

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6857

(P2010-6857A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
C09D	11/00	(2006.01)	C09D 11/00			2C056
B41M	5/00	(2006.01)	B41M 5/00		E	2H186
B41J	2/01	(2006.01)	B41J 3/04	1O1Y		4J039

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2008-164323 (P2008-164323)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成20年6月24日 (2008.6.24)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	井腰 剛生 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA13 FC01

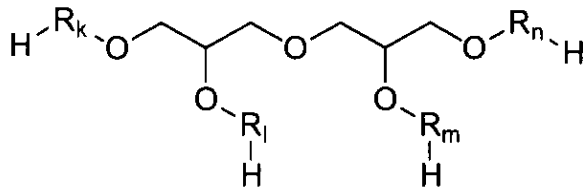
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録液

(57) 【要約】

【課題】カールの発生を抑制することができ、保存安定性が良好で、さらに画像変形の発生を抑制可能なインクジェット記録液を提供する。

【解決手段】水と、色材と、下記一般式(1)で表される水溶性有機溶剤とを含有し、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の含有率が全水溶性有機溶剤に対して70質量%以上であるインクジェット記録液。



一般式(1)

(式中、Rは炭素数2~5のアルキレンオキシ基を表し、k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰返し数を示す整数を表し、k+l+m+n=0~50である)

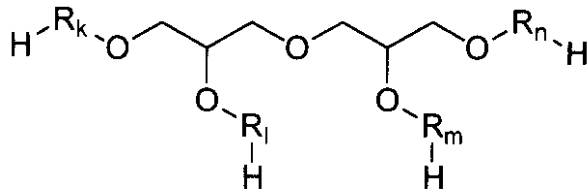
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、色材と、下記一般式(1)で表される水溶性有機溶剤とを含有し、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の含有率が全水溶性有機溶剤に対して70質量%以上であるインクジェット記録液。

【化 1】



一般式(1)

10

(式中、Rは炭素数2~5のアルキレンオキシ基を表し、k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表し、 $k + l + m + n = 0 \sim 50$ である)

【請求項 2】

前記一般式(1)で表わされる水溶性有機溶剤の含有率は、5質量%以上30質量%未満である、請求項1に記載のインクジェット記録液。

20

【請求項 3】

自己分散性ポリマー粒子を更に含有する、請求項1または請求項2に記載のインクジェット記録液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録液に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、インクジェットヘッドに形成された多数のノズルからそれぞれインク滴を打滴することによって記録を行うものであり、記録動作時の騒音が低く、ランニングコストが安く、多種多様な記録媒体に対して高品位な画像を記録できることなどから幅広く利用されている。

30

【0003】

インクジェット記録方法で記録する際の被記録媒体としては普通紙、コート紙、光沢紙、OHPシート、バックプリントフィルムなど様々なものが市販されているが、一般のオフィスでのビジネス用途では低価格の普通紙を用いることが多い。この際の要求特性としては通常要求される特性を満足しながら、紙に多くのインクを付与された際に生じるカール(紙が反る、丸まる)現象を緩和、抑制することが挙げられる。ここでは記録中のカールはもとより、記録後、水分が乾燥、蒸発して起こる記録後カールの緩和、抑制が重要になってくる。

40

【0004】

上記に関連して、画像の抜けやムラがなく定着性の良好なインクとして、ジグリセリン誘導体含有インクが知られている(例えば、特許文献1参照)。

また、カールの発生を緩和、抑制する方法として、例えば、低極性の溶剤をインク全重量に対して30%以上含有させた水系インクを使用することでカールを抑制する方法が知られている(例えば、特許文献2参照)。

【特許文献1】特開平10-168373号公報

【特許文献2】特開2007-152873号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のインクではカールの発生を抑制することができなかつた。また、特許文献2に記載のインクでは、保存安定性が悪化する傾向があった。

本発明は、カールの発生を抑制することができ、保存安定性が良好で、さらに画像変形の発生を抑制可能なインクジェット記録液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】

【0006】

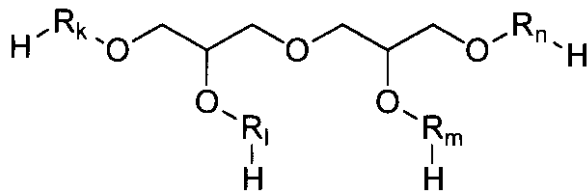
前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 水と、色材と、下記一般式(1)で表される水溶性有機溶剤とを含有し、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の含有率が全水溶性有機溶剤に対して70質量%以上であるインクジェット記録液。

10

【0007】

【化1】



一般式(1)

20

【0008】

(式中、Rは炭素数2~5のアルキレンオキシ基を表し、k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表し、k+l+m+n=0~50である)

< 2 > 前記一般式(1)で表わされる水溶性有機溶剤の含有率は、5質量%以上30質量%未満である、前記< 1 >に記載のインクジェット記録液。

< 3 > 自己分散性ポリマー粒子を更に含有する、前記< 1 >または< 2 >に記載のインクジェット記録液。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、カールの発生を抑制することができ、保存安定性が良好で、さらに画像変形の発生を抑制可能なインクジェット記録液を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

< インクジェット記録液 >

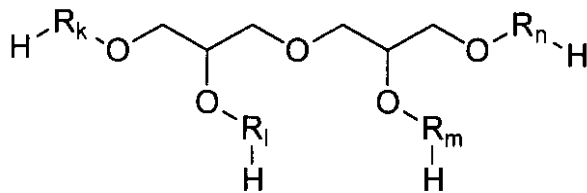
本発明のインクジェット記録液(以下、単に「インク」ということがある)は、水と、色材の少なくとも1種と、下記一般式(1)で表される水溶性有機溶剤の少なくとも1種とを含み、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の含有率が全水溶性有機溶剤に対して70質量%以上であることを特徴とする。

40

上記構成であることにより、インクジェット専用紙以外の普通紙、汎用コート紙等にインクジェット方式で画像記録した場合であっても、カールの発生を抑制することができる。また、更にインクの保存安定性が良好になり、形成される画像の変形の発生を抑制することができる。

【0011】

【化 2】



一般式 (1)

10

【0012】

式中、Rは炭素数1～5のアルキレンオキシ基を表す。k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表し、 $k + l + m + n = 0 \sim 50$ である。

【0013】

本発明のインクジェット記録液は、上記必須成分に加え必要に応じて、界面活性剤、ポリマー粒子（好ましくは、自己分散性ポリマー粒子）、その他の成分を含んで構成することができる。

