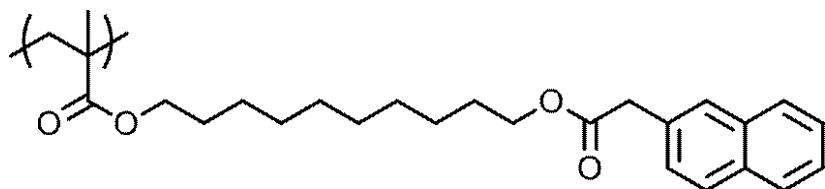


30

【化11】



【化12】



40

【0015】

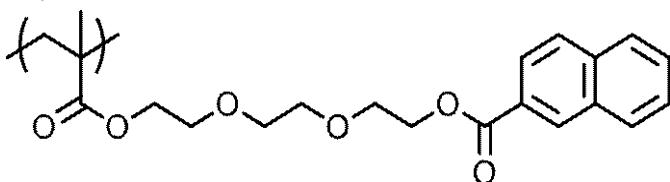
-一般式(1b)で表される構造単位-

前記一般式(1b)において、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかであり、cは3又は4の整数、dは0又は1の整数を表す。

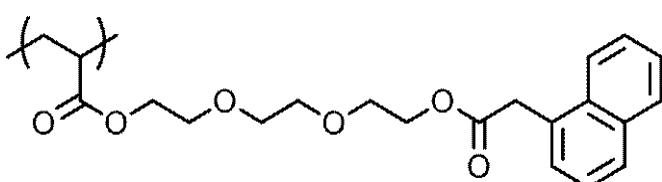
【0016】

以下に、前記一般式(1b)で表される構造単位の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【化 1 3】

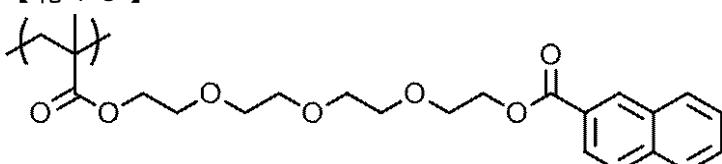


【化 1 4】



10

【化 1 5】



【0017】

- 一般式 (1c) で表される構造単位 -

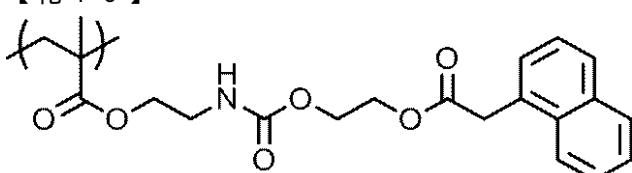
20

前記一般式 (1c) において、 R_3 は水素原子及びメチル基のいずれかであり、 e は 2 ~ 10 の整数を表す。

【0018】

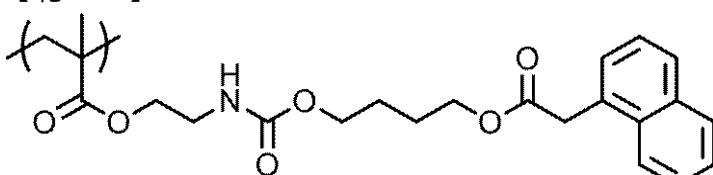
以下に、前記一般式 (1c) で表される構造単位の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【化 1 6】

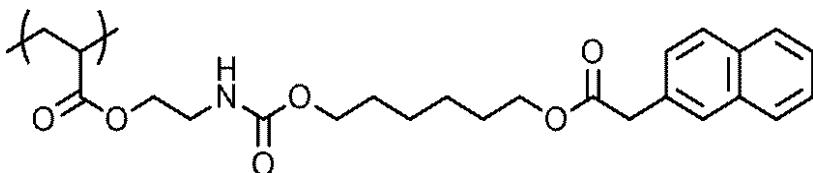


30

【化 1 7】

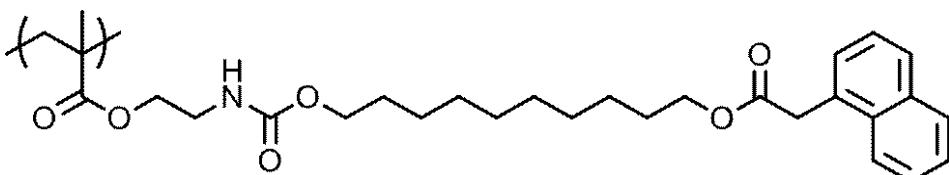


【化 1 8】



40

【化 1 9】



【0019】

50

顔料吸着に有利なナフチル基を、高分子主鎖から離した位置に配置することにより、顔料吸着部位とイオン性部位が機能分離された、顔料吸着に有利な分散剤となり、優れた顔料分散性、インク保存性が得られる。

本発明においては、ナフチル基を含有する共重合体において、アニオン性基を有する構造単位及び前記一般式(1a)、前記一般式(1b)及び前記一般式(1c)のいずれかで表される構造単位を有することにより、優れた顔料分散性、インク保存性に加え、記録装置(インクジェットプリンター)を長期放置後の吐出回復性を改善できることを見出した。

そのメカニズムについては明らかではないが、次のように推測される。顔料吸着に有利なナフチル基を有することで、水分が蒸発し、有機溶剤がリッチになっても、吸着が維持され、再吐出したときの再分散性がよくなると考えられる。また、公知の共重合体に比べ、隣接する構造単位間の相互作用が低減されており、水分が蒸発してインクの固形分濃度が上昇した場合でも、共重合体の凝集、析出が抑制されるため、優れた吐出回復性を示すと考えられる。10

【0020】

前記一般式(1a)、及び前記一般式(1b)は、ナフチル基がエステル結合、アルキル基、エステル結合の順に主鎖骨格に結合している。このような構造とすることで、構造単位間の相互作用が低減されると考えられる。

前記一般式(1a)で表される構造単位において、aが6より小さいと、顔料吸着部位とイオン性部位の機能分離効果が小さくなり、インク保存性、吐出回復性が悪化する。また、aが10より大きいと、粘度が上昇しやすくなり、吐出回復性が悪化する。20

前記一般式(1b)の構造単位において、cが3より小さいと、顔料吸着部位とイオン性部位の機能分離効果が小さくなり、インク保存性、吐出回復性が悪化する。cが4より大きいと、粘度が上昇しやすくなり、吐出回復性が悪化する。

前記一般式(1c)の構造単位は、構造単位間の相互作用力向上の一因となるウレタン結合を有しているが、ナフチル基がメチレン結合を介してエステル基に結合している。このような構造を取ることで、ナフチル基間の相互作用が低減され、吐出回復性が向上すると考えられる。前記一般式(1c)の構造単位において、eが2より小さいと、顔料吸着部位とイオン性部位の機能分離効果が小さくなり、インク保存性、吐出回復性が悪化する。eが10より大きいと、粘度が上昇しやすくなり、吐出回復性が悪化する。30

【0021】

また、インクに本発明における共重合体を用いると、普通紙に記録した場合でも高い画像濃度が得られる。メカニズムは定かではないが、以下のように推定される。

即ち、本発明における共重合体を用いたインクは、顔料の分散安定性が高いことから、普通紙表面に付着した際にも、粗大粒子を形成しにくいと考えられる。粗大粒子が形成された場合、普通紙表面に顔料が付着しない露出部分ができやすく、画像濃度が低下する。本発明における共重合体を用いたインクは、普通紙表面を均一に顔料で被覆することができ、高い画像濃度が得られる。

前記共重合体における、前記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位の含有率は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記共重合体全量に対して、60質量%以上90質量%以下が好ましく、75質量%以上90質量%以下がより好ましい。前記含有率が、好ましい範囲内であると、インクに用いた場合、画像濃度と保存安定性、吐出回復性が良好となる点で有利である。40

【0022】

- アニオン性基を有する構造単位 -

前記アニオン性基を有する構造単位は、アニオン性基を有するモノマーを共重合することにより形成される。

前記アニオン性基を有するモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマーなどが挙げられる。

前記不飽和カルボン酸モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコ

50

ン酸、マレイン酸、フマル酸などが挙げられる。

前記不飽和スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。

前記不飽和リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

これらの中でも、保存安定性の点で、カルボキシル基を有するモノマーであることが好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸であることが更に好ましい。

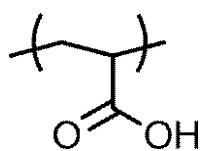
【0023】

10

以下に、前記アニオン性基を有する構造単位の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

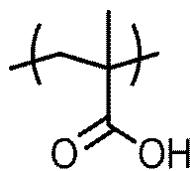
【0024】

【化20】



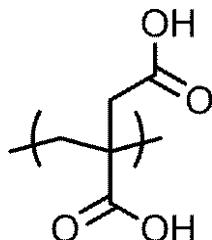
【化21】

20

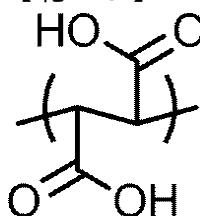


【化22】

30



【化23】



【0025】

40

前記アニオン性基を有するモノマーは、1種単独で、又は2種以上を混合して用いてよい。

前記アニオン性基を有する構造単位は、塩基により中和されていてよい。

前記塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリオクチルメチルアンモニウムヒドロキシド、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド、ブ

50

ロピルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシリトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ノニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジテトラデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、アンモニア水、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。
10

前記中和処理は、前記アニオン性基を有するモノマーを共重合する際にあってもよいし、共重合体を溶解させる際にあってもよい。

前記共重合体における、前記アニオン性基を有する構造単位の含有率は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記共重合体全量に対して、10質量%以上40質量%以下が好ましく、10質量%以上25質量%以下がより好ましい。前記含有率が、好ましい範囲内であると、インクに用いた場合、画像濃度と保存安定性、吐出回復性が良好となる点で有利である。
20

【0026】

前記共重合体における前記アニオン性基を有する構造単位と前記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位の含有率の合計が、90質量%以上であることが好ましい。前記含有率が、好ましい範囲内であると、顔料吸着基とイオン性基の機能分離効果がより発揮されやすくなり、インクに用いた場合、画像濃度と保存安定性、吐出回復性が良好となる点で有利である。

【0027】

- その他の構造単位 -

本発明においては、前記一般式(1a)、(1b)及び(1c)のいずれかで表される構造単位、アニオン性基を有する構造単位以外に、その他の重合性モノマーからなる構造単位を有することができる。

前記その他の重合性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、重合性の疎水性モノマー、重合性の親水性モノマー、重合性界面活性剤などが挙げられる。

前記重合性の疎水性モノマーとしては、例えば、スチレン、-メチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-クロロメチルスチレン等の芳香族環を有する不飽和エチレンモノマー；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、(メタ)アクリル酸ラウリル(C12)、(メタ)アクリル酸トリデシル(C13)、(メタ)アクリル酸テトラデシル(C14)、(メタ)アクリル酸ペンタデシル(C15)、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル(C16)、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル(C17)、(メタ)アクリル酸ノナデシル(C19)、(メタ)アクリル酸エイコシル(C20)、(メタ)アクリル酸ヘンイコシル(C21)、(メタ)アクリル酸ドコシル(C22)等の(メタ)アクリル酸アルキル；1-ヘプテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、3,3-ジメチル-1-ヘキセン、3,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、1-ノネン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、
40
50

1 - テトラデセン、1 - ペンタデセン、1 - ヘキサデセン、1 - ヘプタデセン、1 - オクタデセン、1 - ノナデセン、1 - エイコセン、1 - ドコセン等のアルキル基を持つ不飽和エチレンモノマーなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0028】

前記重合性の親水性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルピロリドン、アクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - オクチルアクリルアミド、N - t - オクチルアクリルアミド等の非イオン性不飽和エチレンモノマーなどが挙げられる。

【0029】

前記共重合体の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で、5,000以上40,000以下が好ましい。前記重量平均分子量が、好ましい範囲内であると、インクに用いた場合、画像濃度と保存安定性、吐出回復性が良好となる点で有利である。

【0030】

前記共重合体の構造は、NMRやIRなどの一般的な分析方法を使用すれば分析可能である。

10

20

【0031】

<共重合体の合成>

本発明における共重合体は、下記一般式(2a)、(2b)及び(2c)のいずれかで表されるモノマーと、アニオン性基を有するモノマーとを含む重合性材料のラジカル重合により合成される。

【0032】

-一般式(2a)のモノマー-

前記一般式(2a)において、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかであり、aは6~10の整数、bは0又は1の整数を表す。

【0033】

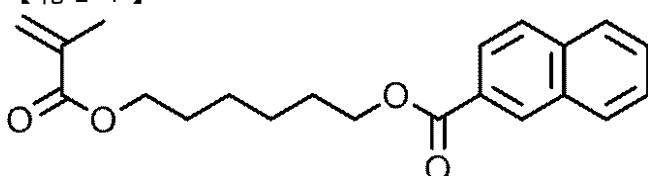
30

以下に前記一般式(2a)で表されるモノマーの具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【0034】

[M - a1]

【化24】

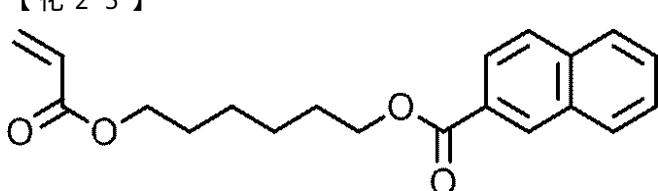


40

【0035】

[M - a2]

【化25】

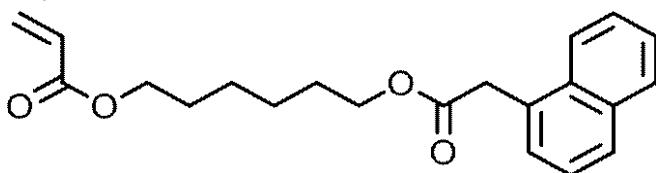


【0036】

[M - a3]

50

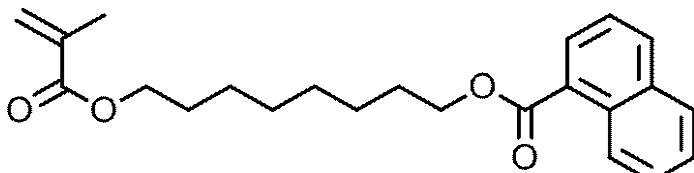
【化26】



【0037】

[M-a4]

