

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/065321 A1

(51) 国際特許分類:

C11D 17/08 (2006.01) *B41J 2/01* (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01) *B41J 2/165* (2006.01)
C11D 3/43 (2006.01) *B41J 2/17* (2006.01)
C11D 7/10 (2006.01) *C09D 11/30* (2014.01)
C11D 7/50 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034660

(22) 国際出願日: 2021年9月21日(21.09.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-159206 2020年9月24日(24.09.2020) JP

特願 2020-159208 2020年9月24日(24.09.2020) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 寺西 諒 (TERANISHI Makoto); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 黒岩 隼人 (KUROIWA Hayato); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 鈴木 祐司 (SUZUKI Yuji); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サビアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** CLEANING LIQUID FOR INKJET PRINTER, CLEANING METHOD AND STORAGE METHOD FOR INKJET PRINTER, AND LIQUID SET

(54) 発明の名称: インクジェットプリンタ用洗浄液、インクジェットプリンタの洗浄方法及び保管方法、並びに液セット

(57) **Abstract:** Provided are a cleaning liquid including a polyvalent metal salt and water for an inkjet printer, a cleaning method for an inkjet printer using the cleaning liquid, and a storage method for the inkjet printer. A liquid set including the cleaning liquid for an inkjet printer and ink is also provided.

(57) 要約: 多価金属塩及び水を含むインクジェットプリンタ用洗浄液、並びにその洗浄液を用いたインクジェットプリンタの洗浄方法及びインクジェットプリンタの保管方法を提供する。また、インクジェットプリンタ用洗浄液とインクとを備える液セットを提供する。



WO 2022/065321 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェットプリンタ用洗浄液、インクジェットプリンタの洗浄方法及び保管方法、並びに液セット

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェットプリンタ用洗浄液、インクジェットプリンタの洗浄方法及び保管方法、並びに液セットに関する。

背景技術

[0002] インクジェットプリンタによる印刷方法（インクジェット印刷方法）は、インクの小滴を発生させ、これを紙等の記録メディアに付着させ印刷を行う方法である。

[0003] 近年、インクジェット印刷方法は、産業用途としての応用が進んでいる。インクジェットインクが含有する着色剤は、水溶性の着色剤と水不溶性の着色剤とに大別される。これらのうち、顔料等の水不溶性の着色剤は、水溶性の着色剤と比較して、一般に各種の堅牢性に優れる。このため、産業用のインクジェットインクは、水不溶性の着色剤を含有することが多い。

[0004] 産業用途に用いられる記録メディアは、各種の紙、繊維、フィルムなど多様化している。そのような記録メディアの印刷に用いるインクとしては、非水系の溶剤インク、硬化性インク等が知られている。しかし、自然環境、生体等に対する安全性の観点から、これらのインクに代わる水性インクが強く要望されている。そのような水性インクは、水不溶性の着色剤、及び分散剤を含有し、さらに、耐擦過性、耐溶剤性等を向上させる目的で、一般にポリマー、ワックス等も含有する。このため、そのような水性インクは固形分の含有量が多く、極めて乾燥しやすい。インクの乾燥は、長期の保管、高温又は低湿度環境での保管等において、インクジェットヘッドのノズル部やインク流路内での固形物の形成を生じ、目詰まりが発生しやすい。このようにインクジェットヘッド内で目詰まりが生じると、インクの吐出が安定して行え

ず、印刷画質の劣化、画像濃度の低下等の問題が生じる。そのため、一般に、産業用インクジェットヘッドには、ノズル部にキャップ部材を装備し、インクの乾燥を防止する等の工夫がされている。しかし、インクジェットプリンタが稼働する環境が過酷な場合には、インクの乾燥を完全に回避することは難しい。

[0005] インクジェットヘッドは、直径50 μ m以下の微細なオリフィスを持つノズル部や、それにつながる圧力発生部、液室部、フィルター部等から構成され、非常に高精度に加工されており、1ヘッドあたりのノズル数も多い。そこで、製品として出荷する前に、全体が正常に動作し吐出不良が起こらないことを確かめるために、着色剤を含有する検査用のインクを充填し、不具合を検知している。このインクがインクジェットプリンタ内に残っている場合、輸送時にインク漏れを起こしたり、インク中の着色剤が凝集して目詰まりを生じたりする虞がある。このため、検査後にはインクジェットプリンタ内のインクを洗い流す必要がある。

[0006] 上記の状況から、インクやインクが乾燥した固形物を洗浄除去するための洗浄液（クリーニング液、メンテナンス液等とも称される。）が種々提案されている（例えば、特許文献1～8参照）。

[0007] また、インクジェットプリンタにおいては、ユーザーがインクを充填するまでの間、インクジェットヘッド等に充填液を満たした状態で輸送及び保管することが行われており、そのための充填液も提案されている（例えば、特許文献9参照）。さらには、洗浄液としての機能と充填液としての機能とを兼ね備えた洗浄液兼充填液も提案されている（例えば、特許文献10参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-127419号公報

特許文献2：特開2001-49292号公報

特許文献3：特許第5027444号公報

特許文献4：特許第4 6 4 9 8 2 3号公報

特許文献5：特許第4 3 9 7 2 2 0号公報

特許文献6：特許第5 6 1 8 2 5 0号公報

特許文献7：特許第5 8 1 9 2 0 5号公報

特許文献8：特許第5 8 1 9 2 0 6号公報

特許文献9：特開2 0 1 0－2 2 7 7 2 9号公報

特許文献10：特許第5 9 5 7 9 1 5号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 最近のインクジェット記録では、高解像度の画像やパターンニング精度が求められ、従来に比べてより精度の高いインク吐出性が求められている。さらに、インクには種々の固形分が含有されるようになっている。このため、従来の洗浄液では、十分な洗浄性が得られない場合があった。また、従来の洗浄液や充填液では、インクと混合置換しながらインク流路を洗浄する際に、着色剤等のインク成分の凝集を引き起こす場合があった。

[0010] そこで、本発明は、洗浄液としての機能と充填液としての機能とを兼ね備え、インクやインクが乾燥した固形物の洗浄性に優れるとともに、インクと混合置換した際にインク成分の凝集を引き起こし難いインクジェットプリンタ用洗浄液、そのインクジェットプリンタ用洗浄液を用いたインクジェットプリンタの洗浄方法及び保管方法、並びにインクジェットプリンタ用洗浄液とインクとを備える液セットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するための具体的な手段には、以下の実施態様が含まれる。

1)

多価金属塩及び水を含有するインクジェットプリンタ用洗浄液。

2)

前記多価金属塩が、Ca、Mg、Zn、Fe、Cu、Ti、Al、Co、

及びNiからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む、1)に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

3)

水溶性有機溶剤をさらに含有する、1)又は2)に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

4)

前記水溶性有機溶剤が、多価アルコール類及び多価アルコールアルキルエーテル類の少なくとも一方を含む、3)に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

5)

界面活性剤をさらに含有する、1)～4)のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

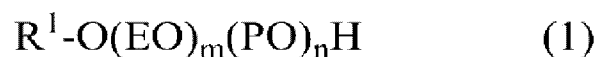
6)

前記界面活性剤の総含有率が0.005質量%以上0.4質量%未満である、1)～5)のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

7)

前記界面活性剤が、下記式(1)で表される化合物と下記式(2)で表される化合物との少なくとも一方を含む、5)又は6)に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

[化1]



[式(1)中、 R^1 は直鎖状又は分岐鎖状のC1～C30アルキル基を表す。EOはエチレンオキシ基を表し、POは直鎖状又は分岐鎖状のプロピレンオキシ基を表す。EOとPOとが結合する順番は任意である。m及びnはそれぞれ独立に1～5の整数を表す。mとnとの比であるm:nは1:2以上かつ3:2より小さい。]

[化2]



[式(2)中、 R^2 は直鎖状又は分岐鎖状のC1-C30アルキル基、又はアリール基を表す。EOはエチレンオキシ基を表す。Lは9以上の整数を表す。]

8)

前記式(1)で表される化合物の含有率が0.002~0.2質量%であり、前記式(2)で表される化合物の含有率が0.003~0.3質量%である、7)に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

9)

25℃におけるpHが6.0~11.0の範囲である、1)~8)のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

10)

25℃における表面張力が50mN/m以下である、1)~9)のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

[0012] 11)

1)~10)のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液の、インクジェットプリンタの洗浄における使用。

12)

インクジェットプリンタに付着したインク又は該インクが乾燥した固形物に対して1)~10)のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液を接触させることにより、前記インク又は前記固形物を洗浄除去するインクジェットプリンタの洗浄方法。

13)

前記インクジェットプリンタのインク流路内に前記インクジェットプリンタ用洗浄液を通液することにより、前記インク流路内に付着した前記インク

又は前記固形物を洗浄除去する、１２）に記載のインクジェットプリンタの洗浄方法。

[0013] １４）

１）～１０）のいずれか１項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液の、インクジェットプリンタのインクジェットヘッド及びインク流路の少なくとも一方に充填する充填液としての使用。

１５）

インクジェットプリンタのインク流路内に１）～１０）のいずれか１項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液を通液して前記インク流路内を洗浄した後、該インクジェットプリンタ用洗浄液をインクジェットヘッド及びインク流路の少なくとも一方に充填して保管する、インクジェットプリンタの保管方法。

[0014] １６）

１）～１０）のいずれか１項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液と、着色剤を含有するインクとを備える液セット。

１７）

前記インクが、水溶性有機溶剤をさらに含有する、１６）に記載の液セット。

１８）

前記インク中の水溶性有機溶剤が、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロパンジオール、及び１，３－プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも１種の多価アルコール化合物を含む、１７）に記載の液セット。

１９）

前記インクが、分散剤をさらに含有する、１６）～１８）のいずれか１項に記載の液セット。

２０）

前記インクが、樹脂エマルションをさらに含有する、１６）～１９）のい

ずれか 1 項に記載の液セット。

21)

前記樹脂エマルションが、アクリル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、及びスチレン-ブタジエン樹脂エマルションからなる群より選択される少なくとも 1 種の樹脂エマルションを含む、20)に記載の液セット。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、洗浄液としての機能と充填液としての機能とを兼ね備え、インクやインクが乾燥した固形物の洗浄性に優れるとともに、インクと混合置換した際にインク成分の凝集を引き起こし難いインクジェットプリンタ用洗浄液、そのインクジェットプリンタ用洗浄液を用いたインクジェットプリンタの洗浄方法及び保管方法、並びにインクジェットプリンタ用洗浄液とインクとを備える液セットを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を適用した具体的な実施形態について詳細に説明する。本明細書においては、特に断りのない限り、含有率又は含有量を表す「%」、「ppm」、「部」は、いずれも質量基準で記載する。