また、本発明のインクジェット記録液は、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。また、イエロー、マゼンタ、シアン色調インク以外のレッド、グリーン、ブルー、白色インクやいわゆる印刷分野における特色インク等を用いることができる。

20

【0014】

〔水溶性有機溶剤〕

本発明のインクジェット記録液は、上記一般式(1)で表される水溶性有機溶剤（以下、「第1の水溶性有機溶剤」ということがある）の少なくとも1種を含有する。

尚、本発明において水溶性有機溶剤とは、常温常圧下で100gの水に対して5g以上溶解する有機溶剤を意味する。

【0015】

一般式(1)中、Rは炭素数1～5のアルキレンオキシ基を表すが、カール抑制の観点から、炭素数2～4のアルキレンオキシ基であることが好ましく、炭素数2～3のアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

30

【0016】

また、k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表わすが、k～nの総和($k + l + m + n$)は0～50である。k～nの総和としては、カール抑制と保存安定性の観点から、4～40であることが好ましい。

本発明においてk～nの総和が0であるとは、一般式(1)で表される水溶性有機溶剤が、ジグリセリンであることを意味する。また一般式(1)で表される水溶性有機溶剤において、k～nの総和が1であるとは、ジグリセリンの4つの水酸基のうちいずれか1つから水素原子が取り除かれてヒドロキシアルキル基が置換した水溶性有機溶剤であることを意味し、k～nの総和が2であるとは、ジグリセリンの4つの水酸基のうち2つから水素原子が取り除かれてヒドロキシアルキル基がそれぞれ置換した水溶性有機溶剤であるか、ジグリセリンの4つの水酸基のうち1つから水素原子が取り除かれてヒドロキシアルキルオキシアルキル基が置換した水溶性有機溶剤であることを意味する。

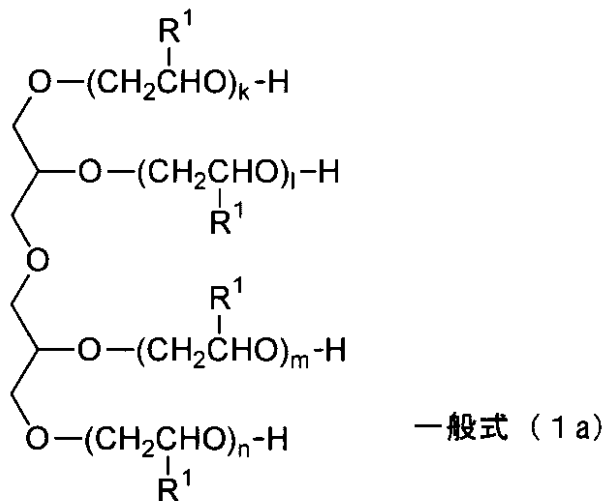
40

【0017】

さらに本発明における一般式(1)で表される水溶性有機溶剤は下記一般式(1a)で表される水溶性有機溶剤であることが好ましい。

【0018】

【化 3】



10

【0019】

式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、 k 、 l 、 m 、 n はそれぞれ繰り返し数を示す整数を表わし、 $k + l + m + n = 0 \sim 50$ である。 20

本発明においては、カール抑制、保存安定性、および画像変形抑制の観点から、 R^1 が水素原子またはメチル基であって、 $k + l + m + n = 4 \sim 40$ であることが好ましい。

【0020】

一般式 (1) で表される水溶性有機溶剤のうち、 $k \sim n$ の総和が 1 以上の水溶性有機溶剤は、例えば、ジグリセリンの水酸基に酸化アルキレンを付加することで製造することができる。酸化アルキレンが付加する位置には特に制限はなく、ジグリセリンの 4 つの水酸基の全てに付加していても、一部にのみ付加していてもよい。

【0021】

一般式 (1) で表される水溶性有機溶剤の具体例としては、ジグリセリン、阪本薬品工業社製のポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル (SC-P シリーズ)、ポリオキシエチレンジグリセリルエーテル (SC-E シリーズ) 等を挙げることができる。 30

【0022】

本発明のインクジェット記録液中における一般式 (1) で表される水溶性有機溶剤の含有率には特に制限はなく、例えば 5 質量% 以上とすることができる。保存安定性と画像変形抑制の観点から、5 質量% 以上 30 質量% 未満であることが好ましく、5 質量% 以上 25 質量% 以下であることがより好ましい。

また本発明において、一般式 (1) で表される水溶性有機溶剤は、1 種単独でも 2 種以上を組合せて用いてもよい。

【0023】

本発明において一般式 (1) で表される水溶性有機溶剤は、カール抑制、保存安定性、および画像変形抑制の観点から、 R が炭素数 2 ~ 3 のアルキレンオキシ基であって、 k 、 l 、 m 、 n の総和が 4 ~ 40 であって、インクジェット記録液中の含有率が 5 質量% 以上 30 質量% 未満であることが好ましい。 40

【0024】

また本発明のインクジェット記録液は、SP 値が 27.5 以下の水溶性有機溶剤の含有率が全水溶性有機溶剤に対して 70 質量% 以上であることを特徴とする。これにより、カールの発生を、より効果的に抑制することができる。

【0025】

本発明における SP 値は、溶媒の溶解度パラメーター (SP 値) を意味し、分子凝集工 50

エネルギーの平方根で表される値である。SP値については、Polymer Handbook (Second Edition) 第IV章 Solubility Parameter Values に記載があり、その値を本発明におけるSP値とする。また、単位は $(\text{MPa})^{1/2}$ であり、25 における値を指す。

なお、データの記載がないものについては、R. F. Fedors, Polymer Engineering Science, 14, p147 (1967) に記載の方法で計算した値を本発明におけるSP値とする。

【0026】

本発明において、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の含有率は、全水溶性有機溶剤に対して70質量%以上であるが、カール抑制効果の観点から、全水溶性有機溶剤に対して80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。前記含有率が70質量%未満の場合にはカール抑制効果が低下する。

10

【0027】

本発明において、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の構造には特に制限はなく、上記一般式(1)で表される構造であっても、それ以外の構造であってもよい。また、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤のSP値は、カール抑制効果の観点から、16~27.5であることが好ましく、18~26.5であることがより好ましい。

【0028】

以下に、一般式(1)で表される水溶性有機溶剤とそのSP値の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