【化27】

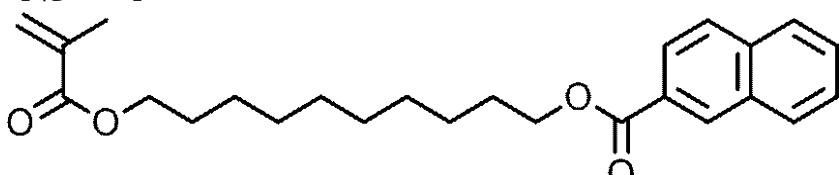


10

【0038】

[M-a5]

【化28】

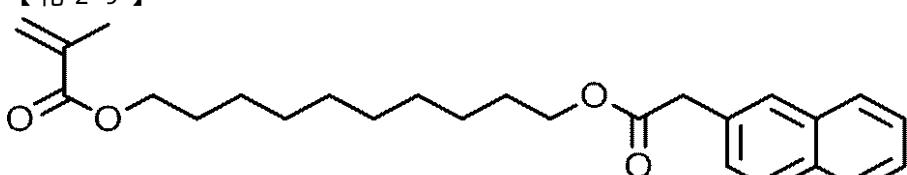


20

【0039】

[M-a6]

【化29】



30

【0040】

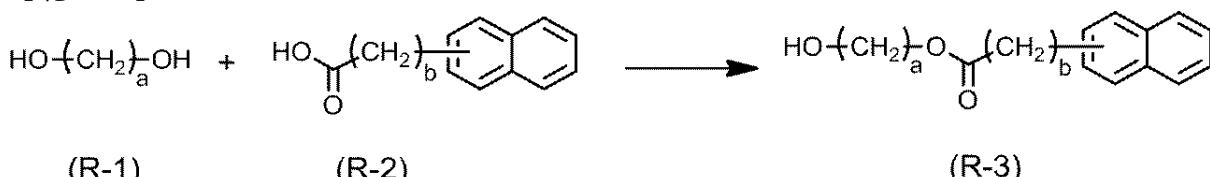
前記一般式(2a)で表されるモノマーは、以下のようにして合成し、使用することができる。

即ち、下記反応式(1)に示すように、まず、ジオール化合物(R-1)とカルボキシル基を有するナフタレン誘導体(R-2)を、酸触媒存在下で反応させて、反応中間体(R-3)を得る。

【0041】

[反応式1]

【化30】



【0042】

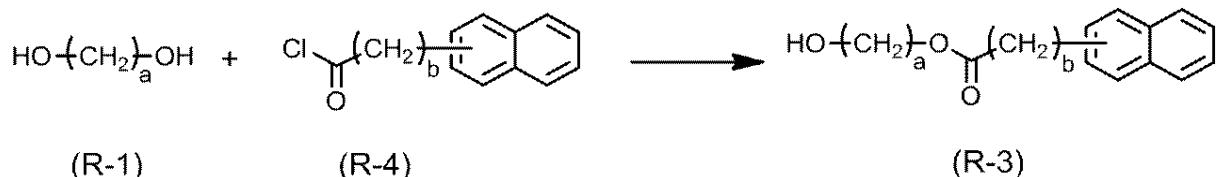
また別の方法としては、下記反応式(2)に示すように、カルボキシル基を有するナフタレン誘導体の酸塩化物(R-4)と、ジオール化合物(R-1)を、アミン又はピリジンなどの酸受容体の存在下で反応させて、反応中間体(R-3)を得ることもできる。

【0043】

[反応式2]

50

【化31】



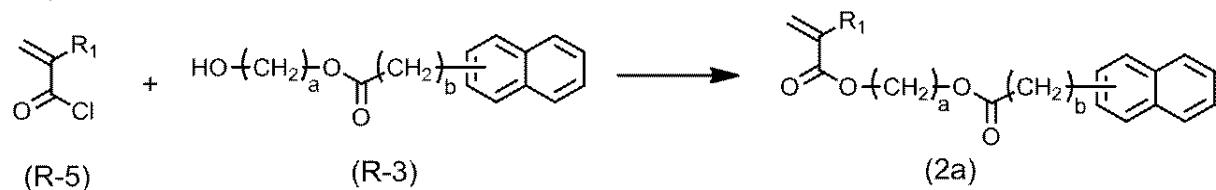
【0044】

次いで、下記反応式(3)に示すように、(メタ)アクリル酸クロリド(R-5)と前記(R-3)とを反応させて、前記一般式(2a)で表されるモノマーを得ることができ。 10

【0045】

【反応式3】

【化32】



【0046】

-一般式(2b)のモノマー-

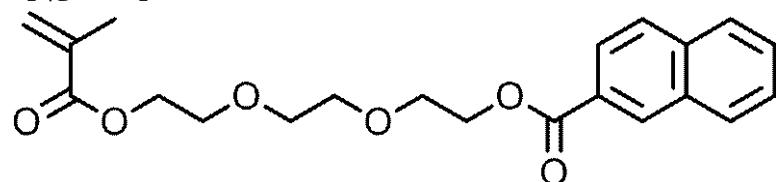
前記一般式(2b)において、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかであり、cは3又は4の整数、bは0又は1の整数を表す。 20

以下に前記一般式(2b)で表されるモノマーの具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【0047】

【M-b1】

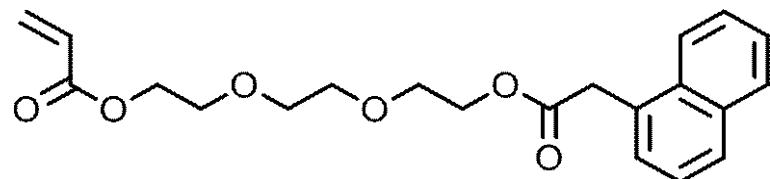
【化33】



【0048】

【M-b2】

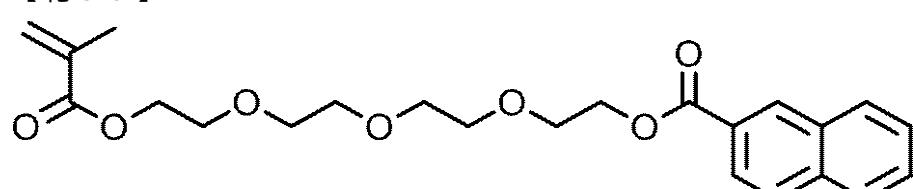
【化34】



【0049】

【M-b3】

【化35】



【0050】

前記一般式(2b)で表されるモノマーは、以下のようにして合成し、使用することが 50

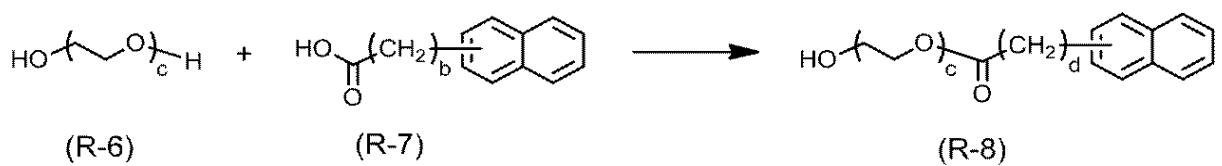
である。

即ち、下記反応式(4)に示すように、まず、エチレングリコールの縮合物(R-6)とカルボキシル基を有するナフタレン誘導体(R-7)を、酸触媒存在下で反応させて、反応中間体(R-8)を得る。

〔 0 0 5 1 〕

「反應式 4」

【化 3 6】



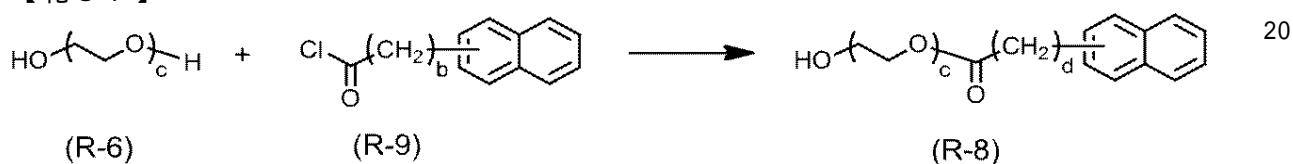
【 0 0 5 2 】

また別の方法としては、下記反応式(5)に示すように、カルボキシル基を有するナフタレン誘導体の酸塩化物(R-9)と、エチレングリコールの縮合物(R-6)を、アミン又はピリジンなどの酸受容体の存在下で反応させて、反応中間体(R-8)を得ることもできる。

(0 0 5 3)

「反應式 5」

【化 3 7】



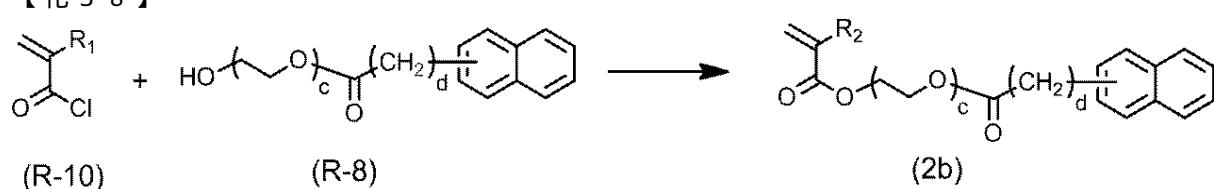
[0 0 5 4]

次いで、下記反応式(6)に示すように、(メタ)アクリル酸クロリド(R-10)と前記(R-8)とを反応させて、前記一般式(2b)で表されるモノマーを得ることができる。

[0 0 5 5]

「反應式 6」

[反应式 3]



[0 0 5 6]

- 一般式 (2 c) のモノマ -

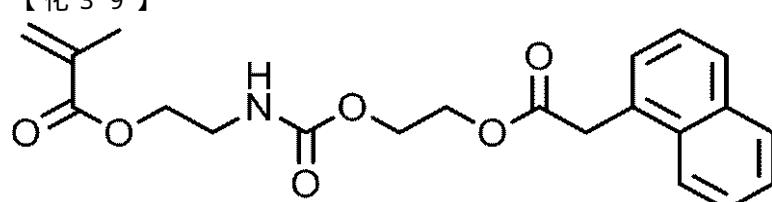
前記一般式(2c)において、 R_3 は水素原子及びメチル基のいずれかであり、eは2~10の整数を表す。

以下に前記一般式(2c)で表されるモノマーの具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

[00571]

[M - C 1]

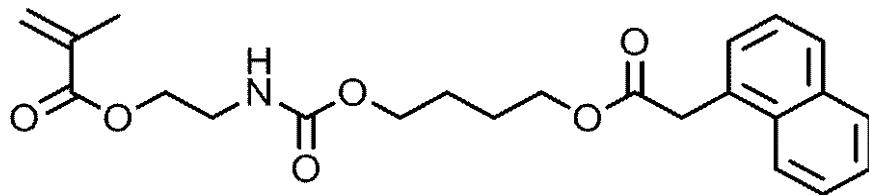
[443 9]



[0 0 5 8]

[M - c 2]

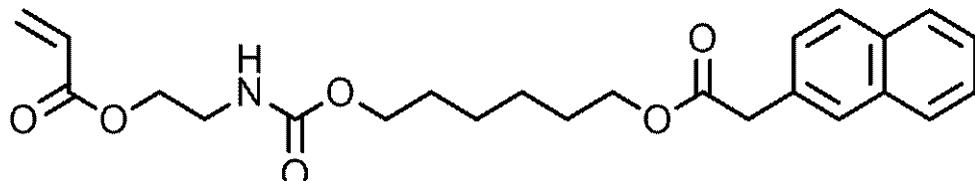
【化 4 0 】



【 0 0 5 9 】

[M - c 3]

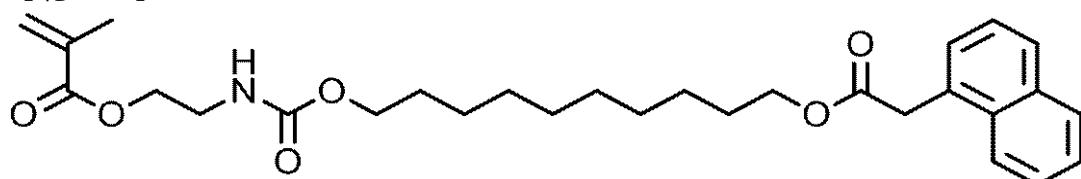
【化 4 1】



[0 0 6 0]

[M - C 4]

【化 4 2】



【 0 0 6 1 】

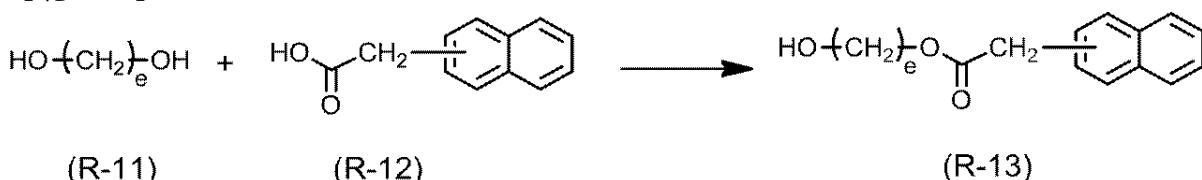
前記一般式(2c)で表されるモノマーは、以下のようにして合成し、使用することができる。

即ち、下記反応式(7)に示すように、まず、ジオール化合物(R-11)とナフタレン酢酸(R-12)を、酸触媒存在下で反応させて、反応中間体(R-13)を得る。

【 0 0 6 2 】

「反應式 7」

【化 4 3】



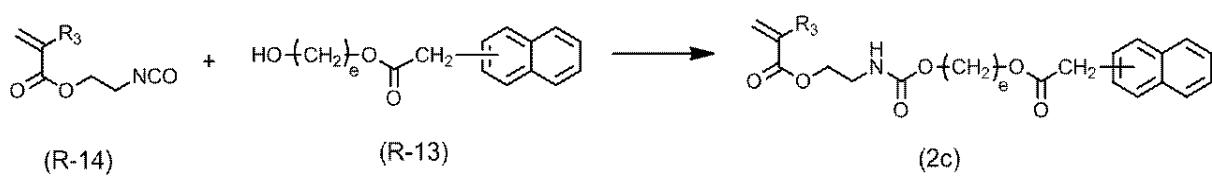
[0 0 6 3]