[0017] <インクジェットプリンタ用洗浄液>

本実施形態に係るインクジェットプリンタ用洗浄液（以下、単に「洗浄液」ともいう。）は、多価金属塩及び水を含有する。本実施形態に係る洗浄液は、インクやインクが乾燥した固形物の洗浄性に優れる。また、本実施形態に係る洗浄液は、インクとの混合安定性に優れ、インクと混合置換した際にインク成分の凝集を引き起こし難い。なお、インクジェットプリンタのインクジェットヘッドやインク流路に充填して保管するための充填液も、洗浄液と同様の機能を必要とするものであるから、本実施形態に係る洗浄液は、充填液としても使用できる。

[0018] 以下、本実施形態に係る洗浄液に含有される各成分について詳細に説明する。なお、以下に説明する各成分は、いずれも 1 種を単独で用いてもよく、

2種以上を併用してもよい。

[0019] [多価金属塩]

本実施形態に係る洗浄液は、多価金属塩を含有する。本実施形態に係る洗浄液が多価金属塩を含有することにより、インクとの混合安定性が向上し、インクと混合置換した際にインク成分の凝集を引き起こし難くなる傾向にある。

[0020] 多価金属塩としては、例えば、Ca、Mg、Zn、Fe、Cu、Ti、Al、Co、及びNiからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含むことが好ましい。この多価金属塩としては、例えば、多価金属のハロゲン化物、水酸化物、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩等が挙げられ、水和物であってもよい。また、多価金属塩としては、添加後に溶解するような酸化物を用いることもできる。

[0021] 多価金属塩の具体例としては、例えば、塩化カルシウム、臭化カルシウム、リン酸カルシウム、酢酸カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、リン酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、ギ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、リン酸亜鉛、塩化鉄、臭化鉄、リン酸鉄、塩化銅、酢酸銅、硝酸銅、硫酸銅、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化コバルト、塩化ニッケル等が挙げられる。これらの中でも、多価金属のハロゲン化物又はリン酸塩が好ましく、多価金属のハロゲン化物がより好ましく、塩化カルシウム、臭化カルシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化鉄、臭化鉄、塩化銅、塩化アルミニウム、及び臭化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種がさらに好ましい。

[0022] 洗浄液の総質量中における多価金属塩の総含有率は、通常1～1000 ppmであり、2～800 ppmであることが好ましく、3～600 ppmで

あることがより好ましく、4～300ppmであることがさらに好ましい。

[0023] [水]

本実施形態に係る洗浄液は、溶媒として水を含有する。水は、イオン性の不純物を極力低減することを目的として、イオン交換水、蒸留水等を用いることが好ましい。

[0024] 洗浄液の総質量中における水の含有率は、通常55～90%であり、58～80%であることが好ましく、60～75%であることがより好ましい。

[0025] [水溶性有機溶剤]

本実施形態に係る洗浄液は、水溶性有機溶剤をさらに含有することが好ましい。水溶性有機溶剤としては、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、多価アルコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、含硫黄化合物類等が挙げられる。

[0026] 多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-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、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、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, 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, 2-オクタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、4-メチル-1, 2-ペンタンジオール、4, 4-ジメチル-1, 2-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、5-メチル-1, 2-ヘキサンジオール、4-メチル-1, 2-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジグリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、及びポリプ

ロピレングリコールが好ましい。

[0027] 多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、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プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましい。

[0028] 多価アルコールアリールエーテル類としては、例えば、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が挙げられる。

[0029] 含窒素複素環化合物としては、例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルプロピレン尿素、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

[0030] アミド類としては、例えば、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、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0031] 含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジグリコール等が挙げられる。

[0032] 上記の水溶性有機溶剤以外にも、必要に応じて、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のヒドロキシ基を1つ有するC1-C6アルコール；アセトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン、エチレ

ンカーボネート等のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；などの水溶性有機溶剤を併用することができる。

[0033] 洗浄液の総質量中における水溶性有機溶剤の総含有率は、通常0～60％であり、0.1～55％であることが好ましく、0.2～50％であることがより好ましい。

[0034] 本実施形態に係る洗浄液は、上述した水溶性有機溶剤の中でも、多価アルコール類及び多価アルコールアルキルエーテル類の少なくとも一方を含有することが好ましく、両方を含有することがより好ましい。水溶性有機溶剤が多価アルコール類及び多価アルコールアルキルエーテル類の少なくとも一方を含む場合、多価アルコール類の総含有率は、通常0～50％であり、1～45％であることが好ましく、5～43％であることがより好ましく、10～40％であることがさらに好ましい。また、多価アルコールアルキルエーテル類の総含有率は、通常0～10％であり、0.1～7％であることが好ましく、0.1～5％であることがより好ましく、0.15～3％であることがさらに好ましい。

[0035] [界面活性剤]

本実施形態に係る洗浄液は、界面活性剤をさらに含有することが好ましい。界面活性剤としては、アニオン、カチオン、ノニオン、両性、シリコーン系、及びフッ素系の各界面活性剤が挙げられる。

[0036] アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸又はその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

- [0037] アニオン界面活性剤の市販品としては、例えば、ライオン株式会社製のリパール 835 I、860 K、870 P、NTD、MSC；株式会社 ADEKA 製のアデカコール EC8600；花王株式会社製のペレックス O T-P、CS、TA、TR；新日本理化株式会社製のリカマイルド ES-100、ES-200、リカサーフ P-10、M-30、M-75、M-300、G-30、G-600；東邦化学工業株式会社製のコハクノール L-300、L-40、L-400、NL-400；等が挙げられる。
- [0038] カチオン界面活性剤としては、例えば、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ 4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。
- [0039] ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；後述する式（1）又は（2）で表される化合物；などが挙げられる。
- [0040] ノニオン界面活性剤のうち、アセチレングリコール系界面活性剤の市販品としては、例えば、いずれも日信化学工業株式会社製のサーフィノール 104、105、82、420、465、485、2502；オルフィン E1010、E1020、E1004、EXP. 4001、EXP. 4200、EXP. 4123、EXP. 4300；等が挙げられる。
- [0041] アセチレングリコール系界面活性剤としては、HLB が 6～25 の範囲に

あるものが好ましく、HLBが8～20の範囲にあるものがより好ましい。
このようなアセチレングリコール系界面活性剤は、親水性が十分に高いため、着色剤（特に分散染料）の分散状態を破壊し難く、インク組成物との混合安定性が向上する傾向にある。HLBが6～25の範囲にあるアセチレングリコール系界面活性剤としては、サーフィノール 465（HLB=13）、サーフィノール 485（HLB=17）、サーフィノール 2502（HLB=8）、オルフィン E1010（HLB=13）、オルフィン E1020（HLB=15）、オルフィン EXP. 4001（HLB=8）、オルフィン EXP. 4200（HLB=10）等が挙げられる。

[0042] 両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0043] シリコン系界面活性剤としては、例えば、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

[0044] シリコン系界面活性剤の市販品としては、例えば、いずれもBASF社製のBYK-347（ポリエーテル変性シロキサン）；BYK-345、BYK-348（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）；等が挙げられる。

[0045] 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系化合物、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等が挙げられる。

[0046] フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、DuPont社製のZonyl TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、Capstone FS-30、FS-31；

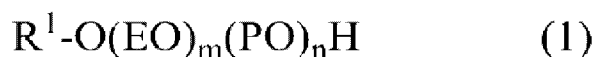
オムノバ社製のPF-151N、PF-154N；等が挙げられる。

[0047] 本実施形態に係る洗浄液が界面活性剤を含有する場合、洗浄液の総質量中における界面活性剤の総含有率は、0.005%以上0.4%未満であることが好ましく、0.01%以上0.3%未満であることがより好ましく、0.012%以上0.2%未満であることがさらに好ましく、0.015%以上0.1%未満であることが特に好ましい。

[0048] 本実施形態に係る洗浄液は、上述した界面活性剤の中でも、アセチレングリコール系界面活性剤、下記式(1)で表される化合物、及び下記式(2)で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、下記式(1)で表される化合物と下記式(2)で表される化合物との少なくとも一方を含有することがより好ましく、下記式(1)で表される化合物と下記式(2)で表される化合物との両方を含有することがさらに好ましい。下記式(1)で表される化合物と下記式(2)で表される化合物との両方を含有することにより、洗浄液をより均一な溶液とすることができ、洗浄性やインク組成物との混合安定性が向上する傾向にある。

[0049] (式(1)で表される化合物)

[化3]



[0050] 上記式(1)中、 R^1 は、直鎖状又は分岐鎖状のC1-C30アルキル基を表し、C5-C20アルキル基が好ましく、C8-C15アルキル基がより好ましい。これらの中では直鎖状のアルキル基が好ましい。

[0051] 上記式(1)中、EOは、エチレンオキシ基を表し、POは、直鎖状又は分岐鎖状のプロピレンオキシ基を表す。EOとPOとが結合する順序は任意であり、上記式(1)に示される順序に限定されるものではないが、上記式(1)に示される順序が好ましい。

[0052] 上記式(1)中、 m 及び n は、それぞれ独立に1~5の整数を表す。 m ：

nの比は、通常1：2以上かつ3：2より小さい範囲である。mとnとの組み合わせ（m：n）としては、1：2、2：3、3：4、4：5、5：5、4：4、3：3、2：2、1：1、5：4、及び4：3が好ましく、4：4がより好ましい。なお、m及びnはいずれも平均値である。このため、本明細書においてm及びnが小数点以下の数値を有するときは、小数点以下1桁目を四捨五入して整数とした数値をm及びnの値とする。

[0053] 上記式（1）で表される化合物は、公知の方法により合成することができる。また、市販品としても入手できる。市販品の具体例としては、例えば、ライオンケミカル株式会社製のNNAEP-3030（ $R^1 = C_{12}-C_{13}$ アルキル基、 $m=3$ 、 $n=3$ ）；クラリアント社製のGENAPOL EP 0244（ $R^1 = C_{10}-C_{12}$ アルキル基、 $m=4$ 、 $n=4$ ）、GENAPOL EP 2424（ $R^1 = C_{12}-C_{14}$ アルキル基、 $m=3$ 、 $n=5$ ）、GENAPOL EP 2544（ $R^1 = C_{12}-C_{15}$ アルキル基、 $m=4$ 、 $n=4$ ）；エボニック社製のTEGO Wet 500（ $R^1 = C_9$ アルキル基、 $m=1$ 、 $n=1$ ）、TEGO Wet 510（ $R^1 = C_9$ アルキル基、 $m=1$ 、 $n=1$ ）；等が挙げられる。