POP(4)ジグリセリルエーテル(SP値26.1、例えばSC-P400(阪本薬品工業(株)製))、

POP(9)ジグリセリルエーテル(SP値22.7、例えばSC-P750(阪本薬品工業(株)製))、

POE(20)ジグリセリルエーテル(SP値22.4、例えばSC-E1000(阪本薬品工業(株)製))、

POE(40)ジグリセリルエーテル(SP値21.0、例えばSC-E2000(阪本薬品工業(株)製))。

【0029】

また、一般式(1)で表される水溶性有機溶剤以外のSP値が27.5以下の水溶性有機溶剤(以下、「第2の水溶性有機溶剤」ということがある)とそのSP値の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

ヘキサオキシプロピレングリセリルエーテル(SP値23.2、例えば、GP-400(三洋化成工業(株)製))、

ノナオキシプロピレングリセリルエーテル(SP値21.7、例えば、GP-600(三洋化成工業(株)製))、

ヘプタオキシプロピレングリコール(SP値21.2、例えば、PP-400(三洋化成工業(株)製))、

ペンタオキシエチレンペンタオキシプロピレンブチルエーテル(SP値18.8、例えば、50HB-100(三洋化成工業(株)製))、

40

デカオキシエチレンヘプタオキシプロピレンブチルエーテル(SP値18.8、例えば、50HB-260(三洋化成工業(株)製))、

ドデカオキシエチレンドデカオキシプロピレンブチルエーテル(SP値18.8、例えば、50HB-400(三洋化成工業(株)製))、

デカオキシエチレントリアコンタオキシプロピレンブチルエーテル(SP値18.7、例えば、PE-62(三洋化成工業(株)製))、

ペンタコサオキシエチレントリアコンタオキシプロピレンブチルエーテル(SP値18.8、例えば、PE-64(三洋化成工業(株)製))。

【0030】

ジエチレングリコールモノエチルエーテル(DEGmEE)(SP値22.4)

50

ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGmBE) (SP値 21.5)

ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGdEE) (SP値 16.8)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TEGmBE) (SP値 21.1)

プロピレングリコールモノエチルエーテル (PGmEE) (SP値 22.3)

ジプロピレングリコール (DPG) (SP値 27.1)

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPGmME) (SP値 21.3)

トリプロピレングリコール (TPG) (SP値 24.7、例えば PP-200 (三洋化成工業 (株) 製))

1, 2-ヘキサジオール (SP値 27.4)

トリオキシプロピレングリセリルエーテル (SP値 26.4、例えば GP-250 (三洋化成工業 (株) 製))

ジオキシエチレンジオキシプロピレンブチルエーテル (SP値 20.1、例えば 50HB-55 (三洋化成工業 (株) 製))

【0031】

本発明のインクジェット記録液における第2の水溶性有機溶剤の含有率としては特に制限はない。例えば、インクジェット記録液に対して0~40質量%とすることができ、好ましくは0~25質量%である。

また第2の水溶性有機溶剤は、1種単独でも2種以上を組合せて用いることができる。

【0032】

本発明のインクジェット記録液においては、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、SP値が27.5を超える水溶性有機溶剤(以下、「第3の水溶性有機溶剤」ということがある)を更に含んでいてもよい。

第3の水溶性有機溶剤を含むことで、乾燥防止効果、湿潤効果または浸透促進効果を、より効果的に得ることができる。

【0033】

ここで乾燥防止効果、湿潤効果は、ノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止できる効果等を意味する。乾燥防止剤や湿潤剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。

また浸透促進効果は、インクを紙により良く浸透させる効果を意味し、水溶性有機溶剤が好適に使用される。

【0034】

本発明において第3の水溶性有機溶剤の例としては、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール (DEG)、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2-オクタジオール、1, 2-ペンタンジオール、4-メチル-1, 2-ペンタンジオール等のアルカンジオール(多価アルコール類); グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の糖類; 糖アルコール類; ヒアルロン酸類; 尿素類等のいわゆる固体湿潤剤; エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエ

10

20

30

40

50

ーテル、プロピレングリコールモノ-*iso*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*iso*-プロピルエーテルなどのグリコールエーテル類；2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホラン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0035】

中でも乾燥防止剤や湿潤剤の目的としては、多価アルコール類が有用であり、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0036】

また浸透促進剤の目的としては、ポリオール化合物が好ましく、脂肪族ジオールとしては、例えば、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、5-ヘキセン-1,2-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールが好ましい例として挙げることができる。

【0037】

本発明に使用される第3の水溶性有機溶剤は、単独で使用しても、2種類以上混合して使用してもよい。

本発明のインクジェット記録液における全水溶性有機溶剤の含有量としては、インクの保存性と吐出性の観点から、インクジェット記録液の全質量に対して、1~40質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましく、10~25質量%であることが更に好ましい。

【0038】

本発明のインクジェット記録液に使用される水の添加量は特に制限は無いが、好ましくは、10質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは、30質量%以上80質量%以下である。更に好ましくは、50質量%以上70質量%以下である。

【0039】

[色材]

本発明のインクジェット記録液は、少なくとも1種の色材(以下、「着色剤」ということがある)を含有する。前記色材としては、着色により画像を形成する機能を有するものであればよく、顔料や染料、着色微粒子を使用することができる。中でも水分散性顔料が好ましい。

【0040】

前記水分散性顔料の具体例として、下記(1)~(4)の顔料を挙げることができる。

(1)カプセル化顔料、即ち、ポリマー微粒子に顔料を含有させてなるポリマーエマルジョンであり、より詳しくは、親水性水不溶性の樹脂で顔料を被覆し顔料表面の樹脂層にて親水化することで顔料を水に分散したものである。

(2)自己分散顔料、即ち、表面に少なくとも1種の親水基を有し、分散剤の不存在下で水分散性及び水溶性の少なくともいずれかを示す顔料、より詳しくは、主にカーボンブラックなどを表面酸化処理して親水化し、顔料単体が水に分散するようにしたものである

。

(3) 樹脂分散顔料、即ち、重量平均分子量50,000以下の水溶性高分子化合物により分散された顔料である。

(4) 界面活性剤分散顔料、即ち、界面活性剤により分散された顔料である。

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

【0041】

カプセル化顔料について詳述する。カプセル化顔料の樹脂は、限定されるものではないが、水と水溶性有機の混合溶媒中で自己分散能または溶解能を有し、かつアニオン性基(酸性)を有する高分子の化合物であるのが好ましい。この樹脂は、通常、数平均分子量が1,000~100,000範囲程度のものが好ましく、3,000~50,000範囲程度のものが特に好ましい。また、この樹脂は有機溶剤に溶解して溶液となるものが好ましい。樹脂の数平均分子量がこの範囲であることにより、顔料における被覆膜として、またはインク組成物における塗膜としての機能を十分に発揮することができる。樹脂は、アルカリ金属や有機アミンの塩の形で使用されることが好ましい。