次いで、下記反応式(8)に示すように、(メタ)アクリル酸2-イソシアナトエチル(A-14)と前記(A-13)とを反応させて、前記一般式(2c)で表されるモノマーを得ることができる。

【 0 0 6 4 】

「反應式 8」

【化 4 4】



【 0 0 6 5 】

本発明における共重合体の合成方法としては、重合操作及び分子量の調整が容易なこと

から、ラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましく、溶液中で重合反応を行う溶液重合法が更に好ましい。

前記溶液重合法でラジカル重合を行う際に好ましい溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、イソプロパノール、エタノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなどが挙げられる。これらの中でも、ケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤が好ましい。

【0066】

前記ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、シアノ系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2,2'-イソバレロニトリル)、非シアノ系のジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレートなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、分子量の制御がしやすく分解温度が低い点から、有機過酸化物、アゾ系化合物が好ましく、アゾ系化合物が特に好ましい。

前記ラジカル重合開始剤の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、重合性モノマーの総量に対して、1質量%以上10質量%以下が好ましい。

【0067】

前記ポリマーの分子量を調整するために、連鎖移動剤を適量添加してもよい。

前記連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-ブロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、1-ドデカンチオール、チオグリセロールなどが挙げられる。

重合温度は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50以上150以下が好ましく、60以上100以下がより好ましい。重合時間についても特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3時間以上48時間以下が好ましい。

【0068】

本発明で用いられる共重合体の前記インクにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、固形分で、0.05質量%以上10質量%以下が好ましく、0.3質量%以上5質量%以下がより好ましい。

前記含有量が、0.05質量%以上から分散性及び保存性の向上効果が認められ、10質量%以下であると、インクをヘッドから吐出する際に適した粘度範囲とすることが可能となる。

本発明で用いられる共重合体は、特に制限はなく、顔料の分散剤としても、顔料分散体への添加剤としても使用できる。顔料の分散剤として使用すれば、水溶性有機溶剤の含有量が多いインクでの保存安定性の一層の向上が認められる。

本発明で用いられる共重合体の含有量は、顔料分散剤として使用する場合には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。そして、前記顔料100質量部に対して、1質量部以上100質量部以下が好ましく、5質量部以上80質量部以下がより好ましい。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、画像濃度と保存安定性が良好となる点で有利である。

【0069】

<水>

前記水としては、例えば、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。

前記水の前記インクにおける含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、10質量%以上90質量%以下が好ましく、20質量%以上60質量%以下がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0070】

<色材>

前記色材としては、顔料や染料を用いることができる。前記共重合体の色材への吸着能は染料よりも顔料の方が優れている点や、耐水性と耐光性の点から顔料が好ましい。

【0071】

前記顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒色用或いはカラー用の無機顔料や有機顔料などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0072】

前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを用いることができる。 10

黒色用の顔料としては、例えば、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、銅、鉄 (C.I. ピグメントブラック11) 等の金属類、酸化チタン等の金属酸化物類、アニリンブラック (C.I. ピグメントブラック1) 等の有機顔料などが挙げられる。

前記カーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が 15 nm 以上 40 nm 以下、 BET 法による比表面積が 50 m² / g 以上 300 m² / g 以下、 DBP 吸油量が 40 mL / 100 g 以上 150 mL / 100 g 以下、揮発分が 0.5 % 以上 10 % 以下、 pH が 2 以上 9 以下を有するものが好ましい。 20

【0073】

前記有機顔料としては、例えば、アゾ顔料 (アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料 (例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート (例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

これらの顔料のうち、特に、水と親和性のよいものが好ましく用いられる。

【0074】

前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などが挙げられる。 30

前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、ローダミン B レーキ顔料などが挙げられる。

前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなどが挙げられる。

【0075】

イエロー用の顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、C.I. ピグメントイエロー-1、C.I. ピグメントイエロー-2、C.I. ピグメントイエロー-3、C.I. ピグメントイエロー-12、C.I. ピグメントイエロー-13、C.I. ピグメントイエロー-14、C.I. ピグメントイエロー-16、C.I. ピグメントイエロー-17、C.I. ピグメントイエロー-73、C.I. ピグメントイエロー-74、C.I. ピグメントイエロー-75、C.I. ピグメントイエロー-83、C.I. ピグメントイエロー-93、C.I. ピグメントイエロー-95、C.I. ピグメントイエロー-97、C.I. ピグメントイエロー-98、C.I. ピグメントイエロー-114、C.I. ピグメントイエロー-120、C.I. ピグメントイエロー-128、C.I. ピグメントイエロー-129、C.I. ピグメントイエロー-138、C.I. ピグメントイエロー-150、C.I. ピグメントイエロー-151、C.I. ピグメントイエロー-154、C.I. ピグメ 40

ントイエロー-155、C.I.ピグメントイエロー-174、C.I.ピグメントイエロー-180などが挙げられる。

【0076】

マゼンタ用の顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド12、C.I.ピグメントレッド48(Ca)、C.I.ピグメントレッド48(Mn)、C.I.ピグメントレッド57(Ca)、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド112、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド168、C.I.ピグメントレッド176、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19などが挙げられる。

【0077】

シアン用の顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー2、C.I.ピグメントブルー3、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:34、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー22、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー63、C.I.ピグメントブルー66；C.I.バットブルー4、C.I.バットブルー60などが挙げられる。

【0078】

なお、イエロー顔料としてC.I.ピグメントイエロー-74、マゼンタ顔料としてC.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントバイオレッド19、シアン顔料としてC.I.ピグメントブルー15:3を用いることにより、色調、耐光性が優れ、バランスの取れたインクを得ることができる。

【0079】

本発明のインクには、本発明のために新たに製造された色材も使用可能である。

また、得られる画像の発色性の点から、自己分散顔料を用いてもよく、アニオン性自己分散顔料が好ましい。前記アニオン性自己分散顔料とは、顔料表面に直接又は他の原子団を介してアニオン性官能基を導入することにより分散安定化させた顔料をいう。

分散安定化させる前の顔料としては、例えば、国際公開第2009/014242号パンフレットに列挙されているような、従来公知の様々な顔料を用いることができる。

なお、アニオン性官能基とは、pH7.0において半数以上の水素イオンが解離する官能基をいう。アニオン性官能基の具体例としては、カルボキシル基、スルホ基、及びホスホン酸基等を挙げることができる。中でも、得られる画像の光学濃度を高める点から、カルボキシル基又はホスホン酸基が好ましい。

顔料の表面にアニオン性官能基を導入する方法としては、例えば、カーボンブラックを酸化処理する方法が挙げられる。

酸化処理方法の具体例としては、次亜塩素酸塩、オゾン水、過酸化水素、亜塩素酸塩、又は硝酸等により処理する方法や、特許第3808504号公報、特表2009-515007号公報、及び特表2009-506196号公報に記載されているようなジアゾニウム塩を用いる表面処理方法が挙げられる。

また、表面に親水性の官能基が導入された市販の顔料としては、例えば、CW-1、CW-2、CW-3(以上、オリエント化学工業株式会社製)；CAB-O-JET200、CAB-O-JET300、CAB-O-JET400(キャボット社製)などが挙げられる。

【0080】

前記顔料の前記インク中の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5質量%以上20質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下がより好ましい。

【0081】

前記染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料を使用することができる。

前記酸性染料及び食用染料としては、例えば、C.I.アシッドブラック1、2、7、24、26、94、C.I.アシッドイエロー-17、23、42、44、79、142、C.I.アシッドブルー9、29、45、92、249、C.I.アシッドレッド1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289、C.I.フードブラック1、2、C.I.フードイエロー-3、4、C.I.フードレッド7、9、14などが挙げられる。

前記直接性染料としては、例えば、C.I.ダイレクトブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、(168)、171、C.I.ダイレクトイエロー-1、12、24、26、33、44、50、86、120、132、142、144、C.I.ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、87、90、98、163、165、199、202、C.I.ダイレクトレッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227、C.I.ダイレクトオレンジ26、29、62、102などが挙げられる。

前記塩基性染料としては、例えば、C.I.ベーシックブラック2、8、C.I.ベーシックイエロー-1、2、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、40、41、45、49、51、53、63、64、65、67、70、73、77、87、91、C.I.ベーシックブルー-1、3、5、7、9、21、22、26、35、41、45、47、54、62、65、66、67、69、75、77、78、89、92、93、105、117、120、122、124、129、137、141、147、155、C.I.ベーシックレッド2、12、13、14、15、18、22、23、24、27、29、35、36、38、39、46、49、51、52、54、59、68、69、70、73、78、82、102、104、109、112などが挙げられる。

前記反応性染料としては、例えば、C.I.リアクティブブラック3、4、7、11、12、17、C.I.リアクティブイエロー-1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65、67、C.I.リアクティブブルー-1、2、7、14、15、23、32、35、38、41、63、80、95、C.I.リアクティブレッド1、14、17、25、26、32、37、44、46、55、60、66、74、79、96、97などが挙げられる。

【0082】

本発明のインクは、普通紙やコート紙などへの浸透性を高めて、更にピーディングの発生を抑制するために、また、湿潤効果を利用してインクの乾燥を防止するために、有機溶剤を含有することが好ましい。

【0083】

<有機溶剤>

本発明に使用する有機溶剤としては特に制限されず、水溶性有機溶剤を用いることができる。例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類や多価アルコールアリールエーテル類などのエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類が挙げられる。

水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、2,5-ヘ

10

20

30

40

50

キサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、エチル-1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ペトリオール等の多価アルコール類、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ブチルエーテル、テトラエチ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等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、-カブロラクタム、-ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオニアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオニアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられる。10

湿潤剤として機能するだけでなく、良好な乾燥性を得られることから、沸点が250以下の中溶剤を用いることが好ましい。

【0084】

炭素数8以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物も好適に使用される20。炭素数8以上のポリオール化合物の具体例としては、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールなどが挙げられる。

グリコールエーテル化合物の具体例としては、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ブチルエーテル、テトラエチ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等の多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類などが挙げられる。

【0085】

炭素数8以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物は、記録媒体として紙を用いた場合に、インクの浸透性を向上させることができる。30

【0086】

有機溶剤のインク中における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、10質量%以上60質量%以下が好ましく、20質量%以上60質量%以下がより好ましい。

【0087】

本発明のインクは、普通紙やコート紙などへの浸透性と濡れ性を高めて、更にビーディングの発生を抑制するために、界面活性剤を含有することが好ましい。

【0088】

<界面活性剤>

界面活性剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。40

シリコーン系界面活性剤には特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。中でも高pHでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。また、前記シリコーン系界面活性剤として、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤を用いることもでき、例えば、ポリアルキレンオキシド構造をジ50

メチルシロキサンの S_i 部側鎖に導入した化合物等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物が、起泡性が小さいので特に好ましい。前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、 L_i 、 Na 、 K 、 NH_4 、 $NH_3CH_2CH_2OH$ 、 $NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $NH(CH_2CH_2OH)_3$ 等が挙げられる。10

両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。20

アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩、などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0089】

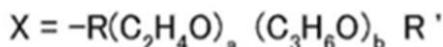
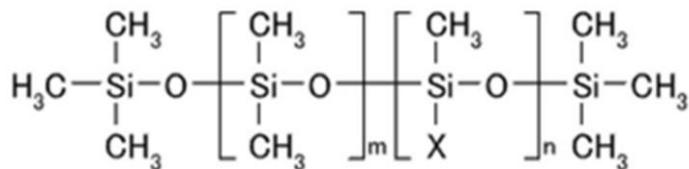
前記シリコーン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤が水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。30

このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学などから入手できる。

上記のポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、一般式 ($S - 1$) 式で表わされる、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンの S_i 部側鎖に導入したものなどが挙げられる。40

【一般式 ($S - 1$)】

【化45】



10

(但し、一般式(S-1)式中、m、n、a、及びbは整数を表わす。R及びR'はアルキル基、アルキレン基を表わす。)

上記のポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤としては、市販品を用いることができ、例えば、KF-618、KF-642、KF-643(信越化学工業株式会社)、EMALEX-SS-5602、SS-1906EX(日本エマルジョン株式会社)、FZ-2105、FZ-2118、FZ-2154、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、FZ-2164(東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社)、BYK-33、BYK-387(ピックケミー株式会社)、TSF4440、TSF4452、TSF4453(東芝シリコン株式会社)などが挙げられる。

【0090】

20

前記フッ素系界面活性剤としては、フッ素置換した炭素数が2~16の化合物が好ましく、フッ素置換した炭素数が4~16である化合物がより好ましい。

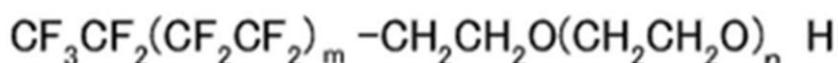
フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。

これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少ないため好ましく、特に一般式(F-1)及び一般式(F-2)で表わされるフッ素系界面活性剤が好ましい。

[一般式(F-1)]

【化46】

30



上記一般式(F-1)で表される化合物において、水溶性を付与するためにmは0~10の整数が好ましく、nは0~40の整数が好ましい。

[一般式(F-2)]



上記一般式(F-2)で表される化合物において、YはH、又はCnF_{2n+1}でnは1~6の整数、又はCH₂CH(OH)CH₂-CnF_{2n+1}でnは4~6の整数、又はCpH_{2p+1}でpは1~19の整数である。aは4~14の整数である。

40

上記のフッ素系界面活性剤としては市販品を使用してもよい。

この市販品としては、例えば、サーフロンS-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145(いずれも、旭硝子株式会社製)；フルラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431(いずれも、住友スリーエム株式会社製)；メガファックF-470、F-1405、F-474(いずれも、DIC株式会社製)；ゾニール(Zonyl)TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、UR(いずれも、DuPont社製)；FT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW(いずれも、株式会社ネオス社製)、ポリフォックスPF-136A、PF-156A、PF-