[0054] 本実施形態に係る洗浄液が上記式（1）で表される化合物を含有する場合、洗浄液の総質量中における上記式（1）で表される化合物の総含有率は、0.002～0.2％であることが好ましく、0.005～0.1％であることがより好ましい。

[0055] （式（2）で表される化合物）

[化4]



[0056] 上記式（2）中、 R^2 は、直鎖状又は分岐鎖状の $C_{1}-C_{30}$ アルキル基、又はアリール基を表す。

[0057] R^2 におけるアルキル基としては、 $C_{10}-C_{28}$ アルキル基が好ましく、

C10-C26アルキル基がより好ましく、C10-C24アルキル基がさらに好ましく、C12-C24アルキル基が特に好ましく、C13-C22アルキル基が極めて好ましい。

[0058] R^2 におけるアリール基としては、C6-C14アリール基が好ましく、C6-C10アリール基がより好ましく、フェニル基がさらに好ましい。アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基の数は、通常1～5個であり、1～4個が好ましく、1～3個がより好ましく、1～2個がさらに好ましい。置換基としては、アリールアルキル基が挙げられ、C6-C14アリールC1-C6アルキル基が好ましく、C6-C10アリールC1-C4アルキル基がより好ましく、C6-C10アリールC1-C3アルキル基がさらに好ましく、C6-C10アリールC1-C2アルキル基が特に好ましく、フェネチル基（フェニルエチル基）が極めて好ましい。

[0059] 上記式（2）中、EOは、エチレンオキシ基を表し、Lは、9以上の整数を表す。Lは、10～30の整数であることが好ましく、12～28の整数であることがより好ましく、13～26の整数であることがさらに好ましい。なお、Lは平均値である。このため、本明細書においてLが小数点以下の数値を有するときは、小数点以下1桁目を四捨五入して整数とした数値をLの値とする。

[0060] 上記式（2）で表される化合物は、公知の方法により合成することができる。また、市販品としても入手できる。市販品の具体例としては、例えば、クラリアント社製のGENAPOL X090（ R^2 =C13アルキル基、L=9）、GENAPOL X100（ R^2 =C13アルキル基、L=10）、GENAPOL X108（ R^2 =C13アルキル基、L=10）、GENAPOL X150（ R^2 =C13アルキル基、L=15）、GENAPOL X158（ R^2 =C13アルキル基、L=15）、GENAPOL X159（ R^2 =C13アルキル基、L=15）、GENAPOL X250（ R^2 =C13アルキル基、L=25）、GENAPOL X307（ R^2 =C13アルキル基、L=30）、GENAPOL X407（ R^2 =C13アルキル基

、 $L=40$ ）、GENAPOL X1000 ($R^2=C13$ アルキル基、 $L=100$)、GENAPOL X1003 ($R^2=C13$ アルキル基、 $L=100$)、GENAPOL X1005 ($R^2=C13$ アルキル基、 $L=100$)；花王株式会社製のエマルゲン A60 ($R^2=C6$ アリールC2アルキル基を有するC6アリール基、 $L=18$)、エマルゲン A90 ($R^2=C6$ アリールC2アルキル基を有するC6アリール基、 $L=26$)；株式会社日本触媒製のソフタノール 90 ($R^2=C12-C14$ アルキル基、 $L=9$)、ソフタノール 120 ($R^2=C12-C14$ アルキル基、 $L=12$)、ソフタノール 150 ($R^2=C12-C14$ アルキル基、 $L=15$)；等が挙げられる。

[0061] 本実施形態に係る洗浄液が上記式(2)で表される化合物を含有する場合、洗浄液の総質量中における上記式(2)で表される化合物の総含有率は、0.003～0.3%であることが好ましく、0.01～0.2%であることがより好ましい。

[0062] [調製剤]

本実施形態に係る洗浄液は、上記した成分以外に、必要に応じて各種の調製剤をさらに含有していてもよい。そのような調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0063] 洗浄液の総質量中における調製剤の総含有率は、通常0～30%であり、0～20%であることが好ましく、0～10%であることがより好ましい。

[0064] 本実施形態に係る洗浄液は、実質的に着色剤を含有しない。本明細書において「実質的に」とは、洗浄液中に、意図的に着色剤を加えないことを意味する。

[0065] 防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン

系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、ペンタクロロフェノールナトリウム等が挙げられる。ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム等が挙げられる。イソチアゾリン系化合物の具体例としては、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤の具体例としては、無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム、ロンザ社製のプロキセルGXL(S)、プロキセルXL-2(S)等が挙げられる。

[0066] pH調整剤としては、調製される洗浄液に悪影響を及ぼさずに、そのpHを6.0~11.0に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。その具体例としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルモノエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、3-アミノプロピルジエチルアミン等のアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化アンモニウム（アンモニア水）；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；リン酸二ナトリウム等の無機塩基；などが挙げられる。

[0067] キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナト

リウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

[0068] 防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

[0069] 水溶性紫外線吸収剤としては、例えば、スルホ化されたベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物が挙げられる。

[0070] 酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類等が挙げられる。

[0071] [洗浄液の調製方法等]

本実施形態に係る洗浄液は、上記した成分と、必要に応じて調製剤とを加え、十分に混合することにより得ることができる。得られた洗浄液は、狭雑物を除くために精密濾過を行ってもよい。特に、洗浄液をインクジェットヘッドに充填する場合には、洗浄液を精密濾過するのが好ましい。精密濾過には、メンブランフィルター、ガラス濾紙等を用いることができる。精密濾過を行うときのフィルター等の孔径は、通常0.5～20 μm であり、0.5～10 μm であることが好ましい。

[0072] 本実施形態に係る洗浄液の25℃におけるpHは、インクジェットプリンタの部材を腐食させないため、通常pH6.0～11.0であり、pH7.0～10.0であることが好ましく、pH7.0～9.0であることがより好ましい。また、本実施形態に係る洗浄液の25℃における表面張力は、50 mN/m以下であることが好ましく、10～50 mN/mであることがより好ましく、20～40 mN/mであることがさらに好ましい。また、本実

施形態に係る洗浄液の25℃における粘度は、通常20 mPa・s以下であり、10 mPa・s以下であることが好ましい。粘度の下限は0.1 mPa・s程度である。

[0073] [洗浄液の用途]

本実施形態に係る洗浄液は、各種の着色剤を含有する水性インク又は該水性インクが乾燥した固形物を洗浄除去する際に使用することができる。水性インクとしては、酸性染料、直接染料、反応染料等の水溶性染料を含有する水性インク；分散染料、顔料等の水不溶性着色剤を含有する水系インク；等が挙げられる。本実施形態に係る洗浄液は洗浄力が高いため、水不溶性着色剤を含有する水性インク又はその固形物を洗浄除去する際に使用することが好ましい。また、本実施形態に係る洗浄液は、その洗浄力の高さから、水不溶性着色剤とともに各種の樹脂を含有する水性インク又はその固形物を洗浄除去する際の洗浄液として、極めて高い能力を発揮する。

[0074] また、本実施形態に係る洗浄液は、インクとの混合安定性に優れ、インクと混合置換した際にインク成分の凝集を引き起こし難いため、インクジェットプリンタのインクジェットヘッドやインク流路に充填して保管するための充填液として使用することもできる。

[0075] <インクジェットプリンタの洗浄方法>

本実施形態に係るインクジェットプリンタの洗浄方法は、インクジェットプリンタに付着したインク又は該インクが乾燥した固形物に対して本実施形態に係る洗浄液を接触させることにより、上記インク又はその固形物を洗浄除去するものである。

[0076] インク又はその固形物に対して本実施形態に係る洗浄液を接触させる方法は特に限定されず、例えば、洗浄液をスポンジ等に吸収させて、インクが付着した部分の汚れをふき取る方法；インク流路内に洗浄液を通液する方法；等が挙げられる。後者の例としては、例えば、インクジェットプリンタ本体の供給及び吸引機構を用いて、洗浄液の充填されたカートリッジからインク流路内へと洗浄液を供給し、排出する方法；インクジェットプリンタ本体に

装填されているインク容器に洗浄液を充填し、外部からインク容器を加圧してインク流路内に洗浄液を供給し、排出する方法；ヘッド側から外部のポンプを用い、洗浄液をインク流路内へ供給し、吸引により排出する方法；等が挙げられる。

[0077] ＜インクジェットプリンタの保管方法＞

本実施形態に係るインクジェットプリンタの保管方法は、インクジェットプリンタのインク流路内に本実施形態に係る洗浄液を通液してインク流路内を洗浄した後、該洗浄液をインクジェットヘッド及びインク流路の少なくとも一方に充填して保管するものである。

[0078] インク流路内に本実施形態に係る洗浄液を通液する方法としては、例えば、インクジェットプリンタ本体の供給及び吸引機構を用いて、洗浄液の充填されたカートリッジからインク流路内へと洗浄液を供給し、排出する方法；インクジェットプリンタ本体に装填されているインク容器に洗浄液を充填し、外部からインク容器を加圧してインク流路内に洗浄液を供給し、排出する方法；ヘッド側から外部のポンプを用い、洗浄液をインク流路内へ供給し、吸引により排出する方法；等が挙げられる。

[0079] ＜液セット＞

本実施形態に係る液セットは、本実施形態に係る洗浄液と、着色剤を含有するインクとを備える。本実施形態に係る液セットは、洗浄液とインクとの混合安定性、インクジェットヘッドの目詰まり防止性、洗浄性、インク充填性、インク吐出安定性、貯蔵時の保存安定性等に優れる。

[0080] 本実施形態に係る洗浄液については上述したとおりであるため、以下では、本実施形態に係るインクに含有される各成分について詳細に説明する。なお、以下に説明する各成分は、いずれも1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0081] [着色剤]

本実施形態に係るインクが含有する着色剤としては、特に限定されず、公知の染料、顔料等を使用することができる。

[0082] 染料としては、例えば、直接染料、建染染料、硫化染料、分散染料、塩基性染料、ナフトール染料、酸性染料、酸性媒染染料、媒染染料、油溶性染料、反応染料、可溶性建染染料、硫化建染染料、酸化染料等が挙げられる。これらの中でも、分散染料、油溶性染料、及び建染染料が好ましい。

[0083] 分散染料としては、例えば、アゾベンゼン系（モノアゾ又はジスアゾ）分散染料、複素環アゾ系（チアゾールアゾ、ベンゾチアゾールアゾ、ピリドンアゾ、ピラゾロアゾ、チオフェンアゾ等）分散染料、アントラキノン系分散染料、縮合系（キノフタロン、スチリル、クマリン等）分散染料等の公知の分散染料を使用することができる。