10

【0042】

カプセル化顔料の樹脂の具体例としては、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、フッ素系高分子化合物、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニル系、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系の材料、あるいはそれらの共重合体または混合物などのアニオン性基を有する材料などが挙げられる。

20

上記樹脂の中、アニオン性アクリル系樹脂は、例えば、アニオン性基を有するアクリルモノマー(以下、アニオン性基含有アクリルモノマーという)と、更に必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン基からなる群から選ばれる1個以上のアニオン性基を有するアクリルモノマーが挙げられ、これらの中でもカルボキシル基を有するアクリルモノマーが特に好ましい。

【0043】

カルボキシル基を有するアクリルモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。

30

カプセル化顔料は、上記した成分を用いて、従来の物理的、化学的方法によって製造することができる。本発明の好ましい態様によれば、特開平9-151342号、特開平10-140065号、特開平11-209672号、特開平11-172180号、特開平10-25440号、または特開平11-43636号に開示されている方法によって製造することができる。

【0044】

本発明においては、色材が転相法によって分散されたカプセル化顔料(水分散性顔料)であることが好ましい。

40

前記転相法とは、例えば、自己分散能または溶解能を有する樹脂と顔料との混合溶融物を水に分散させる、自己分散化(転相乳化)方法をいう。ここで、混合溶融物とは、溶解せず混合した状態、また溶解して混合した状態、またはこれら両者の状態のいずれの状態をも含むものをいう。「転相法」のより具体的な製造方法は、特開平10-140065号に開示されているものと同様であってよい。

【0045】

本発明において、自己分散型顔料も好ましい例として挙げることができる。自己分散型顔料とは、顔料表面に多数の親水性官能基および/またはその塩(以降、分散性付与基と

50

いう)を、直接またはアルキル基、アルキルエーテル基、アリール基等を介して間接的に結合させたもので、分散剤なしに水性媒体中に分散可能な顔料である。ここで「分散剤なしに水性媒体中に分散」とは、顔料を分散させるための分散剤を用いなくても水性媒体中に分散可能な状態をいう。

自己分散型顔料を着色剤として含有するインクは、通常顔料を分散させるために含有させる前述のような分散剤を含む必要が無いため、分散剤に起因する消泡性の低下による発泡がほとんど無く吐出安定性に優れるインクが調製しやすい。

自己分散型顔料の表面に結合される分散性付与基としては、 $-COOH$ 、 $-CO$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 及び第4級アンモニウム並びにそれらの塩が例示でき、これらは、原料となる顔料に物理的処理または化学的処理を施すことで、分散性付与基または分散性付与基を有する活性種を顔料の表面に結合(グラフト)させることによって製造される。前記物理的処理としては、例えば真空プラズマ処理等が例示できる。また前記化学的処理としては、例えば水中で酸化剤により顔料表面を酸化する湿式酸化法や、 p -アミノ安息香酸を顔料表面に結合させることによりフェニル基を介してカルボキシル基を結合させる方法等が例示できる。

本発明においては、次亜ハロゲン酸及び/または次亜ハロゲン酸塩による酸化処理、またはオゾンによる酸化処理により表面処理される自己分散型顔料を好ましい例として挙げる事ができる。自己分散型顔料としては市販品を利用することも可能であり、マイクロジェットCW-1(商品名;オリアント化学工業(株)製)、CAB-O-JET200、CAB-O-JET300(以上商品名;キャボット社製)等が例示できる。

【0046】

(顔料)

本発明において用いられる顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機顔料、無機顔料のいずれであってもよい。

前記有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、などが挙げられる。前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、前記カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0047】

黒色系のものとしては、カーボンブラックの具体例は、Raven7000、Raven5750、Raven5250、Raven5000 ULTRA II、Raven3500、Raven2000、Raven1500、Raven1250、Raven1200、Raven1190 ULTRA II、Raven1170、Raven1255、Raven1080、Raven1060、Raven700(以上コロンプリアン・カーボン社製)、Regal400R、Regal330R、Regal660R、Mogul L、Black Pearls L、Monarch700、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400(以上キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Co

lor Black S170、Printex35、Printex U、Printex V、Printex140U、Printex140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4（以上デグッサ社製）、No.25、No.33、No.40、No.45、No.47、No.52、No.900、No.2200B、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）等を挙げる
ことができるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

本発明において使用可能な有機顔料としては、イエローインクの顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、14C、16、17、24、34、35、37、42、53、55、65、73、74、75、81、83、93、95、97、98、100、101、104、108、109、110、114、117、120、128、129、138、150、151、153、154、155、180等が挙げられる。

10

【0049】

また、マゼンタインクの顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、48(Ca)、48(Mn)、48:2、48:3、48:4、49、49:1、50、51、52、52:2、53:1、53、55、57(Ca)、57:1、60、60:1、63:1、63:2、64、64:1、81、83、87、88、89、90、101(べんがら)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、163、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219、269等、およびC.I.ピグメントバイオレット19が挙げられ、特に、C.I.ピグメントレッド122が好ましい。

20

【0050】

また、シアンインクの顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、16、17:1、22、25、56、60、C.I.バットブルー4、60、63等が挙げられ、特に、C.I.ピグメントブルー15:3が好ましい。

30

上記の顔料は、単独種で使用してもよく、また上記した各群内もしくは各群間より複数種選択してこれらを組み合わせて使用してもよい。

【0051】

(分散剤)

本発明において、カプセル化顔料あるいは樹脂分散顔料で用いられる分散剤としては、ノニオン性化合物、アニオン性化合物、カチオン性化合物、両性化合物等が使用できる。

例えば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和基を有するモノマーの共重合体等が挙げられる。

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ エチレン性不飽和基を有するモノマーの例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、酢酸ビニル、酢酸アリル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クロトン酸エステル、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホン化ビニルナフタレン、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート、ビスメタクリロキシエチルホスフェート、メタクリロキシエチルフェニルアシドホスフェート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、スチレン、 C_6H_5- メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、芳香族基を置換してもよいアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸フェニルエステル、芳香族基を置換してもよいメタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸フェニルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル

40

50

、イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、ビニルアルコール、並びに上記化合物の誘導体等が挙げられる。

【0052】

上記、-エチレン性不飽和基を有するモノマーの単独若しくは複数を共重合して得られる共重合体が高分子分散剤として使用される。具体的には、アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニルエステル-メタクリル酸、スチレン-メタクリル酸シクロヘキシルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-メタクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

本発明における分散剤は、重量平均分子量で2,000~60,000のものが好ましい。本発明の分散剤は、顔料に対する添加量比率が、質量比で10%以上100%以下の範囲が好ましい。分散剤添加量としては、20%以上70%以下がより好ましく、更に好ましくは、40%以上50%以下である。

【0053】

本発明のインクジェット記録液における色材の含有量としては、画像濃度と画像保存性の観点から、0.1~15質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがより好ましい。

【0054】

[界面活性剤]

本発明のインクジェット記録液は少なくとも1種の界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の添加によってインクジェット記録液の表面張力を調整することができる。界面活性剤としてはノニオン、カチオン、アニオン、ベタイン界面活性剤のいずれであってもよい。界面活性剤の添加量は、インクジェットで良好に打滴するために、本発明のインクの表面張力を20~60mN/mに調整する量が好ましく、より好ましくは20~45mN/m、更に好ましくは25~40mN/mに調整できる量である。

本発明における界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。更には、上記高分子物質(高分子分散剤)を界面活性剤としても使用することもできる。

【0055】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、t-オクチルフェノキシエチルポリオキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、t-オクチルフェノキシエチルポリオキシエタノール、ニルフェノキシエチルポリオキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、

ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、具体的には、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる。

本発明におけるインクジェット記録液に添加する界面活性剤の量は、特に限定されるものではないが、1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1~10質量%、更に好ましくは1~3質量%である。

【0056】

[ポリマー粒子]

本発明のインクジェット記録液は、少なくとも1種のポリマー粒子を含有することができる。ポリマー粒子を含有することでインク定着性を向上させることができる。

本発明におけるポリマー粒子としては、例えば、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、又はフッ素系の樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、又はポリビニルブチラール等のポリビニル系樹脂、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系材料、あるいはそれらの共重合体又は混合物などのアニオン性を有する樹脂の粒子が挙げられる。これらのうち、アニオン性のアクリル系樹脂は、例えば、アニオン性を有するアクリルモノマー（アニオン性基含有アクリルモノマー）及び必要に応じて該アニオン性基含有アクリルモノマーと共重合可能な他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。前記アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、及びホスホン基からなる群より選ばれる1以上を有するアクリルモノマーが挙げられ、中でもカルボキシル基を有するアクリルモノマー（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等）が好ましく、特にアクリル酸又はメタクリル酸が好ましい。

【0057】

本発明におけるポリマー粒子としては、吐出安定性及び後述の色材（特に顔料）を用いた場合の液安定性（特に分散安定性）の観点から、自己分散性ポリマー粒子が好ましく、カルボキシル基を有する自己分散性ポリマー粒子がより好ましい。自己分散性ポリマー粒子とは、他の界面活性剤の不存在下に、ポリマー自身が有する官能基（特に酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性ポリマーであって、遊離の乳化剤を含有しない水不溶性ポリマーの粒子を意味する。

【0058】

ここで分散状態とは、水性媒体中に水不溶性ポリマーが液体状態で分散された乳化状態（エマルジョン）、及び、水性媒体中に水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。

本発明における水不溶性ポリマーにおいては、液体組成物としたときの凝集速度と定着性の観点から、水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態となりうる水不溶性ポリマーであることが好ましい。

【0059】

本発明における自己分散性ポリマー粒子の分散状態とは、水不溶性ポリマー30gを70gの有機溶媒（例えば、メチルエチルケトン）に溶解した溶液、該水不溶性ポリマーの塩生成基を100%中和できる中和剤（塩生成基がアニオン性であれば水酸化ナトリウム、カチオン性であれば酢酸）、及び水200gを混合、攪拌（装置：攪拌羽根付き攪拌装置、回転数200rpm、30分間、25℃）した後、該混合液から該有機溶媒を除去した後でも、分散状態が25℃で少なくとも1週間安定に存在することを目視で確認することができる状態をいう。

【0060】

また、水不溶性ポリマーとは、ポリマーを105℃で2時間乾燥させた後、25℃の水

10

20

30

40

50

100 g 中に溶解させたときに、その溶解量が 10 g 以下であるポリマーをいい、その溶解量が好ましくは 5 g 以下、更に好ましくは 1 g 以下である。前記溶解量は、水不溶性ポリマーの塩生成基の種類に応じて、水酸化ナトリウム又は酢酸で 100 % 中和した時の溶解量である。

【0061】

前記水性媒体は、水を含んで構成され、必要に応じて親水性有機溶媒を含んでいてもよい。本発明においては、水と水に対して 0.2 質量% 以下の親水性有機溶媒とから構成されることが好ましく、水から構成されることがより好ましい。

【0062】

前記水不溶性ポリマーの主鎖骨格としては、特に制限は無く、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、セルロース、ポリエーテル、ポリウレア、ポリイミド、ポリカーボネート等）を用いることができる。その中で、特にビニルポリマーが好ましい。

10

【0063】

ビニルポリマー及びビニルポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開 2001-181549 号公報及び特開 2002-88294 号公報に記載されているものを挙げることができる。また、解離性基（あるいは解離性基に誘導できる置換基）を有する連鎖移動剤や重合開始剤、イニフィーターを用いたビニルモノマーのラジカル重合や、開始剤或いは停止剤のどちらかに解離性基（あるいは解離性基に誘導できる置換基）を有する化合物を用いたイオン重合によって高分子鎖の末端に解離性基を導入したビニルポリマーも使用できる。

20

また、縮合系ポリマーと縮合系ポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開 2001-247787 号公報に記載されているものを挙げることができる。

【0064】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、自己分散性の観点から、親水性の構成単位と芳香族基含有モノマーに由来する構成単位とを含む水不溶性ポリマーを含むことが好ましい。

【0065】

前記親水性の構成単位は、親水性基含有モノマーに由来するものであれば特に制限はなく、1 種の親水性基含有モノマーに由来するものであっても、2 種以上の親水性基含有モノマーに由来するものであってもよい。前記親水性基としては、特に制限はなく、解離性基であってもノニオン性親水性基であってもよい。