50

151N、PF-154、PF-159（オムノバ社製）、ユニダインDSN-403N（ダイキン工業株式会社製）などが挙げられ、これらの中でも、良好な印字品質、特に発色性、紙に対する浸透性、濡れ性、均染性が著しく向上する点から、DuPont社製のFS-300、株式会社ネオス製のFT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW、オムノバ社製のポリフォックスピF-151N及びダイキン工業株式会社製のユニダインDSN-403Nが特に好ましい。

【0091】

インク中における界面活性剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、濡れ性、吐出安定性に優れ、画像品質が向上する点から、0.001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上5質量%以下がより好ましい。

【0092】

本発明のインクには、前記その他の成分として、例えば、防腐防黴剤、防錆剤、pH調整剤などを必要に応じて含有することが好ましい。

【0093】

<防腐防黴剤>

防腐防黴剤としては、特に制限はなく、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンなどが挙げられる。

【0094】

<防錆剤>

防錆剤としては、特に制限はなく、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0095】

<pH調整剤>

pH調整剤としては、pHを7以上に調整することが可能であれば、特に制限はなく、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンなどが挙げられる。

【0096】

インクの物性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、粘度、表面張力、pH等が以下の範囲であることが好ましい。

インクの25での粘度は、印字濃度や文字品位が向上し、また、良好な吐出性が得られる点から、5mPa·s以上30mPa·s以下が好ましく、5mPa·s以上25mPa·s以下がより好ましい。ここで、粘度は、例えば回転式粘度計（東機産業社製RE-80L）を使用することができる。測定条件としては、25で、標準コーンローター（1°34'×R24）、サンプル液量1.2mL、回転数50rpm、3分間で測定可能である。

インクの表面張力としては、記録媒体上で好適にインクがレベリングされ、インクの乾燥時間が短縮される点から、25で、35mN/m以下が好ましく、32mN/m以下がより好ましい。

インクのpHとしては、接液する金属部材の腐食防止の観点から、7~12が好ましく、8~11がより好ましい。

【0097】

（インクの製造方法）

本発明のインクの製造方法は、水、色材、及び共重合体を含有するインクの製造方法であって、共重合体の合成工程を含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

前記共重合体の合成工程は、上述した共重合体の合成方法と同様である。

【0098】

前記その他の工程としては、例えば、混合工程などが挙げられる。

前記混合工程は、前記水、前記色材、前記共重合体、及び前記その他の成分を分散乃至溶解し、攪拌混合する工程である。

前記共重合体は、顔料分散体作製の際の顔料分散樹脂として用いてもよい。

10

20

30

40

50

前記分散は、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェイカー、超音波分散等により行うことができる。前記攪拌混合は、通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等により行うことができる。

【0099】

<記録媒体>

記録に用いる記録媒体としては、特に限定されないが、普通紙、光沢紙、特殊紙、布、フィルム、OHPシート、汎用印刷紙等が挙げられる。

【0100】

<記録物>

本発明のインク記録物は、記録媒体上に、本発明のインクを用いて形成された画像を有してなる。 10

インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法により記録して記録物とすることができます。

【0101】

(インク収容容器)

本発明のインク収容容器は、インクを収容するインク収容部を備えたインク収容容器であって、前記インク収容部に収容されたインクが、本発明のインクである。前記インクを容器中に収容し、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材を有する。

前記容器には特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク収容部などを少なくとも有するもの、などが好適である。 20

【0102】

<記録装置、記録方法>

本発明のインクは、インクジェット記録方式による各種記録装置、例えば、プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ／ファックス／コピア複合機、立体造形装置などに好適に使用することができる。

本発明において、記録装置、記録方法とは、記録媒体に対してインクや各種処理液等を吐出することができる装置、当該装置を用いて記録を行う方法である。記録媒体とは、インクや各種処理液が一時的にでも付着可能なものと意味する。

この記録装置には、インクを吐出するヘッド部分だけでなく、記録媒体の給送、搬送、排紙に係わる手段、その他、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。 30

記録装置、記録方法は、加熱工程に用いる加熱手段、乾燥工程に用いる乾燥手段を有しても良い。加熱手段、乾燥手段には、例えば、記録媒体の印字面や裏面を加熱、乾燥する手段が含まれる。加熱手段、乾燥手段としては、特に限定されないが、例えば、温風ヒーター、赤外線ヒーターを用いることができる。加熱、乾燥は、印字前、印字中、印字後などに行うことができる。

また、記録装置、記録方法は、インクによって文字、図形等の有意な画像が可視化されるものに限定されるものではない。例えば、幾何学模様などのパターン等を形成するもの、3次元像を造形するものも含まれる。 40

また、記録装置には、特に限定しない限り、吐出ヘッドを移動させるシリアル型装置、吐出ヘッドを移動させないライン型装置のいずれも含まれる。

更に、この記録装置には、卓上型だけでなく、A0サイズの記録媒体への印刷も可能とする広幅の記録装置や、例えばロール状に巻き取られた連続用紙を記録媒体として用いることが可能な連帳プリンタも含まれる。

記録装置の一例について図1乃至図2を参照して説明する。図1は同装置の斜視説明図である。図2はメインタンクの斜視説明図である。記録装置の一例としての画像形成装置400は、シリアル型画像形成装置である。画像形成装置400の外装401内に機構部420が設けられている。ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色用のメインタンク410(410k, 410c, 410m, 410y)の各イ 50

ンク収容部411は、例えばアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。インク収容部411は、例えば、プラスチックス製の収容容器ケース414内に収容される。これによりメインタンク410は、各色のインクカートリッジとして用いられる。

一方、装置本体のカバー401cを開いたときの開口の奥側にはカートリッジホルダ404が設けられている。カートリッジホルダ404には、メインタンク410が着脱自在に装着される。これにより、各色用の供給チューブ436を介して、メインタンク410の各インク排出口413と各色用の吐出ヘッド434とが連通し、吐出ヘッド434から記録媒体ヘインクを吐出可能となる。

【0103】

10

なお、インクの使用方法としては、インクジェット記録方法に制限されず、広く使用することが可能である。インクジェット記録方法以外にも、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などが挙げられる。

【0104】

本発明のインクの用途は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、印刷物、塗料、コーティング材、下地用などに応用することが可能である。さらには、インクとして用いて2次元の文字や画像を形成するだけでなく、3次元の立体像（立体造形物）を形成するための立体造形用材料としても用いることができる。

立体造形物を造形するための立体造形装置は、公知のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、インクの収容手段、供給手段、吐出手段や乾燥手段等を備えるものを使用することができる。立体造形物には、インクを重ね塗りするなどして得られる立体造形物が含まれる。また、記録媒体等の基材上にインクを付与した構造体を加工してなる成形加工品も含まれる。前記成形加工品は、例えば、シート状、フィルム状に形成された記録物や構造体に対して、加熱延伸や打ち抜き加工等の成形加工を施したものであり、例えば、自動車、OA機器、電気・電子機器、カメラ等のメーターや操作部のパネルなど、表面を加飾後に成形する用途に好適に使用される。

20

【実施例】

【0105】

30

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

また、実施例及び比較例で用いた共重合体の平均分子量は、以下のようにして求めた。

【0106】

<共重合体の平均分子量測定>

G P C (G e l P e r m e a t i o n C h r o m a t o g r a p h y) により以下の条件で測定した。

- ・装置：G P C - 8 0 2 0 (東ソー株式会社製)
- ・カラム：T S K G 2 0 0 0 H X L 及び G 4 0 0 0 H X L (東ソー株式会社製)
- ・温度：40
- ・溶媒：T H F (テトラヒドロフラン)
- ・流速：1.0 m L / 分間

40

濃度0.5質量%の共重合体を1mL注入し、上記の条件で測定した共重合体の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して共重合体の重量平均分子量M_w、数平均分子量M_nを算出した。

【0107】

(モノマー合成例1)

- モノマーM-a1の合成 -

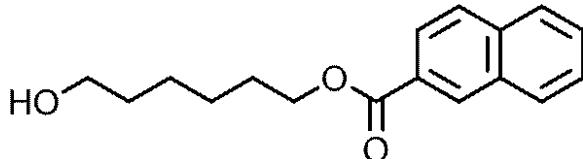
62.0 g (525 mmol) の1,6-ヘキサンジオール (東京化成工業株式会社製) を700mLの塩化メチレンに溶解し、20.7 g (262 mmol) のピリジンを加えた。

50

この溶液に、50.0 g (262 mmol) の2-ナフタレンカルボニルクロリド(東京化成工業株式会社製)を100mLの塩化メチレンに溶解した溶液を、2時間かけて攪拌しながら滴下した後、室温で6時間攪拌した。得られた反応溶液を水洗した後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として塩化メチレン/メタノール(体積比98/2)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、52.5 g の下記構造式(I-1)の反応中間体を得た。

[構造式(I-1)]

【化47】



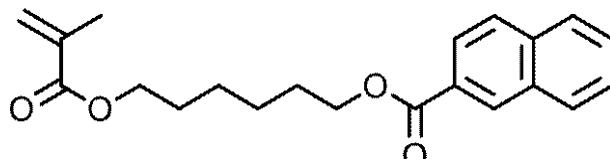
10

【0108】

次に、41.0 g (151 mmol) の前記構造式(I-1)の反応中間体を250mLの塩化メチレンに溶解させ、20.0 g (198 mmol) のトリエチルアミン(東京化成工業株式会社製)を加えた。この溶液を氷浴下で冷却し、20.0 g (191 mmol) のメタクリル酸クロリド(東京化成工業株式会社製)を、30分間かけて滴下した後、氷浴下で1時間攪拌、室温で3時間攪拌した。沈殿物をろ別し、ろ液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗った後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてn-ヘキサン/酢酸エチル(体積比6/1)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、39.4 g のモノマーM-a1を得た。

[モノマーM-a1]

【化48】



20

30

【0109】

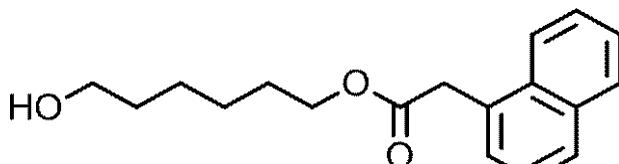
(モノマー合成例2)

-モノマーM-a3の合成-

150.0 g (1.26 mol) の1,6-ヘキサンジオール、50.0 g (0.268 mol) の1-ナフタレン酢酸(東京化成工業株式会社製)を反応容器に入れ、攪拌しながら70℃に加熱し、溶解させた。1.30 g の濃硫酸を加え、70℃で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、1.06 g の水酸化ナトリウムを600mLの水に溶解させた溶液を投入し、洗浄した。酢酸エチル500mLを投入し、有機相を抽出した後、更に水洗した。有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてn-ヘキサン/酢酸エチル(体積比3/2)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、61.5 g の下記構造式(I-2)で表される反応中間体を得た。

[構造式(I-2)]

【化49】



40

【0110】

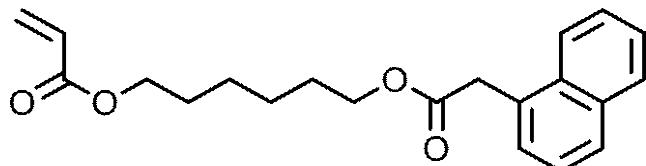
50

次に、43.0 g (150 mmol) の前記構造式 (I-2) で表される反応中間体を 250 mL の塩化メチレンに溶解させ、20.0 g (198 mmol) のトリエチルアミン (東京化成工業株式会社製) を加えた。この溶液を氷浴下で冷却し、17.4 g (19.2 mmol) のアクリル酸クロリド (東京化成工業株式会社製) を、30分間かけて滴下した後、氷浴下で1時間攪拌、室温で3時間攪拌した。沈殿物をろ別し、ろ液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗った後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてn-ヘキサン/酢酸エチル (体積比7/1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、37.6 g のモノマーM-a3を得た。

[モノマーM-a3]

10

【化50】



【0111】

(モノマー合成例3)

-モノマーM-a5の合成-

64.0 g (367 mmol) の1,10-デカンジオール (関東化学株式会社製) を 900 mL の乾燥テトラヒドロフランに溶解し、17.4 g (220 mmol) のピリジンを加えた。

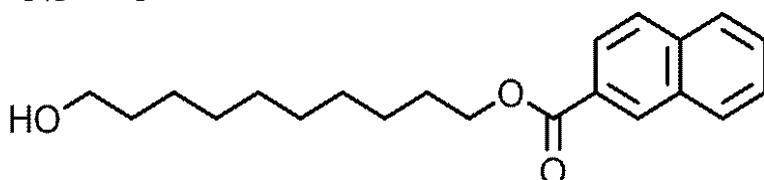
20

この溶液に、35.0 g (183 mmol) の2-ナフタレンカルボニルクロリド (東京化成工業株式会社製) を100 mL の塩化メチレンに溶解した溶液を、2時間かけて攪拌しながら滴下した後、室温で12時間攪拌した。酢酸エチル 500 mL を加え、水洗した後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてn-ヘキサン/酢酸エチル (体積比4/1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、43.1 g の下記構造式 (I-3) の反応中間体を得た。

[構造式 (I-3)]

30

【化51】



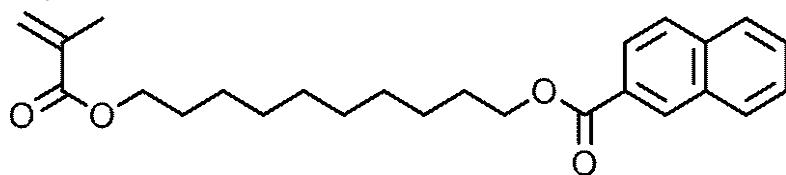
【0112】

次に、32.8 g (100 mmol) の前記構造式 (I-3) の反応中間体を 400 mL の塩化メチレンに溶解させ、17.2 g (170 mmol) のトリエチルアミン (東京化成工業株式会社製) を加えた。この溶液を氷浴下で冷却し、15.0 g (144 mmol) のメタクリル酸クロリド (東京化成工業株式会社製) を、30分間かけて滴下した後、氷浴下で1時間攪拌、室温で4時間攪拌した。反応液から溶媒を留去し、酢酸エチル 300 mL に溶解させた後、水洗した。有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてn-ヘキサン/塩化メチレン (体積比3/2) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、32.1 g のモノマーM-a5を得た。