[0084] 分散染料の具体例としては、例えば、C. I. Disperse Yellow 3、4、5、7、8、9、13、23、24、30、33、34、39、42、44、49、50、51、54、56、58、60、63、64、66、68、71、74、76、79、82、83、85、86、88、90、91、93、98、99、100、104、114、116、118、119、122、124、126、135、140、141、149、160、162、163、164、165、179、180、182、183、184、186、192、198、199、200、202、204、210、211、215、216、218、224、226、227、231、232、237；C. I. Disperse Orange 1、1：1、3、5、7、9、11、13、17、20、21、23、24、25、25：1、29、30、31、32、33、37、38、42、43、44、45、47、48、49、50、53、54、55、56、57、58、59、61、66、71、73、76、78、80、86、89、90、91、93、96、97、118、119、127、130、139、142；C. I. Disperse Red 1、4、5、7、11、12、13、15、17、27、43、44、50、52、53、54、55、55：1、56、58、59、60、65、70、72、73、74、75、76、78、81、82、86、88、90、91、92、93、96、103

、 105、106、107、108、110、111、113、117、118、121、122、126、127、128、131、132、134、135、137、143、145、146、151、152、153、154、157、158、159、164、167、169、177、179、181、183、184、185、188、189、190、191、192、200、201、202、203、205、206、207、210、221、224、225、227、229、239、240、257、258、277、278、279、281、283、288、298、302、303、310、311、312、320、323、324、328、359、362、364；C. l. Disperse Violet 1、4、8、11、17、23、25、26、27、28、29、31、33、35、36、38、40、43、46、48、49、50、51、52、54、56、57、59、60、61、63、69、73、77、79、79：1、97；C. l. Disperse Green 9；C. l. Disperse Brown 1、2、4、9、13、19、26、27；C. l. Disperse Blue 3、5、7、9、14、16、19、20、26、26：1、27、35、43、44、54、55、56、58、60、62、64、64：1、71、72、72：1、73、73：1、75、77、79、79：1、81、82、83、87、91、93、94、95、64：1、96、102、106、108、112、113、115、118、120、122、125、128、130、131、139、141、142、143、145、146、148、149、153、154、158、165、165：1、165：2、167、171、173、174、176、181、183、185、186、187、189、197、198、200、201、202、205、207、211、214、224、225、257、259、266、267、270、281、284、285、287、288、291、293、295、297、301、315、330、333、334、339、341、353、354、358、

359、360、364、365、366、368；C. I. Disperse Black 1、3、10、24；等が挙げられる。

[0085] 油溶性染料の具体例としては、例えば、C. I. Solvent Yellow 9、17、19、21、24、31、35、43、44、58、61、80、93、100、102、103、105、112、114、160：1、162、163；C. I. Solvent Orange 1、60、67；C. I. Solvent Red 1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109、121、146；C. I. Solvent Violet 8、21；C. I. Solvent Blue 2、3、11、25、36、55、63、83、105、111；C. I. Solvent Green 3；C. I. Solvent Brown 3；C. I. Solvent Black 3、5、7、22、27、29；等が挙げられる。

[0086] 建染染料の具体例としては、例えば、C. I. Vat Yellow 2、4、10、20、33；C. I. Vat Orange 1、2、3、5、7、9、13、15；C. I. Vat Red 1、2、10、13、15、16、41、61；C. I. Vat Violet 1、2、9、13、21；C. I. Vat Blue 1、3、4、5、6、8、12、14、18、19、20、29、35、41；C. I. Vat Green 1、2、3、4、8、9；C. I. Vat Brown 1、3、25、44、46；C. I. Vat Black 1、8、9、13、14、20、25、27、29、36、56、57、59、60；等が挙げられる。

[0087] また、上記の染料のうち、熱転写適性のある昇華性染料としては、例えば、C. I. Disperse Yellow 51、54、60、71、82、211、232；C. I. Disperse Orange 5、7、20、23、24、25、25：1；C. I. Disperse Red 4、11、50、53、59、60、239、240、364；C. I. Disperse Violet 8、11、17、26、27、28、36

; C. I. Disperse Blue 3、5、26、35、55、56、72、81、91、108、334、359、360、366; C. I. Disperse Brown 26、27; C. I. Solvent Yellow 114; C. I. Solvent Orange 60、67; C. I. Solvent Red 146; C. I. Solvent Blue 36、63、83、105、111; 等が挙げられる。これらの中でも、C. I. Disperse Yellow 54、82、232; C. I. Disperse Orange 25; C. I. Disperse Red 60、364; C. I. Disperse Blue 72、334、359、360; C. I. Disperse Brown 26、27; C. I. Solvent Orange 60; 等が好ましく、C. I. Disperse Yellow 54; C. I. Disperse Orange 25; C. I. Disperse Red 60; C. I. Disperse Blue 72、359、360; C. I. Disperse Brown 27; 等がより好ましい。

[0088] 顔料としては、無機顔料、有機顔料、体質顔料等が挙げられる。

[0089] 無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属フェロシアン化物、金属塩化物等が挙げられる。特に黒色のインクを調製する場合には、カーボンブラックが好ましい。熱分解法で得られるカーボンブラックとしては、サーマルブラック、アセチレンブラック等が挙げられ、不完全燃焼法で得られるカーボンブラックとしては、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、ランプブラック、ガスブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

[0090] 黒色の顔料としては、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を使用することが好ましい。カーボンブラックの具体例としては、例えば、Raven 760 ULTRA、Raven 780 ULTRA、Raven 790 ULTRA、Raven 1060 ULTRA、Raven 1080 UL

TRA、Raven 1170、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 ULTRA、Raven 3500、Raven 5000 ULTRA II、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000（以上、コロンビア・カーボン社製）；Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Regal 1330R、Regal 1400R、Regal 1660R、Mogul L（以上、キャボット社製）；Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 5、Special Black 6（以上、デグサ社製）；MA 7、MA 8、MA 100、MA 600、MCF-88、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300（以上、三菱ケミカル株式会社製）；等が挙げられる。

[0091] 白色の顔料としては、金属酸化物を使用することが好ましい。金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニア等が挙げられ、酸化チタンが好ましい。酸化チタンの種類としては、ルチル型、アナターゼ型等が挙げられる。酸化チタンは、粉体としてそのまま使用してもよいし、二酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化ジルコニア、酸化亜鉛、又は水酸基を有する有機物等で、表面を処理したものを使用してもよい。これらの中でも、表面処理した酸化チタンが好ましい。酸化チタンの具体例としては、例えば、DUAW

HITETCR-52、TITONER-32、TITONER-7E、TITONER-21、TITONER-62N、TITONER-42（以上、堺化学工業株式会社製）；TIPAQUECR-50、TIPAQUECR-50-2、TIPAQUECR-58、TIPAQUECR-60、TIPAQUECR-80、TIPAQUECR-90（以上、石原産業株式会社製）；TITANIXJA-600A、TITANIXJA-605（以上、テイカ株式会社製）；ST-455、ST-455WB、ST-457SA、ST-457EC（以上、チタン工業株式会社製）；等が挙げられる。

[0092] 有機顔料としては、例えば、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、不溶性ジアゾ顔料、縮合アゾ顔料、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノロン顔料、キノフタロン顔料等）、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等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等が挙げられる。その他の有機顔料としては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラック等が挙げられる。なお、有機顔料と上記の無機顔料とを併用してもよく、流動性改良のため、有機顔料と体質顔料等とを併用してもよい。

[0093] 有機顔料の具体例としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、24、55、73、74、75、83、93、94、95、97、98、108、114、128、129、138、139、150、151、154、180、185、193、199、202等のイエロー系の顔料；C. I. Pigment Red 5、7、12、48、48:1、57、88、112、122、123、146、149、166、168、177、178、179、184、185、202、206、207、254、255、257、260、264、272等のレッド系の顔料；C. I. Pigment Blue 1、

2、3、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、25、60、66、80等のブルー系の顔料；C. I. Pigment Violet 19、23、29、37、38、50等のバイオレット系の顔料；C. I. Pigment Orange 13、16、68、69、71、73等のオレンジ～ブラウン系の顔料；C. I. Pigment Green 7、36、54等のグリーン系の顔料；C. I. Pigment Black 1等のブラック系の顔料；などが挙げられる。

[0094] 体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、硫酸バリウム、ホワイトカーボン等が挙げられる。体質顔料は、通常、無機顔料又は有機顔料と併用される。

[0095] これらの着色剤は、粉末状又は塊状の乾燥色材であってもよく、ウェットケーキやスラリーであってもよい。また、色材合成中や合成後に色材粒子の凝集を抑える目的で界面活性剤等の分散剤が少量含有されたものであってもよい。市販の着色剤には、工業染色用、樹脂着色用、インキ用、トナー用、インクジェット用等のグレードがあり、製造方法、純度、顔料の粒径等がそれぞれ異なる。粉碎後の凝集性を抑えるには、着色剤としてはより粒子の小さいものが好ましく、分散安定性及びインクの吐出精度への影響から、できるだけ不純物等の少ないものが好ましい。

[0096] 色調を調整するため、2種以上の着色剤を配合することも可能である。例えば、ブラックインクを調製する際には、ブルー着色剤を主体にイエロー着色剤、オレンジ着色剤、及びレッド着色剤を適宜配合してブラック色に調色し、これをブラック着色剤として用いることができる。また、ブルー、オレンジ、レッド、バイオレット、ブラック等の色調を好みの色調に微調整する目的で、2種以上の着色剤を配合してもよい。

[0097] インクの総質量中における着色剤の総含有率は、通常1～30％であり、1～20％であることが好ましく、2～15％であることがより好ましい。

[0098] [水]

本実施形態に係るインクは、通常、溶媒として水を含む。水は、イオ

ン性の不純物を極力低減することを目的として、イオン交換水、蒸留水等を用いることが好ましい。

[0099] インクの総質量中における水の含有率は、通常25～70%であり、30～65%であることが好ましい。

[0100] [水溶性有機溶剤]

本実施形態に係るインクは、水溶性有機溶剤をさらに含有していてもよい。水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1-C4モノオール；エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,3-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-ヘキサンジオール等のC2-C6ジオール；グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール、トリメチロールプロパン等のC3-C6トリオール；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン、1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の複素環式尿素類；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の直鎖又は環状エーテル；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール等のジ若しくはトリC2-C4アルキレングリコール又はチオグリコール；テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（好ましくは、分子量400、800、1540等の分子量が2000以下のもの）、ポリプロピレングリコール等の、繰り返し単位が4以上で分子量が約20000以下程度のポリC2-C3アルキレングリコール（好ましくは液状のもの）；ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン等のポリグリセリルエーテル；ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシプ

ロピレンポリグリセリルエーテル等のポリオキシC 2－C 3アルキレンポリグリセリルエーテル；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、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（ブチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのC 1－C 4アルキルエーテル； γ -ブチロラクトン、エチレンカーボネート等の環状エステル又はカーボネート；ジメチルスルホキシド；酢酸；などが挙げられる。

[0101] これらの水溶性有機溶剤の中でも、C 2－C 6ジオール（特に、1，2－又は1，3－プロピレングリコール）；C 3－C 6トリオール（特に、グリセリン）；ジ若しくはトリC 2－C 4アルキレングリコール又はチオグリコール（特に、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール）；多価アルコールのC 1－C 4アルキルエーテル（特に、ブチルカルビトール）；が好ましい。その中でも、グリセリンと、C 2－C 6ジオール（好ましくはエチレングリコール、1，2－又は1，3－プロピレングリコール、より好ましくはエチレングリコール、1，2－プロピレングリコール）、又はジ若しくはトリC 2－C 3アルキレングリコール（好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール）とを含有するのが好ましい。

[0102] 本実施形態に係るインクが水溶性有機溶剤を含有する場合、インクの総質量中における水溶性有機溶剤の総含有率は、通常10～50％であり、10～40％であることが好ましく、10～35％であることがより好ましい。

[0103] [分散剤]

本実施形態に係るインクは、分散剤をさらに含有していてもよい。分散剤としては、例えば、スチレンー（メタ）アクリル共重合体、芳香族スルホン酸のホルマリン縮合物又はその塩、後述するA－Bブロックポリマー等が挙げられる。なお、A－Bブロックポリマーとは、AポリマーとBポリマーとが化学的に結合したポリマーを意味し、A、Bはそれぞれ1種類以上の付加

重合性モノマーからなるポリマーを意味する。

- [0104] スチレンー（メタ）アクリル共重合体は、スチレン系モノマーと（メタ）アクリル系モノマーとの共重合体である。共重合体の具体例としては、（ α -メチル）スチレンーアクリル酸共重合体、（ α -メチル）スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、（ α -メチル）スチレンーメタクリル酸共重合体、（ α -メチル）スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル共重合体、（ α -メチル）スチレンーアクリル酸エステルー（無水）マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルースチレンスルホン酸共重合体、（ α -メチル）スチレンーメタクリルスルホン酸共重合体等が挙げられる。なお、本明細書において「（メタ）アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」を含む意味として用いる。また、「（ α -メチル）スチレン」は、「 α -メチルスチレン」及び「スチレン」を含む意味として用いる。
- [0105] スチレンー（メタ）アクリル共重合体の質量平均分子量は、例えば、1000～20000であることが好ましく、2000～19000であることがより好ましく、5000～17000であることがさらに好ましい。スチレンー（メタ）アクリル共重合体の質量平均分子量は、GPC（ゲルパーミューションクロマトグラフ）法で測定することができる。
- [0106] スチレンー（メタ）アクリル共重合体の酸価は、例えば、50～250 mg KOH/gであることが好ましく、100～250 mg KOH/gであることがより好ましく、150～250 mg KOH/gであることがさらに好ましい。酸価を50 mg KOH/g以上とすることにより、水に対する溶解性が良好なものとなり、着色剤の分散安定化力が向上する傾向にある。また、酸価を250 mg KOH/g以下とすることにより、水性媒体との親和性が抑えられ、印字後の画像に滲みが発生するのを抑制することができる傾向にある。樹脂の酸価は、樹脂1 gを中和するのに要するKOHのmg数を表し、JIS-K3054に従って測定することができる。
- [0107] スチレンー（メタ）アクリル共重合体のガラス転移温度は、例えば、45～135℃であることが好ましく、55～120℃であることがより好まし

く、60～110℃であることがさらに好ましい。

[0108] スチレンー（メタ）アクリル共重合体の市販品としては、例えば、Joncryl 67、678、680、682、683、690、52J、57J、60J、63J、70J、JDX-6180、HPD-196、HPD96J、PDX-6137A、6610、JDX-6500、JDX-6639、PDX-6102B、PDX-6124（以上、BASF社製）等が挙げられる。これらの中でも、Joncryl 67（質量平均分子量：12500、酸価：213mg KOH/g）、678（質量平均分子量：8500、酸価：215mg KOH/g）、682（質量平均分子量：1700、酸価：230mg KOH/g）、683（質量平均分子量：4900、酸価：215mg KOH/g）、690（質量平均分子量：16500、酸価：240mg KOH/g）が好ましく、Joncryl 678がより好ましい。

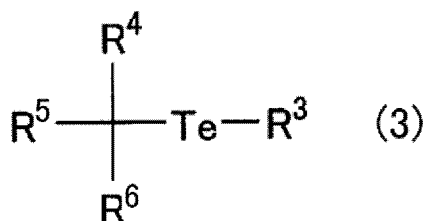
[0109] 芳香族スルホン酸のホルマリン縮合物又はその塩としては、例えば、クレオソート油スルホン酸、クレゾールスルホン酸、フェノールスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフトールスルホン酸、 β -ナフタリンスルホン酸、 β -ナフトールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、クレゾールスルホン酸、2-ナフトール-6-スルホン酸、リグニンスルホン酸等の各ホルマリン縮合物又はそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等）が挙げられる。これらの中でも、クレオソート油スルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸、リグニンスルホン酸の各ホルマリン縮合物又はそれらの塩が好ましい。

[0110] 芳香族スルホン酸のホルマリン縮合物は、市販品として入手することもできる。例えば、 β -ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物としては、デモールN（花王株式会社製）が挙げられる。クレオソート油スルホン酸のホルマリン縮合物としては、ラベリンWシリーズ、デモールC（いずれも花王株式会社製）が挙げられる。特殊芳香族スルホン酸のホルマリン縮合物としては、デモールSN-B（花王株式会社製）が挙げられる。メチルナフタレ

ンスルホン酸のホルマリン縮合物としては、ラベリンANシリーズ（第一工業製薬株式会社製）が挙げられる。これらの中でも、デモールN、ラベリンANシリーズ、ラベリンWシリーズが好ましく、デモールN、ラベリンWがより好ましく、ラベリンWがさらに好ましい。

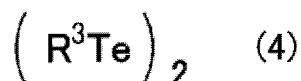
[0111] A-Bブロックポリマーとしては、例えば、重合開始剤として下記式（3）で表される有機テルル化合物と下記式（4）で表される有機ジテルル化合物との混合物、又は下記式（3）で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と下記式（4）で表される有機ジテルル化合物との混合物を用いてリビングラジカル重合法により共重合して得られるものが挙げられる。

[0112] [化5]



[式（3）中、R³はC1-C8アルキル基、アリール基、置換アリール基、又は芳香族ヘテロ環基を表す。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に水素原子又はC1-C8アルキル基を表す。R⁶はアリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アシル基、アミド基、オキシカルボニル基、又はシアノ基を示す。]

[0113] [化6]



[式（4）中、R³はC1-C8アルキル基、アリール基、置換アリール基、又は芳香族ヘテロ環基を表す。]

[0114] 上記式（3）中、好ましい有機テルル化合物は、R³がC1-C4アルキル基を表し、R⁴及びR⁵がそれぞれ独立に水素原子又はC1-C4アルキル基を表し、R⁶がアリール基、置換アリール基、又はオキシカルボニル基を表す

化合物である。より好ましい有機テルル化合物は、 R^3 がC 1 - C 4 アルキル基を表し、 R^4 及び R^5 がそれぞれ独立に水素原子又はC 1 - C 4 アルキル基を表し、 R^6 がフェニル基、置換フェニル基、メトキシカルボニル基、又はエトキシカルボニル基を表す化合物である。

[0115] 上記有機テルル化合物の具体例としては、例えば、（メチルテラニルメチル）ベンゼン、（1-メチルテラニルエチル）ベンゼン、1-クロロ-4-（1-メチルテラニルエチル）ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-（1-メチルテラニルエチル）ベンゼン、3, 5-ビス-トリフルオロメチル-1-（1-メチルテラニルエチル）ベンゼン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロ-6-（1-メチルテラニルエチル）ベンゼン、2-メチルテラニルプロピオニトリル、（2-メチルテラニルプロピル）ベンゼン、メチル 2-メチルテラニル-2-メチルプロピネート、エチル 2-メチルテラニル-2-メチルプロピネート、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオニトリル等が挙げられる。また、上記において、メチルテラニルの部分をエチルテラニル、 n -ブチルテラニル、 n -オクチルテラニル等に変更した化合物も挙げることができる。その他、国際公開第2004/014962号（4頁25行目～7頁18行目）に記載された有機テルル化合物の全てを例示することができる。

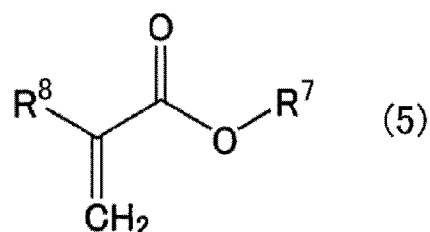
[0116] 上記有機テルル化合物は、その使用量を適宜調整することにより、目的とする数平均分子量の重合体を得ることができる。好ましい使用量としては、概ね原料ビニルモノマーの質量（単位はグラム）を目的とする重合体の数平均分子量で割った値（使用量の単位はモル数）であり、場合によりその値の0.3～3倍程度の量を使用することが好ましい。

[0117] なお、重合するビニル系モノマーの種類により、上記重合開始剤として用いた上記式（3）で表される有機テルル化合物に加えて、上記式（4）で表される有機ジテルル化合物をさらに添加してもよい。

[0118] A-Bブロックポリマーは、Aポリマーを構成するモノマーが下記式（5）で表されるモノマーであるもの好ましい。下記式（5）で表されるモノマ

一の中でも、 R^7 が水素原子であり、 R^8 がメチル基であるモノマー、及び R^7 が n -ブチル基であり、 R^8 がメチル基であるモノマーが好ましく、これら2種のモノマーが併用される場合が特に好ましい態様である。

[0119] [化7]



〔式（5）中、 R^7 は水素原子又は炭素数4の分岐を有していてもよいアルキル基を表し、 R^8 は水素原子又はメチル基を表す。〕

[0120] また、A-Bブロックポリマーは、Bポリマーを構成するモノマーがベンジルメタクリレート及び／又はベンジルアクリレートであるものが好ましく、ベンジルメタクリレートであるものがより好ましい。

[0121] A-Bブロックポリマーの質量平均分子量は、通常10000～60000であり、10000～40000であることが好ましく、10000～30000であることがより好ましい。この範囲とすることにより、分散液の安定性が向上する傾向にある。