30

本発明において前記親水性基は、自己分散促進の観点、形成された乳化又は分散状態の安定性の観点から、解離性基であることが好ましく、アニオン性の解離基であることがより好ましい。前記解離性基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などが挙げられ、中でも、インク組成物を構成した場合の定着性の観点から、カルボキシル基が好ましい。

【0066】

本発明における親水性基含有モノマーは、自己分散性と凝集性の観点から、解離性基含有モノマーであることが好ましく、解離性基とエチレン性不飽和結合とを有する解離性基含有モノマーであることが好ましい。

40

解離性基含有モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

【0067】

不飽和カルボン酸モノマーとして具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。不飽和スルホン酸モノマーとして具体的には、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス-（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和リン酸モノマーとして具体的には、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス

50

(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

上記解離性基含有モノマーの中では、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0068】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、自己分散性と処理液と接触したときの凝集速度の観点から、カルボキシル基を有するポリマーを含むことが好ましく、カルボキシル基を有し、酸価(mg KOH/g)が25~100であるポリマーを含むことがより好ましい。更に、前記酸価は、自己分散性と処理液と接触したときの凝集速度の観点から、25~80であることがより好ましく、30~65であることが特に好ましい。

10

特に、酸価は、25以上であると自己分散性の安定性が良好になり、100以下であると凝集性が向上する。

【0069】

前記芳香族基含有モノマーは、芳香族基と重合性基とを含む化合物であれば特に制限はない。前記芳香族基は芳香族炭化水素に由来する基であっても、芳香族複素環に由来する基であってもよい。本発明においては水性媒体中での粒子形状安定性の観点から、芳香族炭化水素に由来する芳香族基であることが好ましい。

また前記重合性基は、縮重合性の重合性基であっても、付加重合性の重合性基であってもよい。本発明においては水性媒体中での粒子形状安定性の観点から、付加重合性の重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和結合を含む基であることがより好ましい。

20

【0070】

本発明における芳香族基含有モノマーは、芳香族炭化水素に由来する芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましい。芳香族基含有モノマーは、1種単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0071】

前記芳香族基含有モノマーとしては、例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、スチレン系モノマー等が挙げられる。中でも、ポリマー鎖の親水性と疎水性のバランスとインク定着性の観点から、芳香族基含有(メタ)アクリレートモノマーが好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、及びフェニル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートが更に好ましい。

30

なお、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0072】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、芳香族基含有(メタ)アクリレートモノマーに由来する構成単位を含み、その含有量が10質量%~95質量%であることが好ましい。芳香族基含有(メタ)アクリレートモノマーの含有量が10質量%~95質量%であることで、自己乳化又は分散状態の安定性が向上し、更にインク粘度の上昇を抑制することができる。

40

本発明においては、自己分散状態の安定性、芳香環同士の疎水性相互作用による水性媒体中での粒子形状の安定化、粒子の適度な疎水化による水溶性成分量の低下の観点から、15質量%~90質量%であることがより好ましく、15質量%~80質量%であることがより好ましく、25質量%~70質量%であることが特に好ましい。

【0073】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、例えば、芳香族基含有モノマーに由来する構成単位と、解離性基含有モノマーに由来する構成単位とを用いて構成することができる。更に、必要に応じて、その他の構成単位を更に含んでもよい。

【0074】

前記その他の構成単位を形成するモノマーとしては、前記芳香族基含有モノマーと解離

50

性基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば特に制限はない。中でも、ポリマー骨格の柔軟性やガラス転移温度（ T_g ）制御の容易さの観点から、アルキル基含有モノマーであることが好ましい。

前記アルキル基含有モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、 n -プロピル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、 t -ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート； N -ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、 N -ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、 N -ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド等の N -ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド； N -メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、 N -エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、 N -（ n -、イソ）ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、 N -メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、 N -エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、 N -（ n -、イソ）ブトキシエチル（メタ）アクリルアミド等の N -アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

10

20

【0075】

本発明における自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーの分子量範囲は、重量平均分子量で、3000～20万であることが好ましく、5000～15万であることがより好ましく、10000～10万であることが更に好ましい。重量平均分子量を3000以上とすることで水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、重量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

【0076】

なお、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）で測定される。GPCは、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして、TSKgel、Super Multipore HZ-H（東ソー（株）製、4.6mmID×15cm）を3本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いる。また、条件としては、試料濃度を0.35/min、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10 μ l、測定温度を40とし、IR検出器を用いて行なう。また、検量線は、東ソー（株）製「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「 n -プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

30

【0077】

本発明における自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構造単位（好ましくは、フェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位及び/又はベンジル（メタ）アクリレートに由来する構造単位）を共重合比率として自己分散性ポリマー粒子の全質量の15～80質量%を含むことが好ましい。

40

また、水不溶性ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構成単位を共重合比率として15～80質量%と、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位と、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位（好ましくは、（メタ）アクリル酸のアルキルエステルに由来する構造単位）とを含むことが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位及び/又はベンジル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を共重合比率として15～80質量%と、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位と、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位（好ましくは、（メタ）アクリル酸の炭素数1～4のアルキルエステル

50

に由来する構造単位)とを含むことがより好ましく、更には加えて、酸価が25~100であって重量平均分子量が3000~20万であることが好ましく、酸価が25~95であって重量平均分子量が5000~15万であることがより好ましい。

【0078】

以下に、自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーの具体例として、例示化合物B-01~B-19を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、括弧内は共重合成分の質量比を表す。

【0079】

B-01:フェノキシエチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体(50/45/5)

B-02:フェノキシエチルアクリレート/ベンジルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/メタクリル酸 共重合体(30/35/29/6)

B-03:フェノキシエチルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/メタクリル酸 共重合体(50/44/6)

B-04:フェノキシエチルアクリレート/メチルメタクリレート/エチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(30/55/10/5)

B-05:ベンジルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/メタクリル酸 共重合体(35/59/6)

B-06:スチレン/フェノキシエチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体(10/50/35/5)

B-07:ベンジルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体(55/40/5)

B-08:フェノキシエチルメタクリレート/ベンジルアクリレート/メタクリル酸 共重合体(45/47/8)

B-09:スチレン/フェノキシエチルアクリレート/ブチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体(5/48/40/7)

B-10:ベンジルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/シクロヘキシルメタクリレート/メタクリル酸 共重合体(35/30/30/5)

B-11:フェノキシエチルアクリレート/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸 共重合体(12/50/30/8)

B-12:ベンジルアクリレート/イソブチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体(93/2/5)