40

[モノマーM-a5]

【化52】



【0113】

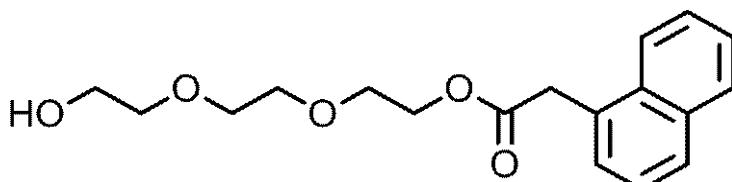
(モノマー合成例4)

-モノマーM-b2の合成-

120.1 g (800 mmol)のトリエチレングリコール(東京化成工業株式会社製)、37.2 g (200 mmol)の1-ナフタレン酢酸を反応容器に入れ、攪拌しながら70℃に加熱し、溶解させた。0.90 g の濃硫酸を加え、70℃で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、0.80 g の水酸化ナトリウムを500 mLの水に溶解させた溶液を投入し、洗浄した。酢酸エチル400 mLを投入し、有機相を抽出した後、更に水洗した。有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、塩化メチレン/メタノール(体積比19/1)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、48.7 g の下記構造式(I-4)の反応中間体を得た。

[構造式(I-4)]

【化53】

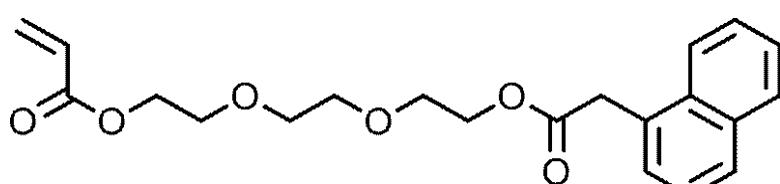


【0114】

次に、31.2 g (100 mmol)の前記構造式(I-4)で表される反応中間体を200 mLの塩化メチレンに溶解させ、14.1 g (140 mmol)のトリエチルアミン(東京化成工業株式会社製)を加えた。この溶液を氷浴下で冷却し、12.6 g (140 mmol)のアクリル酸クロリド(東京化成工業株式会社製)を、30分間かけて滴下した後、氷浴下で1時間攪拌、室温で3時間攪拌した。沈殿物をろ別し、ろ液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗った後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてn-ヘキサン/酢酸エチル(体積比3/2)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、30.5 g のモノマーM-b2を得た。

[モノマーM-b2]

【化54】



【0115】

(モノマー合成例5)

-モノマーM-b3の合成-

81.5 g (420 mmol)のテトラエチレングリコール(東京化成工業株式会社製)を900 mLの塩化メチレンに溶解し、16.6 g (210 mmol)のピリジンを加えた。

この溶液に、40.0 g (210 mmol)の2-ナフタレンカルボニルクロリド(東京化成工業株式会社製)を100 mLの塩化メチレンに溶解した溶液を、2時間かけて攪拌しながら滴下した後、室温で6時間攪拌した。得られた反応溶液を水洗した後、有機相

10

20

30

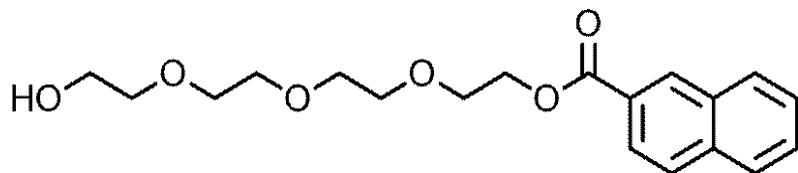
40

50

を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として塩化メチレン / メタノール (体積比 19 / 1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、39.8 g の下記構造式 (I-5) の反応中間体を得た。

[構造式 (I-5)]

【化55】



10

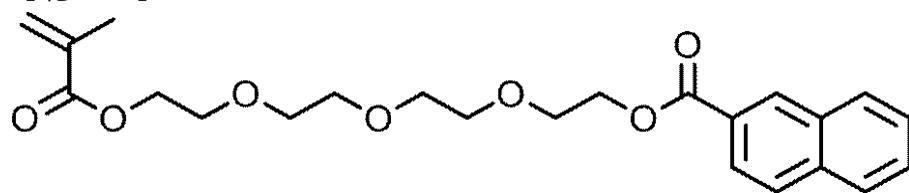
【0116】

次に、36.6 g (102 mmol) の前記構造式 (I-5) の反応中間体を 600 mL の塩化メチレンに溶解させ、18.5 g (183 mmol) のトリエチルアミン (東京化成工業株式会社製) を加えた。この溶液を氷浴下で冷却し、15.4 g (148 mmol) のメタクリル酸クロリド (東京化成工業株式会社製) を、30 分間かけて滴下した後、氷浴下で 1 時間攪拌、室温で 3 時間攪拌した。沈殿物をろ別し、ろ液を水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗った後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として n-ヘキサン / 酢酸エチル (体積比 3 / 2) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、38.3 g のモノマー M-b3 を得た。

20

[モノマー M-b3]

【化56】



【0117】

(モノマー合成例 6)

-モノマー M-c1 の合成 -

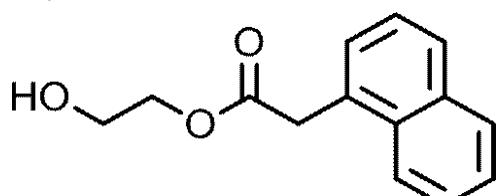
30

150.0 g (2.41 mol) のエチレングリコール (和光純薬工業株式会社製)、及び 50.0 g (0.268 mol) の 1-ナフタレン酢酸 (東京化成工業株式会社製) を反応容器に入れ、攪拌しながら 70 度に加熱し、溶解させた。1.10 g の濃硫酸を加え、70 度で 3 時間攪拌した。室温まで冷却した後、1.80 g の水酸化ナトリウムを 500 mL の水に溶解させた溶液を 250 mL 投入した。酢酸エチル 200 mL を投入し、水洗した後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてヘキサン / 酢酸エチル (体積比 3 / 2) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、38.7 g の下記構造式 (I-6) で表される反応中間体を得た。

30

[構造式 (I-6)]

【化57】



40

【0118】

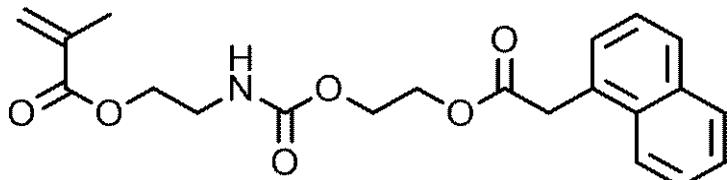
次に、35.7 g (155 mmol) の前記構造式 (I-6) で表される反応中間体を 100 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解し、50 度まで加熱した。この溶液に、24

50

0.0 g (155 mmol) の 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工株式会社製、カレンズMOI) を 20 mL の 乾燥メチルエチルケトンに溶解した溶液を、1 時間かけて攪拌しながら滴下した後、60 °C で 12 時間攪拌した。室温まで冷却した後、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として n-ヘキサン / �酢酸エチル (体積比 2 / 1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、44.2 g のモノマー M-c1を得た。

[モノマ - M - c 1]

【化 5 8】



10

[0 1 1 9]

(モノマー合成例7)

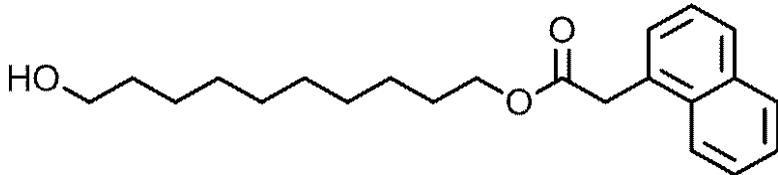
- モノマー M - c 4 の合成 -

120.0 g (688 mol) の 1,10-デカンジオール (東京化成工業株式会社製)、27.9 g (150 mmol) の 1-ナフタレン酢酸 (東京化成工業株式会社製) を反応容器に入れ、攪拌しながら 70℃ に加熱し、溶解させた。0.62 g の濃硫酸を加え、70℃ で 3 時間攪拌した。室温まで冷却した後、1.80 g の水酸化ナトリウムを 500 mL の水に溶解させた溶液を 150 mL 投入した。酢酸エチル 100 mL を投入し、水洗した後、有機相を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液としてヘキサン / 酢酸エチル (体積比 3 / 1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、42.4 g の下記構造式 (I-7) で表される反応中間体を得た。

30

[構造式 (I - 7)]

【化 5 9】



30

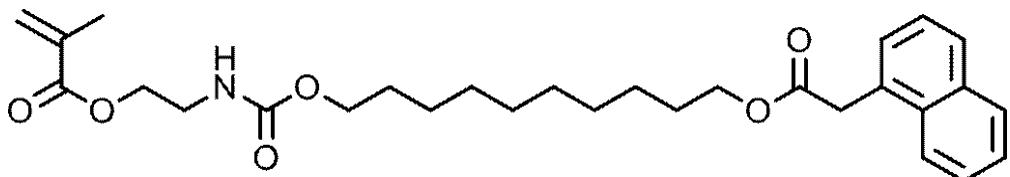
[0 1 2 0]

次に、34.2 g (100 mmol) の前記構造式 (I-7) で表される反応中間体を 100 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解し、50 ℃まで加熱した。この溶液に、15.5 g (100 mmol) の 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工株式会社製、カレンズMOI) を 20 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解した溶液を、1 時間かけて攪拌しながら滴下した後、60 ℃で 12 時間攪拌した。室温まで冷却した後、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として *n*-ヘキサン / 酢酸エチル (体積比 2 / 1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、38.1 g のモノマー M-c4 を得た。

40

[モノマ - M - c 4]

【化 6 0 】



【 0 1 2 1 】

(合成例 1)

50

- 共重合体 C P - 1 の合成 -

20.3 g (282 mmol) のアクリル酸 (東京化成工業株式会社製)、79.7 g (234 mmol) のモノマー M - a 1 を、500 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解してモノマー溶液を調製した。モノマー溶液の 10 質量 % をアルゴン気流下で 75 まで加熱した後、残りのモノマー溶液に 5.0 g の 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN、東京化成工業株式会社製) を溶解した溶液を 2 時間かけて滴下し、75 で 6 時間攪拌した。室温まで冷却し、得られた反応溶液をヘキサンに投下した。析出物した共重合体をろ別し、減圧乾燥して、95.7 g の [共重合体 C P - 1] (重量平均分子量 (M_w) : 22,500) を得た。

【0122】

10

(合成例 2 ~ 17)

- 共重合体 C P - 2 ~ 17 の合成 -

合成例 1 の共重合体 C P - 1 の合成において、表 1 - 1 に示す前記一般式 (2a)、(2b) 又は (2c) で表されるモノマー、アニオン性基を有するモノマー、及びその他のモノマーを使用し、表 1 - 2 に示す含有量の AIBN、-チオグリセロール (東京化成工業株式会社製) を使用し、表 1 - 2 に示す重合温度とした以外は、合成例 1 と同様にして、[共重合体 C P - 2 ~ 17] を得た。

得られた共重合体 C P - 2 ~ 17 のそれぞれの重量平均分子量 M_w は、表 1 - 2 に示すとおりである。

【0123】

20

【表 1 - 1】

共重合体の種類	一般式(2a)、(2b)、又は(2c)のモノマー		アニオン性基を有するモノマー		その他のモノマー	
	種類	含有量(質量部)	種類	含有量(質量部)	種類	含有量(質量部)
合成例1	CP-1	M-a1	79.7	AA	20.3	—
合成例2	CP-2	M-a3	82.5	AA	17.5	—
合成例3	CP-3	M-a5	77.5	AA	22.5	—
合成例4	CP-4	M-b2	83.0	AA	17.0	—
合成例5	CP-5	M-b3	76.3	MAA	23.7	—
合成例6	CP-6	M-c1	74.8	AA	25.2	—
合成例7	CP-7	M-c4	87.1	AA	12.9	—
合成例8	CP-8	M-c1	91.5	AA	8.5	—
合成例9	CP-9	M-a1	88.8	MAA	11.2	—
合成例10	CP-10	M-a5	75.4	MAA	24.6	—
合成例11	CP-11	M-c1	73.8	AA	26.2	—
合成例12	CP-12	M-b2	77.0	AA	23.0	—
合成例13	CP-13	M-a5	73.3	AA	26.7	—
合成例14	CP-14	M-a1	77.1	AA	22.9	—
合成例15	CP-15	M-b2	86.0	AA	14.0	—
合成例16	CP-16	M-a1	76.8	MAA	17.5	ドデシルメタクリレート
合成例17	CP-17	M-a1	78.1	AA	9.9	ステレン

表 1 - 1 中で用いた成分の詳細については、以下のとおりである。

・ AA : アクリル酸 (東京化成工業株式会社製)

・ MAA : メタクリル酸 (東京化成工業株式会社製)

50

- ・ドデシルメタクリレート(東京化成工業株式会社製)
- ・スチレン(東京化成工業株式会社製)。

【0124】

【表1-2】

共重合体の種類	重合開始剤AIBN	連鎖移動調整剤(チオグリセロール)		重合温度(°C)	一般式(2a)(2b)又は(2c)の比率(質量%)	重量平均分子量Mw	生成ポリマー
		含有量(質量部)	含有量(質量部)				含有量(質量部)
合成例1	CP-1	5.0	0	75	79.7	22500	95.7
合成例2	CP-2	4.0	0	75	82.5	26300	97.8
合成例3	CP-3	4.0	5.0	75	77.5	4600	97.7
合成例4	CP-4	4.5	0	75	83.0	21000	95.6
合成例5	CP-5	3.5	0	75	76.3	33000	96.7
合成例6	CP-6	5.0	0	75	74.8	22000	96.7
合成例7	CP-7	5.0	0	75	87.1	31500	99.3
合成例8	CP-8	3.0	0	75	91.5	27400	96.0
合成例9	CP-9	3.5	0	75	88.8	25000	98.0
合成例10	CP-10	4.0	5.0	75	75.4	4800	97.7
合成例11	CP-11	5.0	0	75	73.8	19600	96.3
合成例12	CP-12	1.0	0	65	77.0	43000	95.9
合成例13	CP-13	1.3	0	75	73.3	38600	96.0
合成例14	CP-14	5.0	3.0	75	77.1	5400	96.7
合成例15	CP-15	4.0	5.0	75	86.0	4500	96.9
合成例16	CP-16	3.5	0	75	76.8	26000	97.9
合成例17	CP-17	3.6	0	75	78.1	23500	97.7