[0122] A-Bブロックポリマーの酸価は、通常50～300mg KOH/gであり、90～200mg KOH/gであることが好ましく、100～150mg KOH/gであることがより好ましい。酸価を50mg KOH/g以上とすることで、水又は水性媒体に対するポリマーの溶解性が向上する傾向にあり、酸価を300mg KOH/g以下とすることで、発色性の低下が抑えられる傾向にある。

[0123] A-Bブロックポリマーの具体例としては、例えば、星光PMC社製のハイロスXVS-1202（メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート・メタクリル酸からなる、酸価140mg KOH/g、質量平均分子量11000のポリマー）等が挙げられる。

- [0124] また、A－Bブロックポリマーは、必要に応じて酸基を中和して用いてもよい。ポリマーの中和度は、酸価の理論当量で中和したときが100%中和度である。ポリマーの中和度は、インク中において通常50～200%であり、80～150%であることが好ましく、100～120%であることがより好ましい。
- [0125] A－Bブロックポリマーの中和に用いる中和剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物；アルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア等の無機塩基；脂肪族アミン化合物、アルカノールアミン化合物等の有機塩基；などが挙げられる。
- [0126] アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。また、アルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等が挙げられる。無機塩基の中では、アルカリ金属の水酸化物及びアンモニアが好ましく、中でも水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及びアンモニアが好ましい。
- [0127] アルカノールアミン化合物としては、例えば、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、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、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン等の、モノ、ジ、又はトリC1－C3アルカノールアミン化合物が挙げられる。これらの中でも、3級アミン類が好ましく、トリエタノールアミンがより好ましい。
- [0128] 脂肪族アミン化合物としては、例えば、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等が挙げられ、アンモニア及びトリエチルアミンが好ましい。
- [0129] 本実施形態に係るインクが分散剤を含有する場合、インクの総質量中における分散剤の総含有率は、通常0.1～15%であり、0.1～9%であることが好ましく、0.2～6%であることがより好ましい。

[0130] [インク調製剤]

本実施形態に係るインクは、上記した各成分以外に、必要に応じて各種のインク調製剤をさらに含有していてもよい。そのようなインク調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、酸化防止剤、表面張力調整剤等が挙げられる。

[0131] 防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、水溶性紫外線吸収剤、及び酸化防止剤としては、本実施形態に係る洗浄剤が含有し得る各成分と同じものが挙げられる。また、表面張力調整剤としては、本実施形態に係る洗浄剤が含有し得る界面活性剤と同じものが挙げられる。

[0132] 水溶性高分子化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

[0133] インクの総質量中におけるインク調製剤の総含有率は、通常0～25%であり、0.01～20%であることが好ましい。

[0134] [樹脂エマルション]

本実施形態に係るインクは、樹脂エマルションをさらに含有していてもよい。樹脂エマルションとしては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニル樹脂（ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等）、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ材料（メラミン樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂等）から形成されたエマルションを挙げることができる。樹脂エマルションは、2種以上の樹脂を含んでいてもよい。また、2種以上の樹脂がコア／シェル構造を形成していてもよい。樹脂エマルションの中でも、アクリル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、及びスチレンーブタジエン樹脂エマルションが好ましく、ウレタン樹脂エマルション及びスチレンーブタジエン樹脂エマルションがさらに好ましい。

- [0135] ウレタン樹脂エマルションは、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60%の乳化液である。ウレタン樹脂エマルションの市販品としては、例えば、パーマリンUA-150、200、310、368、3945、ユーコートUX-320（以上、三洋化成株式会社製）；ハイドランWLS-201、210、HW-312Bのラテックス（以上、DIC株式会社製）；スーパーフレックス150、170、470（以上、第一工業製薬株式会社製）；等が挙げられる。これらのうち、ポリカーボネート系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリンUA-310、3945；ユーコートUX-320；等が挙げられる。また、ポリエーテル系ウレタン樹脂としては、例えば、パーマリンUA-150、200；ユーコートUX-340；等が挙げられる。
- [0136] ウレタン樹脂エマルション中のウレタン樹脂は、SP値が8～24（ cal/cm^3 ）^{1/2}であることが好ましく、8～17（ cal/cm^3 ）^{1/2}であることがより好ましく、8～11（ cal/cm^3 ）^{1/2}であることがさらに好ましい。なお、ウレタン樹脂のSP値は、Fedors法によって計算される。ウレタン樹脂が酸性基を有し、この酸性基を中和してエマルションを調製している場合には、中和前のウレタン樹脂のSP値を用いる。
- [0137] ウレタン樹脂エマルション中のウレタン樹脂がカルボキシ基、スルホ基、水酸基等の酸性基を有する場合、酸性基がアルカリ塩化されていてもよい。例えば、酸性基を有するウレタン樹脂を水に投入して攪拌して水溶液を調製し、そこへアルカリ性化合物を投入してpHを6.0～12.0に調整することにより、酸性基をアルカリ塩化することができる。アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；トリエチルアミン；などが挙げられる。
- [0138] スチレンーブタジエン樹脂エマルションは、市販品として入手することができ、その多くは固形分濃度30～60%の乳化液である。スチレンーブタ

ジエン樹脂エマルションの市販品としては、例えば、Nipol LX 415M、Nipol LX 432M、Nipol LX 433C、Nipol LX 421、Nipol 2507H、Nipol LX 303A（以上、日本ゼオン株式会社製）；グレードとして0695、0696、0561、0589、0602、2108、0533、0545、0548、0568、0569、0573、0597C、0850Zのラテックス（以上、JSR株式会社製）；等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ変性スチレンーブタジエン樹脂エマルションが好ましい。カルボキシ変性スチレンーブタジエン樹脂エマルションの市販品としては、例えば、Nipol LX 415M、Nipol LX 432M、Nipol LX 433C、Nipol LX 421（以上、日本ゼオン株式会社製）；グレードとして0695、0696、0533、0545、0548、0568、0569、0573、0597C、0850Zのラテックス（以上、JSR株式会社製）；等が挙げられ、グレードとして0695、0533、0568、0597C、0850Zのラテックスが好ましい。

[0139] インクの総質量中における樹脂エマルションの総含有率は、通常0～25%であり、0～20%であることが好ましく、0～17%であることがより好ましい。

[0140] [インクの調製方法等]

本実施形態に係るインクの調製方法は特に制限されず、例えば、染料及び／又は顔料の水性分散液を調製した後に、水溶性有機溶剤、インク調製剤等を加える方法が挙げられる。

[0141] 染料及び／又は顔料の水性分散液を調製する方法としては、例えば、サンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダイザー等を用いて、水性分散液を構成する各成分を攪拌混合する等の公知の方法が挙げられる。これらの中ではサンドミル（ビーズミル）が好ましい。水性分散液を調製するときに発泡が生じることがあるため、必要に応じて、シリコーン系、アセチレンアルコール系等の

消泡剤を添加してもよい。但し、消泡剤には染料及び／又は顔料の分散又は微粒子化を阻害するものもあるため、微粒子化や水性分散液の安定性等に影響を及ぼさないものを適宜選択して使用するのが好ましい。好ましい消泡剤としては、例えば、日信化学工業株式会社製のオルフィンシリーズ（SK-14等）、サーフィノールシリーズ（104、DF-110D等）等が挙げられる。また、水性分散液の調製後に、濾過、遠心分離等により、粒子サイズの大きい成分を除去することも好ましく行われる。

[0142] 水性分散液中の着色剤の総含有率は、水性分散液の総質量に対して、通常10～60%であり、15～50%であることが好ましく、15～30%であることがより好ましい。また、水性分散液中の分散剤の含有率は、水性分散液の総質量に対して、通常1～36%であり、4～30%であることが好ましく、4～20%であることがより好ましい。

[0143] 本実施形態に係るインクにおける水性分散液の含有率は、インクの総質量に対して、通常5～85%であり、10～85%であることが好ましく、14～80%であることがより好ましい。

[0144] 調製したインクは、インクジェットプリンタのノズルの目詰まり等を防止する目的で、精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過に使用するフィルターの孔径は、通常0.1～1.0 μ mであり、0.1～0.8 μ mであることが好ましい。

[0145] 本実施形態に係るインクの25℃におけるpHは、保存安定性を向上させるため、pH5.0～11.0であることが好ましく、pH7.0～10.0であることがより好ましい。また、本実施形態に係るインクの25℃における表面張力は、10～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることがより好ましい。また、本実施形態に係るインクの25℃における粘度は、30mPa $\cdot$ s以下であることが好ましく、20mPa $\cdot$ s以下であることがより好ましい。インクのpH、表面張力は、上述したpH調整剤、表面張力調整剤等で適宜調整することが可能である。

[0146] 以上説明した全ての事項について、好ましいもの同士の組み合わせはより

好ましく、より好ましいもの同士の組み合わせはさらに好ましい。好ましいものより好ましいものとの組み合わせ、より好ましいものとさらに好ましいものとの組み合わせ等についても同様である。

実施例

[0147] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。洗浄液及びインクの調製は、特に断りのない限り、いずれも攪拌下に行った。また、実施例中で使用した「水」は、イオン交換水である。

[0148] <インクの調製>

[調製例 1 : エマルション液の調製]

25%水酸化ナトリウム(6部)、イオン交換水(54部)、及び1,2-エポキシジオール(20部)の混合物にJoncryl 678(BASF社製)(20部)を投入し、90~120℃に昇温して5時間攪拌することにより、Joncryl 678のエマルション液を得た。

[0149] [調製例 2 : 水性分散液 1 の調製]

昇華性染料としてのカヤセットレッドB(日本化薬株式会社製、C.I. ディスパーズレッド 60)(30部)、上記Joncryl 678のエマルション液(60部)、プロキセルGXL(S)(ロンザ社製)(0.2部)、サーフィノール104PG50(サーフィノール104(日信化学工業株式会社製)をプロピレングリコールで50%濃度に希釈したもの)(0.4部)、イオン交換水(24部)からなる混合物に0.2mm径ガラスビーズを加え、サンドミルにて冷却下、約15時間分散処理を行った。得られた液にイオン交換水(60部)、及び上記Joncryl 678のエマルション液(30部)を加えて染料含有率を15%に調整した後、ガラス繊維濾紙GC-50(ADVANTEC社製、フィルターの孔径:0.5μm)で濾過することにより、水性分散液1を得た。

[0150] [調製例 3 : インク 1 の調製]

調製例2で得た水性分散液1(40部)、ユーコートUX-320(三洋

化成株式会社製) (5部)、グリセリン(30部)、及びプロキセルGXL(S)(ロンザ社製)(0.1部)、サーフィノール465(日信化学工業株式会社製)(0.1部)、トリエタノールアミン(0.1部)、及びイオン交換水(24.7部)を加えて攪拌した後、平均孔径5 μ mのメンブランフィルターで濾過することにより、インク1を得た。インク1中の着色剤の平均粒子径D50は116nmであった。