B-13:スチレン/フェノキシエチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(50/5/20/25)

B-14:スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(62/35/3)

B-15:メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(45/51/4)

B-16:メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(45/49/6)

B-17:メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(45/48/7)

B-18:メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(45/47/8)

B-19:メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体(45/45/10)

【0080】

本発明における自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーの製造方法としては特に制限はなく、例えば、重合性界面活性剤の存在下に、乳化重合を行い、界面活性剤と水不溶性ポリマーとを共有結合させる方法、上記親水性基含有モノマーと芳香族基含有モノマーとを含むモノマー混合物を溶液重合法、塊状重合法等の公知の重合法により、共

10

20

30

40

50

重合させる方法を挙げることができる。前記重合法の中でも、凝集速度とインク組成物としたときの打滴安定性の観点から、溶液重合法が好ましく、有機溶媒を用いた溶液重合法がより好ましい。

【0081】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、凝集速度の観点から、有機溶媒中で合成されたポリマーを含み、該ポリマーはカルボキシル基を有し、（好ましくは酸価が20～100であって）該ポリマーのカルボキシル基の一部又は全部は中和され、水を連続相とするポリマー分散物として調製されたものであることが好ましい。すなわち、本発明における自己分散性ポリマー粒子の製造は、有機溶媒中でポリマーを合成する工程と、前記ポリマーのカルボキシル基の少なくとも一部が中和された水性分散物とする分散工程とを設けて行なうことが好ましい。

10

【0082】

前記分散工程は、次の工程（1）及び工程（2）を含むことが好ましい。

工程（1）：ポリマー（水不溶性ポリマー）、有機溶媒、中和剤、及び水性媒体を含有する混合物を、攪拌する工程

工程（2）：前記混合物から前記有機溶媒を除去する工程

【0083】

前記工程（1）は、まずポリマー（水不溶性ポリマー）を有機溶媒に溶解させ、次に中和剤と水性媒体を徐々に加えて混合、攪拌して分散体を得る処理であることが好ましい。このように、有機溶媒中に溶解した水不溶性ポリマー溶液中に中和剤と水性媒体を添加することで、強いせん断力を必要とせずに、より保存安定性の高い粒径の自己分散性ポリマー粒子を得ることができる。

20

該混合物の攪拌方法に特に制限はなく、一般に用いられる混合攪拌装置や、必要に応じて超音波分散機や高圧ホモジナイザー等の分散機を用いることができる。

【0084】

有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく挙げられる。

アルコール系溶媒としては、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、エタノール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒とイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒が好ましい。また、油系から水系への転相時への極性変化を穏和にする目的で、イソプロピルアルコールとメチルエチルケトンを併用することも好ましい。該溶剤を併用することで、凝集沈降や粒子同士の融着が無く、分散安定性の高い微粒径の自己分散性ポリマー粒子を得ることができる。

30

【0085】

中和剤は、解離性基の一部又は全部が中和され、自己分散性ポリマーが水中で安定した乳化又は分散状態を形成するために用いられる。本発明の自己分散性ポリマーが解離性基としてアニオン性の解離基（例えば、カルボキシル基）を有する場合、用いられる中和剤としては有機アミン化合物、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物等の塩基性化合物が挙げられる。有機アミン化合物の例としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチル-エタノールアミン、N,N-ジエチル-エタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエイソプロパノールアミン等が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中でも、本発明の自己分散性ポリマー粒子の水中への分散安定化

40

50

の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミンが好ましい。

【0086】

これら塩基性化合物は、解離性基100モル%に対して、5～120モル%使用することが好ましく、10～110モル%であることがより好ましく、15～100モル%であることが更に好ましい。15モル%以上とすることで、水中での粒子の分散を安定化する効果が発現し、100モル%以下とすることで、水溶性成分を低下させる効果がある。

【0087】

前記工程(2)においては、前記工程(1)で得られた分散体から、減圧蒸留等の常法により有機溶剤を留去して水系へと転相することで自己分散性ポリマー粒子の水性分散物を得ることができる。得られた水性分散物中の有機溶媒は実質的に除去されており、有機溶媒の量は、好ましくは0.2質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下である。

【0088】

ポリマー粒子(特に自己分散性ポリマー粒子)の平均粒子径は、体積平均粒子径で10～400nmの範囲が好ましく、10～200nmの範囲がより好ましく、10～100nmの範囲が更に好ましく、特に好ましくは10～50nmの範囲である。10nm以上の平均粒子径であることで製造適性が向上する。また、400nm以下の平均粒径とすることで保存安定性が向上する。また、ポリマー粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。また、水不溶性粒子を2種以上混合して使用してもよい。

なお、ポリマー粒子の平均粒子径及び粒径分布は、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150(日機装(株)製)を用いて、動的光散乱法により体積平均粒径を測定することにより求められるものである。

【0089】

ポリマー粒子(特に自己分散性ポリマー粒子)の液体組成物中における含有量としては、画像の光沢性などの観点から、液体組成物に対して、1～30質量%であることが好ましく、5～15質量%であることがより好ましい。

ポリマー粒子(特に自己分散性ポリマー粒子)は、1種単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0090】

[その他成分]

本発明のインクジェット記録液は、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、pH調整剤、防錆剤、酸化防止剤、乳化安定剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0091】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0092】

褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

【0093】

防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0094】

pH調整剤としては、調合されるインクジェット記録液に悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

【0095】

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

10

【0096】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤などが挙げられる。

【0097】

キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

20

【0098】

（インクジェット記録液の物性）

本発明のインクジェット記録液の表面張力は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上40mN/m以下である。表面張力は、例えば、界面活性剤を含むことで所望の範囲に調整することができる。

【0099】

また本発明のインクジェット記録液の20℃での粘度は、吐出性の観点から、5mPa・s以上20mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは5.5mPa・s以上18mPa・s未満、更に好ましくは6mPa・s以上16mPa・s未満である。更に本発明のインクジェット記録液の40℃での粘度は、3mPa・s以上15mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは3.5mPa・s以上12mPa・s未満、更に好ましくは4mPa・s以上10mPa・s未満である、粘度は、例えば、水溶性有機溶剤の分子量や含有量等を変更することで所望の範囲に調整することができる。本発明においては、前記第1の水溶性有機溶剤を含むことで、より容易に所望の範囲に調整することができる。