【0125】

10

(顔料分散体の調製例1)

20

-顔料分散体PD-1の調製-

4.0質量部の共重合体CP-1を、pHが8.0となるように、80.0質量部のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に溶解した。得られた共重合体水溶液84.0質量部に対し、16.0質量部のカーボンブラック(NIPEREX150、デグサ社製)を加えて12時間攪拌した。

得られた混合物をディスクタイプのビーズミル(シンマルエンタープライズ社製、KDL型、メディア:直径0.1mmのジルコニアボール使用)を用いて、周速10m/sで1時間循環分散した後、平均孔径1.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、調整量のイオン交換水を加えて、97.0質量部の[顔料分散体PD-1](顔料固体分濃度:16質量%)を得た。

30

【0126】

40

(顔料分散体の調製例2~22)

-顔料分散体PD-2~22の調製-

顔料分散体PD-1の調製において、表2に示す含有量(質量部)で共重合体CP-2~17を使用し、表2に示す中和剤水溶液を使用し、表2に示す顔料を使用した以外は、顔料分散体の調製例1と同様にして、顔料分散体PD-2~22を得た。

【0127】

【表2】

顔料分散体の種類	共重合体		中和剤水溶液		顔料(質量部)			
	種類	含有量(質量部)	中和剤の種類	含有量(質量部)	カーボンブラック	ピグメントブルー15:3	ピグメントレッド122	ピグメントイエロー74
PD-1	CP-1	4.0	TEAOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-2	CP-2	4.0	TEAOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-3	CP-3	4.0	TEAOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-4	CP-4	4.0	TEAOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-5	CP-5	4.0	TEAOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-6	CP-6	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-7	CP-7	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-8	CP-8	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-9	CP-9	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-10	CP-10	4.0	DEA	80.0	16.0	—	—	—
PD-11	CP-11	4.0	DEA	80.0	16.0	—	—	—
PD-12	CP-12	4.0	DEA	80.0	16.0	—	—	—
PD-13	CP-13	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-14	CP-14	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-15	CP-15	4.0	NaOH	80.0	16.0	—	—	—
PD-16	CP-16	4.0	DEA	80.0	16.0	—	—	—
PD-17	CP-17	4.0	DEA	80.0	16.0	—	—	—
PD-18	CP-1	1.6	TEAOH	82.4	16.0	—	—	—
PD-19	CP-1	10.0	TEAOH	74.0	16.0	—	—	—
PD-20	CP-1	6.0	TEAOH	74.0	—	20.0	—	—
PD-21	CP-1	6.0	TEAOH	74.0	—	—	20.0	—
PD-22	CP-1	6.0	TEAOH	74.0	—	—	—	20.0

なお、表2中、中和剤、及び顔料は以下の略称を用い、下記の製品を使用した。

- 中和剤 -

・ T E A O H : テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、東京化成工業株式会社製、35質量%水溶液

・ N a O H : 水酸化ナトリウム、キシダ化学株式会社製

・ D E A : ジエタノールアミン、関東化学株式会社製

- 顔料 -

・ ピグメントブルー15:3 : クロモファインブルーA-220JC、大日精化工業株式会社製

・ ピグメントレッド122 : トナーマゼンタE002、クラリアント社製

・ ピグメントイエロー74 : ファーストイエロー531、大日精化工業株式会社製

【0128】

(実施例1)

- インクGJ-1の調製 -

40.0質量%の顔料分散体PD-1、10.0質量%のグリセリン、10.0質量%の1,3-ブタンジオール、15.0質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオニアミド、1.0質量%の2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、1.0質量%の2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1.0質量%のユニダインDSN-403N(ダイキン工業株式会社製)、及び22.0質量%のイオン交換水を混合し、1時

10

20

30

40

50

間攪拌した後、平均孔径1.2 μmのメンブレンフィルターでろ過して、実施例1のインクGJ-1を得た。

【0129】

(実施例2～22)

-インクGJ-2～22の調製-

実施例1と同様の調製方法を用いて、表3-1から表3-3に示す処方により実施例2～22のインクGJ-2～22を調製した。

【0130】

【表3-1】

インク名称	顔料分散体			含有量 (質量%)
	顔料分散体の種類	共重合体の種類		
実施例1	GJ-1	PD-1	CP-1	40.0
実施例2	GJ-2	PD-2	CP-2	40.0
実施例3	GJ-3	PD-3	CP-3	40.0
実施例4	GJ-4	PD-4	CP-4	40.0
実施例5	GJ-5	PD-5	CP-5	40.0
実施例6	GJ-6	PD-6	CP-6	40.0
実施例7	GJ-7	PD-7	CP-7	40.0
実施例8	GJ-8	PD-8	CP-8	40.0
実施例9	GJ-9	PD-9	CP-9	40.0
実施例10	GJ-10	PD-10	CP-10	40.0
実施例11	GJ-11	PD-11	CP-11	40.0
実施例12	GJ-12	PD-12	CP-12	40.0
実施例13	GJ-13	PD-13	CP-13	40.0
実施例14	GJ-14	PD-14	CP-14	40.0
実施例15	GJ-15	PD-15	CP-15	40.0
実施例16	GJ-16	PD-16	CP-16	40.0
実施例17	GJ-17	PD-17	CP-17	40.0
実施例18	GJ-18	PD-18	CP-1	40.0
実施例19	GJ-19	PD-19	CP-1	40.0
実施例20	GJ-20	PD-20	CP-1	40.0
実施例21	GJ-21	PD-21	CP-1	40.0
実施例22	GJ-22	PD-22	CP-1	40.0

【0131】

10

20

30

40

【表3-2】

インク名称	グリセリン	有機溶剤(質量%)							
		1,3-ブタジオール	3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオニアミド	3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン	エチレングリコールモノブチルエーテル	2-ピロリドン	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール	
実施例1	GJ-1	10.0	10.0	15.0	—	—	—	1.0	1.0
実施例2	GJ-2	10.0	—	20.0	—	—	—	1.0	1.0
実施例3	GJ-3	10.0	15.0	10.0	—	—	—	1.0	—
実施例4	GJ-4	5.0	30.0	—	—	—	—	1.0	1.0
実施例5	GJ-5	10.0	10.0	10.0	5.0	—	—	1.0	1.0
実施例6	GJ-6	10.0	10.0	5.0	10.0	—	—	—	1.0
実施例7	GJ-7	10.0	20.0	—	15.0	—	—	1.0	—
実施例8	GJ-8	—	5.0	—	35.0	—	—	1.0	1.0
実施例9	GJ-9	10.0	5.0	—	—	10.0	10.0	1.0	1.0
実施例10	GJ-10	10.0	—	30.0	—	—	—	1.0	1.0
実施例11	GJ-11	10.0	10.0	20.0	—	—	—	—	1.0
実施例12	GJ-12	10.0	—	10.0	10.0	5.0	5.0	1.0	—
実施例13	GJ-13	10.0	25.0	—	—	—	—	1.0	1.0
実施例14	GJ-14	10.0	10.0	—	5.0	—	10.0	1.0	1.0
実施例15	GJ-15	10.0	10.0	10.0	—	10.0	—	1.0	1.0
実施例16	GJ-16	—	10.0	15.0	—	10.0	—	1.0	1.0
実施例17	GJ-17	20.0	—	10.0	10.0	—	—	—	1.0
実施例18	GJ-18	15.0	—	10.0	10.0	—	—	1.0	—
実施例19	GJ-19	10.0	10.0	15.0	5.0	—	—	1.0	1.0
実施例20	GJ-20	10.0	20.0	—	5.0	—	—	1.0	1.0
実施例21	GJ-21	10.0	20.0	—	10.0	—	—	—	1.0
実施例22	GJ-22	10.0	30.0	—	10.0	—	—	1.0	1.0

【0 1 3 2】

10

20

30

【表3-3】

インク名称	界面活性剤 (質量%)	水(質量%)	合計 (質量%)	
		ユニダイン DSN-403N	高純水	
実施例1	GJ-1	1.0	22.0	100.0
実施例2	GJ-2	2.0	26.0	100.0
実施例3	GJ-3	1.0	23.0	100.0
実施例4	GJ-4	1.0	22.0	100.0
実施例5	GJ-5	1.0	22.0	100.0
実施例6	GJ-6	1.0	23.0	100.0
実施例7	GJ-7	2.0	12.0	100.0
実施例8	GJ-8	1.0	17.0	100.0
実施例9	GJ-9	1.0	22.0	100.0
実施例10	GJ-10	1.0	17.0	100.0
実施例11	GJ-11	2.0	17.0	100.0
実施例12	GJ-12	1.0	18.0	100.0
実施例13	GJ-13	1.0	22.0	100.0
実施例14	GJ-14	2.0	21.0	100.0
実施例15	GJ-15	1.0	17.0	100.0
実施例16	GJ-16	1.0	22.0	100.0
実施例17	GJ-17	1.0	18.0	100.0
実施例18	GJ-18	1.0	23.0	100.0
実施例19	GJ-19	1.0	17.0	100.0
実施例20	GJ-20	1.0	22.0	100.0
実施例21	GJ-21	2.0	17.0	100.0
実施例22	GJ-22	1.0	7.0	100.0

【0133】

(比較例1)

- 比較インクRGJ-1の調製 -

2.20g(30.5mmol)のアクリル酸、3.40g(19.3mmol)ベンジルメタクリレート(東京化成工業株式会社製)、及び、4.40g(17.3mmol)のドデシルメタクリレートを、40mLの乾燥メチルエチルケトンに溶解してモノマー溶液を調製した。モノマー溶液の10質量%を、アルゴン気流下で75まで加熱した後、残りのモノマー溶液に0.295gの2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)を溶解した溶液を1.5時間かけて滴下し、75で6時間攪拌した。室温まで冷却し、得られた反応溶液をヘキサンに投入した。析出した共重合体をろ別し、減圧乾燥して9.21gの共重合体(重量平均分子量(Mw):17,000)を得た。

次に、これを用い、実施例1と同様にして、比較共重合体RCP-1の水溶液を調製した。

即ち、顔料分散体PD-1の調製における共重合体CP-1の代わりに、比較共重合体RCP-1を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体RPD-1を得た。

次に、実施例1のインクの作製における顔料分散体PD-1の代わりに、比較顔料分散体RPD-1を用いた以外は、同様にして、比較インクRGJ-1を得た。

10

20

30

40

50

【0134】

(比較例2)

- 比較インクRGJ-2の調製 -

顔料分散体PD-20の調製における共重合体CP-1の代わりに、比較共重合体RC
P-1を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体RPD-2を得た。

次に、実施例20のインクの作製における顔料分散体PD-20の代わりに、比較顔料
分散体RPD-2を用いた以外は、同様にして、比較インクRGJ-2を得た。

【0135】

(比較例3)

- 比較インクRGJ-3の調製 -

10

顔料分散体PD-21の調製における共重合体CP-1の代わりに、比較共重合体RC
P-1を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体RPD-3を得た。

次に、実施例21のインクの作製における顔料分散体PD-21の代わりに、比較顔料
分散体RPD-3を用いた以外は、同様にして、比較インクRGJ-3を得た。

【0136】

(比較例4)

- 比較インクRGJ-4の調製 -

顔料分散体PD-22の調製における共重合体CP-1の代わりに、比較共重合体RC
P-1を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体RPD-4を得た。

次に、実施例22のインク作製における顔料分散体PD-22の代わりに、比較顔料分
散体RPD-4を用いた以外は、同様にして、比較インクRGJ-4を得た。

20

【0137】

(比較例5)

- 比較インクRGJ-5の調製 -

モノマーとして80gの2-フェノキシエチルメタクリレート、連鎖移動剤として3.
7gの3-メルカプト-1-プロパノール、開始剤として0.3gの2,2-アゾビス(2,
4-ジメチルバレロニトリル)をテトラヒドロフラン(THF)160mLに溶解し、
窒素雰囲気下、65に加熱して7時間反応させた。得られた溶液を放冷し、80mg
のジラウリン酸ジブチル(IV)と触媒量のヒドロキノンを加え、10.0gの2-
メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを滴下した。50に昇温し、2.5時間反
応させた後、メタノールと水の混合溶媒で再沈殿を行って精製し、71gのマクロモノマ
-MM-1(重量平均分子量(Mw):4,000、数平均分子量(Mn):1,900)
を得た。

30

【0138】

次に、20gのメチルエチルケトンを窒素雰囲気下で75に加熱した後、1.16g
のジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート、上記で得られた9gマクロモノマーMM
-1、1.8gのp-スチレンスルホン酸、49.2gのメタクリル酸メチルを40gの
メチルエチルケトンに溶解した溶液を、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間
反応した後、0.6gのメチルエチルケトンに0.2gのジメチル2,2'-アゾビスイ
ソブチレートを溶解した溶液を加え、80に昇温し、4時間加熱攪拌した。更に0.6
gのメチルエチルケトンに0.2gのジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートを溶解
した溶液を加え、6時間加熱攪拌した。冷却した後、得られた反応溶液をヘキサンに投
下し、析出したグラフトポリマーをろ別し、乾燥して、比較共重合体RCP-2を得た。

40

次いで、顔料分散体PD-1の調製における共重合体CP-1の代わりに、比較共重合
体RCP-2を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体RPD-5を得た。

次に、実施例1のインクの作製における顔料分散体PD-1の代わりに、比較顔料分
散体RPD-5を用いた以外は、同様にして、比較インクRGJ-5を得た。

【0139】

(比較例6)

<比較インクRGJ-6の調製>

50

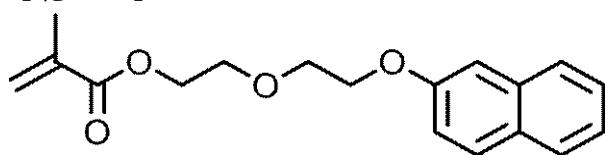
- 比較共重合体 R C P - 3 の合成 -

72.0 g (500 mmol) の 2-ナフトール (東京化成工業株式会社製)、125.0 g (1,000 mmol) のエチレンギリコールモノ-2-クロロエチルエーテル (東京化成工業株式会社製) を、500 mL の N-メチル-2-ピロリジノン (関東化学株式会社製) に溶解し、室温で 1 時間攪拌した。更に、110°で 10 時間攪拌した。室温まで冷却した後、得られた反応溶液に純水 2,500 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した。析出した固体をろ別し、減圧乾燥した。