[0151] [調製例4：インク2の調製]

調製例2で得た水性分散液1(40部)、ユーコートUX-320(三洋化成株式会社製)(5部)、グリセリン(30部)、トリエチレングリコール(3部)、プロキセルGXL(S)(ロンザ社製)(0.1部)、サーフィノール465(日信化学工業株式会社製)(0.1部)、トリエタノールアミン(0.1部)、及びイオン交換水(21.7部)を加えて攪拌した後、平均孔径5 μ mのメンブランフィルターで濾過することにより、インク2を得た。インク2中の着色剤の平均粒子径D50は110nmであった。

[0152] [調製例5：水性分散液2の調製]

ハイロスXVS-1202(星光PMC社製)(9部)を2-ブタノン(30部)に溶解した。この溶液に、水酸化ナトリウム(0.9部)をイオン交換水(76部)に溶解させた液を加え、1時間攪拌することにより乳化液を得た。得られた液にC. I. Pigment Red 122(High Performance Colours社製、HPCRed 1220(30部)を加え、サンドグラインダーで1500rpmの条件下、15時間分散処理を行った。得られた液にイオン交換水(150部)を滴下した後、分散用ビーズを濾別した。得られた母液中の2-ブタノン及び水の一部を、エバポレータで減圧留去して濃縮することにより、固形分12.2%の水性分散液2を得た。なお、水性分散液中の固形分は、株式会社エイ・アンド・デイ製、MS-70を用いて乾燥重量法により求めた。水性分散液2中の着色剤の平均粒子径は181nm、水性分散液2の25℃における粘度は6.7mPa・sであった。

[0153] [調製例 6 : インク 3 の調製]

調製例 5 で得た水性分散液 2 (49 部)、JSR SBLTX グレード 0568 (JSR 株式会社製) (6 部)、グリセリン (15 部)、1,2-プロパンジオール (10 部)、ブチルカルビトール (3 部)、プロキセル GXL (S) (ロンザ社製) (0.1 部)、サーフィノール 420 (日信化学工業株式会社製) (0.1 部)、トリエタノールアミン (0.1 部)、及びイオン交換水 (16.7 部) を加えて攪拌した後、平均孔径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過することにより、インク 3 を得た。インク 3 中の着色剤の平均粒子径 D_{50} は 126 nm であった。

[0154] <洗浄液の調製>

[実施例 1 ~ 20 : 洗浄液 E1 ~ E20 の調製]

下記表 1 ~ 2 に記載の各成分を混合して、それぞれ総量 100 部の洗浄液を得た。得られた液を平均孔径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過することにより、洗浄液 E1 ~ E20 を得た。

[0155] [比較例 1 ~ 5 : 洗浄液 C1 ~ C5 の調製]

下記表 3 に記載の各成分を使用する以外は実施例 1 ~ 20 と同様にして、比較用の洗浄液 C1 ~ C5 を得た。

[0156] 下記表 1 ~ 3 中の略号等は、以下の意味を有する。また、表 1 ~ 3 中の各成分の欄の数値は「部」である。

Gly : グリセリン

DEG : ジエチレングリコール

TEG : トリエチレングリコール

BDG : ブチルジグリコール

EP2544 : クラリアント社製ノニオン界面活性剤、GENAPOL EP2544

X150 : クラリアント社製ノニオン界面活性剤、GENAPOL X150

SF2502 : 日信化学工業株式会社製ノニオン界面活性剤、サーフィノー

ル 2 5 0 2

S F 4 6 5 : 日信化学工業株式会社製ノニオン界面活性剤、サーフィノール
4 6 5

T E G O W e t 5 0 0 : エボニック社製、T E G O W e t 5 0 0

エマルゲン A 9 0 : 花王株式会社製、エマルゲン A 9 0

E C 8 6 0 0 : A D E K A 株式会社製、アデカコール E C 8 6 0 0

T E A : 純正化学株式会社製、トリエタノールアミン

G X L (S) : ロンザ社製、プロキセル G X L (S)

塩化鉄六水和物 : 純正化学株式会社製、塩化鉄 (I I I) 六水和物

塩化マグネシウム : 純正化学株式会社製、塩化マグネシウム (無水)

塩化カルシウム : 関東化学株式会社製、塩化カルシウム

塩化銅二水和物 : 日本化学産業株式会社製、塩化銅 (I I) 二水和物

塩化亜鉛 : 純正化学株式会社製、塩化亜鉛

[0157]

[表1]

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
洗浄液No.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Gly	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
DEG	7	7	7	7	7	7	7	7		7
TEG									7	
BDG	0.2	0.2	2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1
EP2544	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	
X150	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
SF2502										
SF465										
TEGO Wet 500										
エマルゲン A90										
EC8600										
TEA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
GXL(S)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
塩化鉄六水和物	0.007	0.002	0.002							0.002
塩化マグネシウム				0.006						
塩化カルシウム					0.004					
塩化銅二水和物						0.002	0.004		0.004	
塩化亜鉛								0.003		
水	残部									
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH	9.0	9.2	9.2	9.1	9.1	9.2	9.2	9.2	9.2	8.2
表面張力 [mN/m]	33	33	32	33	33	33	33	33	33	38

[0158]

[表2]

	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
洗浄液No.	E11	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20
Gly	30	20	20	20	10	30	30	30	30	30
DEG	7	13	13	13		7		7	7	7
TEG							7			
BDG	0.2	3	3	3	3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
EP2544						0.005	0.005			
X150	0.03					0.01	0.01			
SF2502		0.2	0.2	0.2						
SF465					0.2					
TEGO Wet 500								0.005	0.005	
エマルゲン A90								0.01	0.01	
EC8600										0.05
TEA	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
GXL(S)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
塩化鉄六水和物										
塩化マグネシウム	0.008	0.006			0.006	0.002	0.002	0.006		
塩化カルシウム									0.004	0.004
塩化銅二水和物				0.004		0.002	0.002			
塩化亜鉛			0.003							
水	残部									
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH	8.0	7.6	7.6	7.6	9.5	9.1	9.1	9.0	9.1	7.3
表面張力 [mN/m]	35	31	31	31	33	33	33	32	32	35

[0159]

[表3]

	比較例				
	1	2	3	4	5
洗浄液No.	C1	C2	C3	C4	C5
Gly	30	30	20	25	10
DEG	7	7	13	15	
TEG					
BDG	0.2	1	3		3
EP2544	0.005				
X150	0.01	0.01			
SF2502			0.2	0.1	
SF465					0.2
TEGO Wet 500					
エマルゲン A90					
EG8600					
TEA	0.1	0.1	0.1		0.2
GXL(S)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
塩化鉄六水和物					
塩化マグネシウム					
塩化カルシウム					
塩化銅二水和物					
塩化亜鉛					
水	残部				
合計	100	100	100	100	100
pH	9.2	8.2	7.6	7.6	9.5
表面張力 [mN/m]	33	38	31	35	33

[0160] <液セットの準備>

調製例3、4、6で得たインク1～3と、実施例1～20で得た洗浄液E1～E20とを下記表4～7のように組み合わせ、実施例21～55の液セットを得た。また、調製例3で得たインク1と、比較例1～5で得た洗浄液C1～C5とを下記表8のように組み合わせ、比較例6～10の液セットを得た。

[0161] <評価>

[洗浄性試験]

各液セットに含まれるインクをガラスシャーレ（アズワン株式会社製、フラットシャーレφ75×20mm FS-70）上に20μL滴下し、60℃の恒温槽に1時間静置して乾燥させることにより、インクが固化した固形物を得た。得られた固形物に、各液セットに含まれる洗浄液を2mL滴下し、固形物を洗浄できるか否かを目視で確認し、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を下記表4～8に示す。

—評価基準—

A：固形物の残存が認められず、均一な液となった。

B：ほぼ均一な液となったが、僅かに固形物の残存が認められる。

C：明らかに固形物が残存し、均一な液とは認められなかった。

D：固形物の形状が全く変化しなかったか、又はほとんど変化しなかった。

[0162] なお、少量であっても固形物が残存することは、インクジェットヘッドの目詰まり等を解消できない可能性があることを意味する。このため、洗浄性が「A」評価以外の洗浄液は実用的ではない。

[0163] [洗浄液とインクとの混合安定性試験（粒径変化）]

各液セットに含まれる洗浄液（99.5部）と、各液セットに含まれるインク（0.5部）とを混合し、得られた混合液を室温で1週間静置した。その後、粒度分布測定装置を用いて、着色剤の平均粒子径D50を測定し、試験前の着色剤の平均粒子径D50に対する変化率を算出し、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を下記表4～8に示す。

—評価基準—

A：平均粒子径D50の変化率が50%未満であり、沈殿も見られない。

B：平均粒子径D50の変化率が50%以上80%未満であり、沈殿が僅かに見られる。

C：平均粒子径D50の変化率が80%以上であり、沈殿が顕著に見られる。

[0167] [表6]

	実施例							
	41	42	43	44	45	46	47	48
inkNo.	2	2	2	2	2	2	2	2
洗浄液No.	E1	E4	E5	E6	E8	E11	E16	E17
洗浄性	A	A	A	A	A	A	A	A
混合安定性（粒径変化）	A	A	B	A	A	A	A	A
粒径変化率 [%]	18	34	51	47	21	22	15	17
混合安定性（濾過性）	A	A	A	A	A	A	A	A

[0168] [表7]

	実施例						
	49	50	51	52	53	54	55
inkNo.	3	3	3	3	3	3	3
洗浄液No.	E1	E4	E5	E6	E8	E16	E17
洗浄性	A	A	A	A	A	A	A
混合安定性（粒径変化）	A	A	A	A	A	A	A
粒径変化率 [%]	7	5	10	12	5	14	23
混合安定性（濾過性）	A	A	A	A	A	A	A

[0169] [表8]

	比較例				
	6	7	8	9	10
inkNo.	1	1	1	1	1
洗浄液No.	C1	C2	C3	C4	C5
洗浄性	A	A	A	A	B
混合安定性（粒径変化）	C	C	B	C	B
粒径変化率 [%]	147	163	89	127	70
混合安定性（濾過性）	C	C	C	C	C

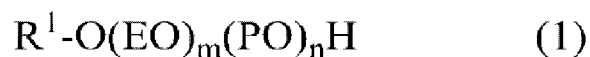
[0170] 表4～8に示すとおり、多価金属塩を含有する洗浄液を備える実施例21～55の液セットは、洗浄液の洗浄性に優れるとともに、インクと洗浄液との混合安定性にも優れていた。一方、多価金属塩を含有しない洗浄液を備え