上記反応で得られた固体 70.0 g、45.0 g (450 mmol) のトリエチルアミン (東京化成工業株式会社製) を 250 mL のテトラヒドロフランに溶解させ、氷浴下で 30 分攪拌した。ここに 36.6 g (350 mmol) の塩化メタクリロイル (和光純薬工業株式会社製) をゆっくり滴下し、更に氷浴下で 3 時間攪拌した。得られた溶液に、酢酸エチル 250 mL、純水 100 mL を加えて、水洗した。次に、酢酸エチル層を単離し、飽和食塩水溶液で洗浄した。酢酸エチル層を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、以下の構造式 (7) のモノマー 80.5 g を得た。

〔構造式（7）〕

【化 6 1】



[0 1 4 0]

次に、攪拌機、及び冷却管を備えた100mLの三口フラスコにメチルエチルケトン12.0gを加え、アルゴン気流下、72℃に加熱した。ここに、前記構造式(7)のモノマー2.4g(8.00mmol)、1.2g(13.9mmol)のメタクリル酸(東京化成工業株式会社製)、8.4g(47.6mmol)のメタクリル酸ベンジル(東京化成工業株式会社製)、0.128g(0.56mmol)の2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル(和光純薬工業株式会社製)をメチルエチルケトン6.0gに溶解させた溶液を、3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間反応させ、メチルエチルケトン2.0gに0.06g(0.26mmol)の2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルを溶解させた溶液を加え、78℃に加熱し、4時間攪拌した。その後、ヘキサンを用いて再沈殿を2回繰り返し、共重合体の精製を行った。精製処理後は共重合体をろ別し、減圧乾燥することで11.6gの比較共重合体RCP-3を得た(重量平均分子量(Mw):34,000)

【 0 1 4 1 】

- 比較顔料分散体 R P D - 6 の調製 -

4.0 質量部の比較共重合体 RCP-3 を、1.9 質量部のテトラエチルアンモニウムヒドロキシド 3.5 質量% 水溶液（東京化成工業株式会社製）、50.0 質量部の 3-メトキシ-N,N'-ジメチルプロピオンアミド、28.1 質量部のイオン交換水に溶解させた。

84.0 質量部の比較共重合体 RCP-3 の水溶液に、16.0 質量部のカーボンブラック (NIPEX 150、デグサ社製) を加えて 12 時間攪拌した。得られた混合物をディスクタイプのビーズミル (シンマルエンタープライゼス社製、KDL 型、メディア：直徑 0.1 mm のジルコニアボール使用) を用いて、周速 10 m/s で 1 時間循環分散した後、孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、調整量のイオン交換水を加えて、95.0 質量部の比較顔料分散体 RPD-6 (顔料固形分濃度：16 質量 %) を得た。

[0 1 4 2]

- 比較インク R G J - 6 の調製 -

40.0 質量部の比較顔料分散体 R P D - 6、10.0 質量部の 1,3-ブタンジオール、10.0 質量部のグリセリン、1.0 質量部の 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール

ル、1.0質量部の2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1.0質量部のユニダインDSN-403N（ダイキン工業株式会社製、固形分100質量%）、及び37.0質量部のイオン交換水を混合し、1時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブレンフィルターでろ過して、比較インクRGJ-6を得た。

【0143】

（比較例7）

- 比較インクRGJ-7の調製 -

攪拌機、及び冷却管を備えた100mLの三口フラスコに酢酸エチル20.0g、3.8g（52.7mmol）のアクリル酸（東京化成工業株式会社製）、1.7g（11.0mmol）の1-ビニルナフタレン（東京化成工業株式会社製）、4.5g（52.3mmol）のメチルアクリレート（東京化成工業株式会社製）を加え、更に、0.05g（0.2mmol）の2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（東京化成工業株式会社製）を加え、アルゴン気流下、6時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、溶媒を留去した。残留物に56gの2-プロパノールを加えて溶解させ、トリエタノールアミン（東京化成工業株式会社製）で中和した後、イオン交換水を加えて全体が100gとなるよう調整し、目的とする比較共重合体RCP-4の溶液を得た。一部を乾燥して分子量を測定したところ、重量平均分子量（Mw）は23,500であった。

【0144】

- 比較顔料分散体RPD-7の調製 -

40質量部の比較共重合体RCP-4溶液を、44質量部のイオン交換水で希釈した。
84.0質量部の比較共重合体RCP-4の水溶液に、16.0質量部のカーボンブラック（NIPPEX150、デグサ社製）を加えて12時間攪拌した。得られた混合物をディスクタイプのビーズミル（シンマルエンタープライゼス社製、KDL型、メディア：直径0.1mmのジルコニアボール使用）を用いて、周速10m/sで1時間循環分散した後、孔径1.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、調整量のイオン交換水を加えて、95.0質量部の比較顔料分散体RPD-7（顔料固形分濃度：16質量%）を得た。

【0145】

- 比較インクRGJ-7の調製 -

40.0質量部の比較顔料分散体RPD-6、10.0質量部の1,3-ブタンジオール、10.0質量部のグリセリン、1.0質量部の2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、1.0質量部の2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1.0質量部のユニダインDSN-403N（ダイキン工業株式会社製、固形分100質量%）、及び37.0質量部のイオン交換水を混合し、1時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブレンフィルターでろ過して、比較インクRGJ-7を得た。

【0146】

（比較例8）

- 比較インクRGJ-8の調製 -

0.2gのスチレン-無水マレイン酸共重合体〔SMA1000P、川原油化株式会社製、重量平均分子量（Mw）：5,500、数平均分子量（Mn）：2,000〕と0.64g（3mmol）の前記構造式（I-1）の反応中間体を、8mLの乾燥ジメチルホルムアミドに溶解し、120℃で12時間攪拌した。得られた反応溶液をトルエンで希釈し、溶媒を留去した。残留物をリサイクルHPLC（LC-9201、日本分析工業株式会社製、展開溶媒：テトラヒドロフラン、流速：3.5mL/min）で精製して、0.18gの共重合体RCP-5〔重量平均分子量（Mw）：5,800、数平均分子量（Mn）：2,300〕を得た。

次いで、比較顔料分散体PD-1の調製における共重合体CP-1の代わりに、比較共重合体RCP-5を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体RPD-8を得た。

次に、実施例1のインクの作製における顔料分散体PD-1の代わりに、比較顔料分散体RPD-8を用いた以外は、同様にして、比較インクRGJ-8を得た。

【0147】

(比較例 9)

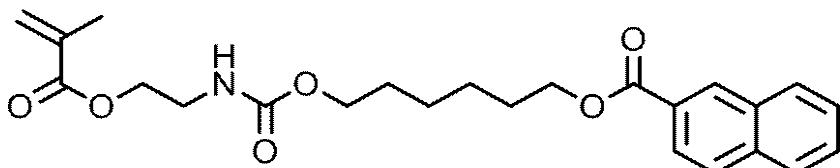
- 比較インク RGJ - 9 の調製 -

42.1 g (155 mmol) の前記構造式 (I-1) の反応中間体を 80 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解し、60 ℃まで加熱した。この溶液に、24.0 g (155 mmol) の 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工株式会社製、カレンズМОI) を 20 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解した溶液を、1 時間かけて攪拌しながら滴下した後、70 ℃で 12 時間攪拌した。室温まで冷却した後、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として塩化メチレン / メタノール (体積比 99 / 1) 混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、57.0 g の下記構造式 (A) で表されるモノマーを得た。

10

[構造式 (A)]

【化 6 2】



【 0 1 4 8 】

次に、1.08 g (15.0 mmol) のアクリル酸 (アルドリッヂ社製)、4.27 g (10.0 mmol) の前記構造式 (A) で表されるモノマー、0.3 g (1 mmol) の多官能アクリレート A - TMP T (新中村化学工業株式会社製)、及び、0.12 g (0.71 mmol) の 2,2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (東京化成工業株式会社製) を、36 mL の乾燥メチルエチルケトンに溶解し、アルゴン気流下、75 °C で 5 時間攪拌を行った。室温まで冷却し、得られた反応溶液をヘキサンに投下した。ヘキサンによる再沈殿を更に 4 回繰り返し、共重合体の精製を行った。析出した共重合体をろ別し、減圧乾燥して、5.09 g の共重合体 RCP-6 (重量平均分子量 (Mw) : 52,300、数平均分子量 (Mn) : 14,300) を得た。

30

次いで、顔料分散体 P D - 1 の調製における共重合体 C P - 1 の代わりに、比較共重合体 R C P - 6 を用いた以外は、同様にして、比較顔料分散体 R P D - 9 を得た。

次に、実施例1のインクの作製における顔料分散体P D - 1の代わりに、比較顔料分散体R P D - 9を用いた以外は、同様にして、比較インクR G J - 9を得た。

30

[0 1 4 9]

「評価結果」

次に、以下に示す評価方法にて、実施例 1 ~ 22 及び比較例 1 ~ 9 の各インクを評価した。結果を表 4 に示す。

[0 1 5 0]

＜顔料分散体の保存安定性＞

各顔料分散体を、容量30mLのガラス容器に15mL充填して70℃で3週間保存し、保存前の粘度に対する保存後の粘度の変化率を下記式から求め、下記の基準で評価した。なお、C以上が、実用可能である。

40

【数1】

$$\text{粘度の変化率(%)} = \frac{\text{保存後の顔料分散体の粘度} - \text{保存前の顔料分散体の粘度}}{\text{保存前の顔料分散体の粘度}} \times 100$$

前記粘度の測定には、粘度計（RE80L、東機産業株式会社製）を使用し、25℃における粘度を、50回転で測定した。

「評価基準」

A ± : 粘度の変化率が ± 3 % 以内

A : 粘度の変化率が $\pm 3\%$ を超え $\pm 5\%$ 以内

50

- B : 粘度の変化率が $\pm 5\%$ を超え、 $\pm 8\%$ 以内
- C : 粘度の変化率が $\pm 8\%$ を超え、 $\pm 10\%$ 以内
- D : 粘度の変化率が $\pm 10\%$ を超え、 $\pm 30\%$ 以内
- E : 粘度の変化率が $\pm 30\%$ を超える (ゲル化して評価不能)

【0151】

<インクの保存安定性>

各インクをインク収容容器に充填して、70℃で3週間保存し、保存前の粘度に対する保存後の粘度の変化率を下記式から求め、下記の基準で評価した。なお、C以上が、実用可能である。

【数2】

10

$$\text{粘度の変化率}(\%) = \frac{\text{保存後のインクの粘度} - \text{保存前のインクの粘度}}{\text{保存前のインクの粘度}} \times 100$$

前記粘度の測定には、粘度計 (RE80L、東機産業株式会社製) を使用し、25℃における粘度を、50回転で測定した。

[評価基準]

- A+ : 粘度の変化率が $\pm 3\%$ 以内
- A : 粘度の変化率が $\pm 3\%$ を超え、 $\pm 5\%$ 以内
- B : 粘度の変化率が $\pm 5\%$ を超え、 $\pm 8\%$ 以内
- C : 粘度の変化率が $\pm 8\%$ を超え、 $\pm 10\%$ 以内
- D : 粘度の変化率が $\pm 10\%$ を超え、 $\pm 30\%$ 以内
- E : 粘度の変化率が $\pm 30\%$ を超える (ゲル化して評価不能)

20

【0152】

<画像濃度>

23℃、50%RH環境下で、インクジェットプリンター (株式会社リコー製、IPS-iO GX5000) に各インクを充填し、Microsoft Word 2000 (Microsoft社製) で作成した 64 point の JIS X 0208 (1997), 2223 の一般記号が記載されているチャートを、普通紙1 (Xerox 4200、Xerox社製)、及び普通紙2 (My Paper、株式会社リコー製) に打ち出し、印字面の前記記号部を、X-Rite 938 (エックスライト社製) により測色し、下記の基準で評価した。

30

なお、記録モードは、プリンタ添付のドライバで普通紙のユーザー設定より「普通紙 - 標準はやい」モードを「色補正なし」に変更したモードを使用した。

なお、上記 JIS X 0208 (1997), 2223 は、外形が正四方形であって、記号全面がインクにより塗りつぶされている記号である。

[評価基準]

(ブラック)

- A : 1.25 以上
- B : 1.20 以上 1.25 未満
- C : 1.10 以上 1.20 未満
- D : 1.10 未満
- E : 顔料がゲル化してインク中に分散できず、記録できない。

40

(イエロー)

- A : 0.80 以上
- B : 0.75 以上 0.80 未満
- C : 0.70 以上 0.75 未満
- D : 0.70 未満
- E : 顔料がゲル化してインク中に分散できず、記録できない

(マゼンタ)

50

A : 0 . 9 5 以上

B : 0 . 8 5 以上 0 . 9 5 未満

C : 0 . 7 5 以上 0 . 8 5 未満

D : 0 . 7 5 未満

E : 顔料がゲル化してインク中に分散できず、記録できない

(シアン)

A : 1 . 0 5 以上

B : 0 . 9 5 以上 1 . 0 5 未満

C : 0 . 8 5 以上 0 . 9 5 未満

D : 0 . 8 5 未満

10

E : 顔料がゲル化してインク中に分散できず、記録できない

【 0 1 5 3 】

< 吐出回復性 >

インクジェットプリンター（株式会社リコー製、IPSIO GX5000）に実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 9 の各インクを充填して、H L 環境（32 ± 0 . 5 、 15 ± 5 % R H ）で 3 時間放置した後、ノズルチェックパターンを記録し、ドット抜けや飛行曲がりといった吐出不良がないことを確認した。そして、そのままの状態で更に、 10 日間放置した。放置終了後、坪量が 69 . 6 g / m² 、サイズ度が 23 . 2 秒間、透気度が 21 . 0 秒間の上質紙（マイペーパー、株式会社リコー製）にベタ画像部付きノズルチェックパターンを 1 枚印字し、ドット抜けや飛行曲がりの有無を確認した。ノズルチェックパターンにインクのドット抜けや飛行曲がりが見られた際には、正常印刷への復帰動作としてプリンターノズルのクリーニングを行い、その合計回数を評価した。得られた合計回数から各インクの吐出回復性を下記評価基準により評価した。

20

[評価基準]

A : クリーニング 0 回

B : クリーニング 1 回

C : クリーニング 2 回

D : クリーニング 3 回以上 5 回未満

E : クリーニング 5 回以上

【 0 1 5 4 】

30

【表4】

	顔料分散体の保存 安定性	インクの保存安 定性	普通紙		吐出回復性
			画像濃度1	画像濃度2	
実施例1	A+	A+	A	A	A
実施例2	A+	A+	A	A	A
実施例3	A+	A	B	B	B
実施例4	A+	A+	A	A	A
実施例5	A+	A+	A	A	A
実施例6	A	B	A	A	B
実施例7	A+	A+	A	A	A
実施例8	A	B	A	A	B
実施例9	A+	A+	A	A	A
実施例10	A+	A	B	B	B
実施例11	A	B	A	A	B
実施例12	A	B	A	A	B
実施例13	A	B	A	A	B
実施例14	A+	A+	A	A	A
実施例15	A+	A	B	B	B
実施例16	A+	A+	A	A	A
実施例17	B	B	A	A	C
実施例18	A+	A	A	A	B
実施例19	A+	A	A	A	B
実施例20	A+	A+	A	A	A
実施例21	A+	A	A	A	B
実施例22	A+	A+	A	A	A
比較例1	D	D	C	C	E
比較例2	D	D	D	D	E
比較例3	D	D	D	D	E
比較例4	D	D	D	D	E
比較例5	D	D	C	C	E
比較例6	D	D	C	C	E
比較例7	D	D	C	C	E
比較例8	B	B	A	A	D
比較例9	A+	A+	A	A	D

表4の結果から、実施例1～22の側鎖の末端にナフチル基を有する共重合体を用いて作製したインクは、比較例1～5の側鎖の末端にナフチル基のない共重合体を用いて作製したインクに比べ、優れた保存安定性、画像濃度、及び吐出回復性を有していた。これは、共重合体のナフチル基と顔料との-相互作用により顔料への吸着性が高まったためであると考えられる。

また、比較例6は特開2009-299005号公報（特許文献1）、比較例7は特開2007-153976号公報（特許文献2）、比較例8は特開2015-117354号公報（特許文献3）、及び比較例9は米国特許出願公開第2016/0017075号明細書（特許文献4）にそれぞれ該当し、側鎖の末端にナフチル基を有していても、ナフチル基を含有する構造単位や、共重合体の合成に使用するその他のモノマーの選択によつては、インクの保存安定性が不十分であり、画像濃度、インクの保存安定性には著しい品質低下が見られないものであっても、吐出回復性は十分なレベルではなかった。

更に、比較例8は、他のモノマー、特にスチレン誘導体のような疎水性構造単位を、共重合体中に10質量%以上含有することにより、側鎖末端の顔料吸着部位と主鎖のイオン性部位の機能分離効果が小さくなり、顔料吸着効果が劣ると考えられる（本明細書の段落[0027]参照）。

また、比較例9は、ナフチル基を含有する構造単位に水素結合性のウレタン結合を含んでおり、末端のナフチル基と合わせて、隣接するナフチル基を含有する構造単位との相互作用が強くなる。そのため、水分が飛んで固体分濃度が上昇したときに凝集しやすくなると考えられる。

10

20

30

40

50

本発明で用いられるナフチル基を含有する構造単位は、2つのエステル結合により構成されており、前記比較例9の構造単位に比べて、隣接するナフチル基を含有する構造単位との相互作用は弱くなる（前記一般式（1a）、（1b））。また、ウレタン結合を有している場合も、末端ナフチル基がメチレン基を介してエステル基と結合しているため、ナフチル基の運動性が高くなり、隣接するナフチル基を含有する構造単位との相互作用が弱くなると考えられる（一般式1c）（本明細書の段落[0021]参照）。

【0155】

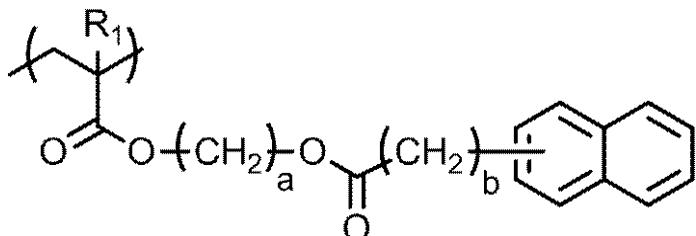
本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

<1> 水、色材、及び共重合体を含有するインクであって、

前記共重合体が、下記一般式（1a）、（1b）及び（1c）のいずれかで表される構造単位と、アニオン性基を有する構造単位とを有することを特徴とするインクである。 10

[一般式（1a）]

【化63】

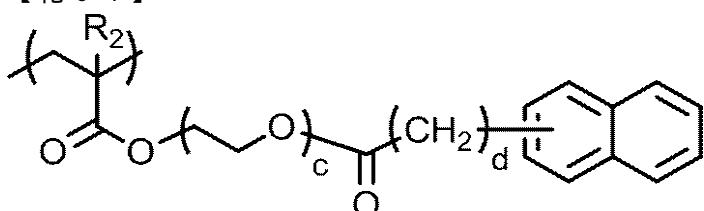


20

ただし、前記一般式（1a）中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

[一般式（1b）]

【化64】

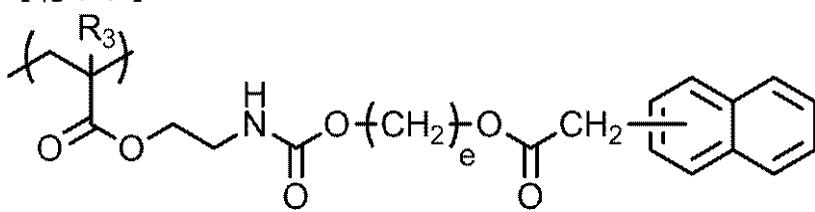


30

ただし、前記一般式（1b）中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

[一般式（1c）]

【化65】



40

ただし、前記一般式（1c）中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2～10の整数を表す。

<2> 前記アニオン性基を有する構造単位が、カルボキシル基を有する前記<1>に記載のインクである。

<3> 前記共重合体における前記一般式（1a）、（1b）及び（1c）のいずれかで表される構造単位の含有率が75質量%以上90質量%以下であり、

前記共重合体における前記アニオン性基を有する構造単位の含有率が5質量%以上25質量%以下であり、

前記共重合体における前記アニオン性基を有する構造単位と前記一般式（1a）、（1b）及び（1c）のいずれかで表される構造単位の含有率の合計が、90質量%以上である。 50

る前記<1>から<2>のいずれかに記載のインクである。

<4> 前記共重合体の重量平均分子量が、5,000以上40,000以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクである。

<5> 前記共重合体の含有量が、0.05質量%以上10質量%以下である前記<1>から<4>のいずれかに記載のインクである。

<6> 前記色材が、顔料である前記<1>から<5>のいずれかに記載のインクである。

<7> 前記共重合体を顔料分散剤として使用する場合には、前記共重合体の含有量が、顔料100質量部に対して、1質量部以上100質量部以下である前記<6>に記載のインクである。

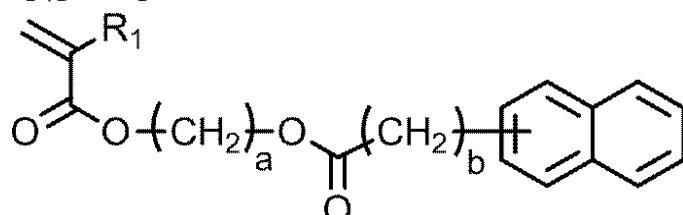
<8> 更に、有機溶剤、及び界面活性剤の少なくともいずれかを含有する前記<1>から<7>のいずれかに記載のインクである。

<9> 水、色材、及び共重合体を含有するインクの製造方法において、

前記共重合体が、下記一般式(2a)、(2b)及び(2c)のいずれかで表されるモノマーと、アニオン性基を有するモノマーとを含む重合性材料のラジカル重合により合成されることを特徴とするインクの製造方法である。

[一般式(2a)]

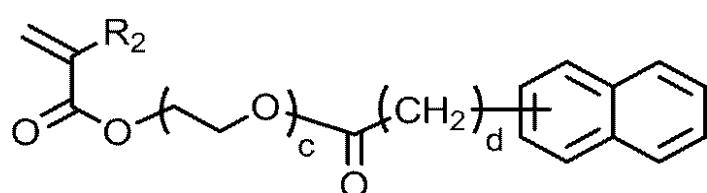
【化66】



ただし、前記一般式(2a)中、R₁は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、aは6～10の整数を表し、bは0又は1の整数を表す。

[一般式(2b)]

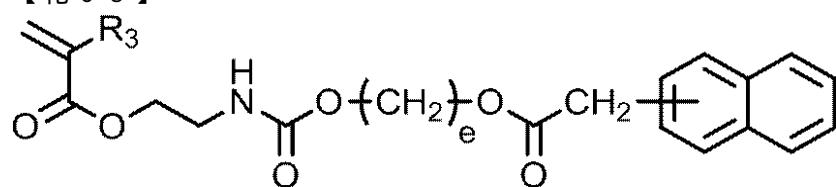
【化67】



ただし、前記一般式(2b)中、R₂は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、cは3又は4の整数を表し、dは0又は1の整数を表す。

[一般式(2c)]

【化68】



ただし、一般式(2c)中、R₃は水素原子及びメチル基のいずれかを表し、eは2～10の整数を表す。

<10> 前記アニオン性基を有するモノマーが、カルボキシル基を有するモノマーである前記<9>に記載のインクの製造方法である。

<11> カルボキシル基を有するモノマーが、アクリル酸又はメタクリル酸である前記<9>から<10>のいずれかに記載のインクの製造方法である。

<12> 前記共重合体の重量平均分子量が、5,000以上40,000以下である前記<9>から<11>のいずれかに記載のインクの製造方法である。

10

20

30

40

50

< 1 3 > 前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載のインクを容器に収容してなることを特徴とするインク収容容器である。

< 1 4 > 前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載のインクに刺激を印加し、前記インクを飛翔させて画像を記録するインク飛翔手段を少なくとも有することを特徴とする記録装置である。

< 1 5 > 前記刺激が、熱、圧力、振動及び光から選択される少なくとも 1 種である前記 < 1 4 > に記載の記録方法である。

< 1 6 > 前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載のインクに刺激を印加し、前記インクを飛翔させて画像を記録するインク飛翔工程を少なくとも含むことを特徴とする記録方法である。

< 1 7 > 前記刺激が、熱、圧力、振動及び光から選択される少なくとも 1 種である前記 < 1 2 > に記載の記録方法である。

< 1 8 > 記録媒体上に、前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載のインクを用いて形成された画像を有してなることを特徴とする画像形成物である。

【 0 1 5 6 】

前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載のインク、前記 < 9 > から < 1 2 > のいずれかに記載のインクの製造方法、前記 < 1 3 > に記載のインク収容容器、前記 < 1 4 > から < 1 5 > のいずれかに記載の記録装置、前記 < 1 6 > から < 1 7 > のいずれかに記載の記録方法、及び前記 < 1 8 > に記載の画像形成物によると、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

【 符号の説明 】

【 0 1 5 7 】

4 0 0	画像形成装置	
4 0 1	画像形成装置の外装	
4 0 1 c	装置本体のカバー	
4 0 4	カートリッジホルダ	
4 1 0	メインタンク	
4 1 0 k、4 1 0 c、4 1 0 m、4 1 0 y	ブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y) の各色用のメインタンク	

4 1 1	インク収容部	
4 1 3	インク排出口	
4 1 4	収容容器ケース	
4 2 0	機構部	
4 3 4	吐出ヘッド	
4 3 6	供給チューブ	

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 1 5 8 】

【 特許文献 1 】特開 2 0 0 9 - 2 9 9 0 0 5 号公報

【 特許文献 2 】特開 2 0 0 7 - 1 5 3 9 7 6 号公報

【 特許文献 3 】特開 2 0 1 5 - 1 1 7 3 5 4 号公報

【 特許文献 4 】米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 0 1 7 0 7 5 号明細書

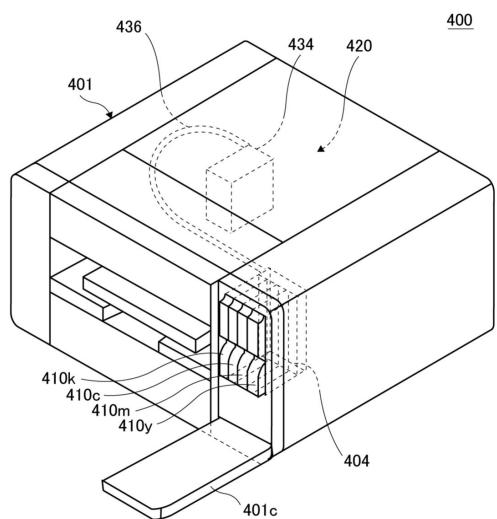
10

20

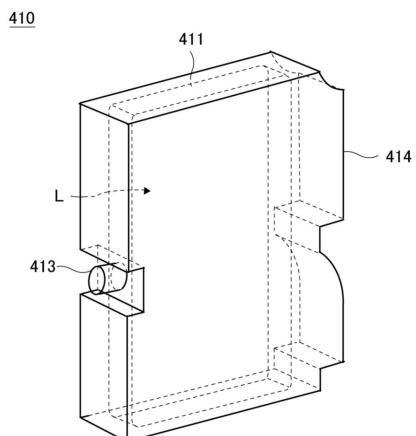
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 成之
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 大山 光一郎
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 山崎 拓哉
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 左部 顕芳
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 梁川 宣輝
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 松山 彰彦
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開2009-299005 (JP, A)
特開2015-117354 (JP, A)
米国特許出願公開第2016/0017075 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 4 1 J 2 / 0 0 - 2 / 5 2 5
B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)