る比較例 6 ～ 10 の液セットは、洗浄液の洗浄性は優れていたものの、インクと洗浄液との混合安定性に劣っていた。この結果から、実施例 21 ～ 55 の液セットによれば、インクジェットプリンタのインク流路等の洗浄を十分に行うことができ、また、印字検査用のインクの洗浄残渣物の凝集を防ぎ、インク充填時に問題を起こさず、良好な充填性及び吐出安定性が得られることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 多価金属塩及び水を含有するインクジェットプリンタ用洗浄液。
- [請求項2] 前記多価金属塩が、Ca、Mg、Zn、Fe、Cu、Ti、Al、Co、及びNiからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む、請求項1に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。
- [請求項3] 水溶性有機溶剤をさらに含有する、請求項1又は2に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。
- [請求項4] 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコール類及び多価アルコールアルキルエーテル類の少なくとも一方を含む、請求項3に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。
- [請求項5] 界面活性剤をさらに含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。
- [請求項6] 前記界面活性剤の総含有率が0.005質量%以上0.4質量%未満である、請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。
- [請求項7] 前記界面活性剤が、下記式(1)で表される化合物と下記式(2)で表される化合物との少なくとも一方を含む、請求項5又は6に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

[化1]



[式(1)中、R¹は直鎖状又は分岐鎖状のC₁－C₃₀アルキル基を表す。EOはエチレンオキシ基を表し、POは直鎖状又は分岐鎖状のプロピレンオキシ基を表す。EOとPOとが結合する順番は任意である。m及びnはそれぞれ独立に1～5の整数を表す。mとnとの比であるm：nは1：2以上かつ3：2より小さい。]

[化2]



[式(2)中、 R^2 は直鎖状又は分岐鎖状のC1-C30アルキル基、又はアリール基を表す。EOはエチレンオキシ基を表す。Lは9以上の整数を表す。]

[請求項8] 前記式(1)で表される化合物の含有率が0.002～0.2質量%であり、前記式(2)で表される化合物の含有率が0.003～0.3質量%である、請求項7に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

[請求項9] 25℃におけるpHが6.0～11.0の範囲である、請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

[請求項10] 25℃における表面張力が50mN/m以下である、請求項1～9のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液の、インクジェットプリンタの洗浄における使用。

[請求項12] インクジェットプリンタに付着したインク又は該インクが乾燥した固形物に対して請求項1～10のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液を接触させることにより、前記インク又は前記固形物を洗浄除去するインクジェットプリンタの洗浄方法。

[請求項13] 前記インクジェットプリンタのインク流路内に前記インクジェットプリンタ用洗浄液を通液することにより、前記インク流路内に付着した前記インク又は前記固形物を洗浄除去する、請求項12に記載のインクジェットプリンタの洗浄方法。

[請求項14] 請求項1～10のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液の、インクジェットプリンタのインクジェットヘッド及びインク流路の少なくとも一方に充填する充填液としての使用。

- [請求項15] インクジェットプリンタのインク流路内に請求項1～10のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液を通液して前記インク流路内を洗浄した後、該インクジェットプリンタ用洗浄液をインクジェットヘッド及びインク流路の少なくとも一方に充填して保管する、インクジェットプリンタの保管方法。
- [請求項16] 請求項1～10のいずれか1項に記載のインクジェットプリンタ用洗浄液と、着色剤を含有するインクとを備える液セット。
- [請求項17] 前記インクが、水溶性有機溶剤をさらに含有する、請求項16に記載の液セット。
- [請求項18] 前記インク中の水溶性有機溶剤が、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、及び1,3-プロパンジオールからなる群より選択される少なくとも1種の多価アルコール化合物を含む、請求項17に記載の液セット。
- [請求項19] 前記インクが、分散剤をさらに含有する、請求項16～18のいずれか1項に記載の液セット。
- [請求項20] 前記インクが、樹脂エマルションをさらに含有する、請求項16～19のいずれか1項に記載の液セット。
- [請求項21] 前記樹脂エマルションが、アクリル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、及びスチレン-ブタジエン樹脂エマルションからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂エマルションを含む、請求項20に記載の液セット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 17/08(2006.01)i; **C11D 3/04**(2006.01)i; **C11D 3/43**(2006.01)i; **C11D 7/10**(2006.01)i; **C11D 7/50**(2006.01)i;
B41J 2/01(2006.01)i; **B41J 2/165**(2006.01)i; **B41J 2/17**(2006.01)i; **C09D 11/30**(2014.01)i; **B41M 5/00**(2006.01)i
 FI: C11D17/08; B41J2/01 501; C11D7/10; C11D7/50; C11D3/04; C11D3/43; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41J2/165
 401; B41J2/17; C09D11/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D17/08; C11D3/04; C11D3/43; C11D7/10; C11D7/50; B41J2/01; B41J2/165; B41J2/17; C09D11/30; B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-268585 A (EASTMAN KODAK CO) 30 September 2004 (2004-09-30) claim 1, paragraphs [0006]-[0007], [0016]	1-2, 11-13 3-10, 14-21
X Y	JP 2013-146964 A (FUJIFILM CORP) 01 August 2013 (2013-08-01) claims 1, 6, 9, paragraphs [0010], [0154]-[0156], [0168], examples 1-6, tables 1-3	1-14, 16-17, 19-21 15, 18
X Y	WO 2013/180074 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 December 2013 (2013-12-05) claims 1, 6, 10, paragraphs [0011], [0156]-[0158], [0171], examples 1-3, tables 1-3	1-14, 16-17, 19-21 15, 18
Y A	JP 2013-158918 A (RICOH CO LTD) 19 August 2013 (2013-08-19) claim 4	15, 18 1-14, 16-17, 19-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 December 2021

Date of mailing of the international search report

14 December 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034660**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/175033 A1 (NIPPON KAYAKU KK) 03 September 2020 (2020-09-03) claims, examples 1-3	1-21
A	JP 2003-211687 A (SEIKO EPSON CORP) 29 July 2003 (2003-07-29) paragraph [0050]	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034660

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-268585	A	30 September 2004	US 2004/0173241 A1 claim 1, paragraphs [0008]-[0009], [0015] EP 1454751 A1	
JP	2013-146964	A	01 August 2013	(Family: none)	
WO	2013/180074	A1	05 December 2013	US 2015/0077465 A1 claims 1, 6, 10, paragraphs [0014], [0244]-[0246], [0261], examples 1-3, tables 1-3 EP 2857204 A1 CN 104349901 A	
JP	2013-158918	A	19 August 2013	US 2013/0194345 A1 claim 12	
WO	2020/175033	A1	03 September 2020	(Family: none)	
JP	2003-211687	A	29 July 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 17/08(2006.01)i; C11D 3/04(2006.01)i; C11D 3/43(2006.01)i; C11D 7/10(2006.01)i; C11D 7/50(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41J 2/165(2006.01)i; B41J 2/17(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C11D17/08; B41J2/01 501; C11D7/10; C11D7/50; C11D3/04; C11D3/43; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41J2/165 401; B41J2/17; C09D11/30																							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C11D17/08; C11D3/04; C11D3/43; C11D7/10; C11D7/50; B41J2/01; B41J2/165; B41J2/17; C09D11/30; B41M5/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-268585 A（イーストマン コダック カンパニー） 30.09.2004（2004-09-30） 請求項1、[0006] - [0007]、[0016]</td> <td>1-2, 11-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3-10, 14-21</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-146964 A（富士フイルム株式会社） 01.08.2013（2013-08-01） 請求項1, 6, 9, [0010]、[0154] - [0156]、[0168]、実施例1-6、表1-3</td> <td>1-14, 16-17, 19-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15, 18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2013/180074 A1（富士フイルム株式会社） 05.12.2013（2013-12-05） 請求項1, 6, 10, [0011]、[0156] - [0158]、[0171]、実施例1-3、表1-3</td> <td>1-14, 16-17, 19-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15, 18</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2004-268585 A（イーストマン コダック カンパニー） 30.09.2004（2004-09-30） 請求項1、[0006] - [0007]、[0016]	1-2, 11-13	A		3-10, 14-21	X	JP 2013-146964 A（富士フイルム株式会社） 01.08.2013（2013-08-01） 請求項1, 6, 9, [0010]、[0154] - [0156]、[0168]、実施例1-6、表1-3	1-14, 16-17, 19-21	Y		15, 18	X	WO 2013/180074 A1（富士フイルム株式会社） 05.12.2013（2013-12-05） 請求項1, 6, 10, [0011]、[0156] - [0158]、[0171]、実施例1-3、表1-3	1-14, 16-17, 19-21	Y		15, 18
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 2004-268585 A（イーストマン コダック カンパニー） 30.09.2004（2004-09-30） 請求項1、[0006] - [0007]、[0016]	1-2, 11-13																					
A		3-10, 14-21																					
X	JP 2013-146964 A（富士フイルム株式会社） 01.08.2013（2013-08-01） 請求項1, 6, 9, [0010]、[0154] - [0156]、[0168]、実施例1-6、表1-3	1-14, 16-17, 19-21																					
Y		15, 18																					
X	WO 2013/180074 A1（富士フイルム株式会社） 05.12.2013（2013-12-05） 請求項1, 6, 10, [0011]、[0156] - [0158]、[0171]、実施例1-3、表1-3	1-14, 16-17, 19-21																					
Y		15, 18																					
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 06.12.2021		国際調査報告の発送日 14.12.2021																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 柴田 啓二 4V 5810 電話番号 03-3581-1101 内線 3483																					

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-158918 A (株式会社リコー) 19.08.2013 (2013 - 08 - 19)	15, 18
A	請求項 4	1-14, 16-17, 19-21
A	WO 2020/175033 A1 (日本化薬株式会社) 03.09.2020 (2020 - 09 - 03)	1-21
	請求の範囲、実施例 1 - 3	
A	JP 2003-211687 A (セイコーエプソン株式会社) 29.07.2003 (2003 - 07 - 29)	1-21
	[0 0 5 0]	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034660

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-268585	A	30.09.2004	US 2004/0173241 A1 請求項1、[0008] – [0009]、[0015] EP 1454751 A1	
JP	2013-146964	A	01.08.2013	(ファミリーなし)	
WO	2013/180074	A1	05.12.2013	US 2015/0077465 A1 請求項1, 6, 10、[0014]、[0244] – [0246]、[0261]、実施例1 – 3、表1 – 3 EP 2857204 A1 CN 104349901 A	
JP	2013-158918	A	19.08.2013	US 2013/0194345 A1 請求項12	
WO	2020/175033	A1	03.09.2020	(ファミリーなし)	
JP	2003-211687	A	29.07.2003	(ファミリーなし)	