30

【0100】

<インクジェット記録方法>

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

40

【0101】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり、耐候性を改善したりする目的からポ

50

リマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特開2002-166638(特願2000-363090)、特開2002-121440(特願2000-315231)、特開2002-154201(特願2000-354380)、特開2002-144696(特願2000-343944)、特開2002-080759(特願2000-268952)に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0102】

本発明のインクジェット記録液を用いた好ましい画像形成方式の一例として、以下の工程を含むインクジェット記録方法を挙げることができる。

第一の工程：プリント性を向上させる液体組成物を記録媒体に付与する工程。

第二の工程：前記液体組成物が付与された記録媒体にインクジェット記録液を付与する工程。

その他の工程：その他の工程としては、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、乾燥除去工程、加熱定着工程等が挙げられる。前記乾燥除去工程としては、記録媒体に付与されたインクジェット記録液におけるインク溶媒を乾燥除去する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記加熱定着工程としては、前記インクジェット記録方法で用いられるインク中に含まれるラテックス粒子を溶融定着する

【0103】

本発明における好ましい画像形成方式のもう一つの例としては、

第一の工程：プリント性を向上させる液体組成物を中間転写体に付与する工程。

第二の工程：前記液体組成物が付与された中間転写体にインクジェット記録液を付与する工程。

第三の工程：前記中間転写体に形成されたインク画像を記録媒体に転写する工程。

その他の工程：その他の工程としては、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、乾燥除去工程、加熱定着工程等が挙げられる。

【0104】

(プリント性を向上させる液体組成物)

本発明のインクジェット記録液を用いたインクジェット記録方法として、プリント性を向上させる液体組成物を記録媒体に付与する工程を含むインクジェット記録方法が好ましい例として挙げることができる。

前記プリント性を向上させる液体組成物の好ましい一例として、インクジェット記録液のpHを変化させることにより凝集物を生じさせる液体組成物を挙げることができる。前記液体組成物のpHは1~6であることが好ましく、pHは2~5であることがより好ましく、pHは3~5であることがさらに好ましい。

【0105】

顔料を凝集させる凝集成分としては、多価金属塩、有機酸、ポリアリルアミン及びその誘導体などを挙げることができる。

前記多価金属塩としては、周期表の第2属のアルカリ土類金属(例えば、マグネシウム、カルシウム)、周期表の第3属の遷移金属(例えば、ランタン)、周期表の第13属からのカチオン(例えば、アルミニウム)、ランタニド類(例えば、ネオジム)、の塩を挙げることができる。これら金属の塩としては、カルボン酸塩(蟻酸、酢酸、安息香酸塩など)、硝酸塩、塩化物、及びチオシアン酸塩が好適である。中でも、好ましくは、カルボン酸(蟻酸、酢酸、安息香酸塩など)のカルシウム塩又はマグネシウム塩、硝酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、及びチオシアン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩である。

【0106】

10

20

30

40

50

前記有機酸としては、例えば、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、もしくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等の中から好適に選択することができる。

【0107】

前記凝集成分は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

顔料を凝集させる凝集成分の水性液体組成物中における含有量としては、1～10質量%が好ましく、より好ましくは1.5～7質量%であり、更に好ましくは2～6質量%の範囲である。

10

【実施例】

【0108】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0109】

<実施例1>

～インクジェット記録液の調製～

[顔料(色材)分散液の調製]

(ポリマー分散剤P-1の調製)

攪拌機、冷却管を備えた1000mlの三口フラスコにメチルエチルケトン88gを加え窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここにメチルエチルケトン50gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート60g、メタクリル酸10g、メチルメタクリレート30gを溶解した溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応した後メチルエチルケトン2gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.42gを溶解した溶液を加え、78℃に昇温し4時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに2回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥してポリマー分散剤P-1を96g得た。

20

得られた樹脂の組成は¹H-NMRで確認し、GPCより求めた重量平均分子量(Mw)は44600であった。さらに、JIS規格(JISK0070:1992)記載の方法により、このポリマーの酸価を求めたところ、65.2mgKOH/gであった。

30

【0110】

(シアン分散液の調製)

ピグメントブルー15:3(大日精化株式会社製 フタロシアニンプル-A220)を10部と、上記で得られたポリマー分散剤P-1を5部と、メチルエチルケトンを42部と、1mol/L NaOH水溶液を5.5部と、イオン交換水87.2部とを混合し、ビーズミルで0.1mmジルコニアビーズを使い、2～6時間分散した。

得られた分散物を減圧下55℃でメチルエチルケトンを除去し、さらに一部の水を除去することにより、顔料濃度が10.2%のシアン分散液を得た。

上記のようにして、色材としてのシアン分散液を調液した。

40

【0111】

[自己分散性ポリマー粒子の調製]

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

50

して、さらに2時間攪拌を続けた。得られた共重合体の重量平均分子量(Mw)は64000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で算出、使用カラムはTSK gel Super HZ M-H、TSK gel Super HZ 4000、TSK gel Super HZ 200(東ソー社製))、酸価は38.9(mg KOH/g)であった。

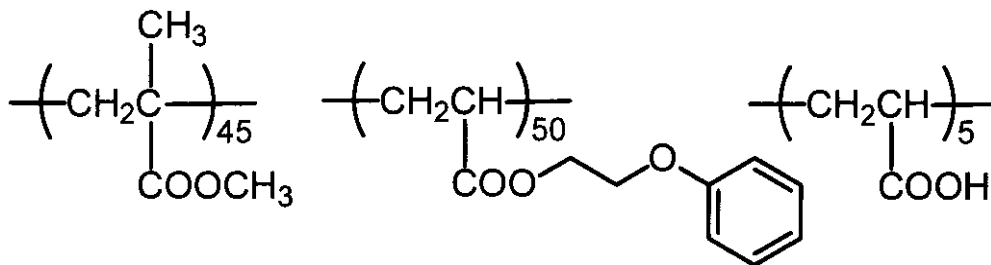
次に、重合溶液668.3gを秤量し、イソプロパノール388.3g、1mol/L NaOH水溶液145.7mlを加え、反応容器内温度を80に昇温した。次に蒸留水720.1gを20ml/minの速度で滴下し、水分散化せしめた。その後、大気圧下にて反応容器内温度80で2時間、85で2時間、90で2時間保った後、反応容器内を減圧にし、イソプロパノール、メチルエチルケトン、蒸留水を合計で913.7g留去し、固形分濃度28.0%の自己分散性ポリマー微粒子(P-2)の水分散物(エマルジョン)を得た。なお、下記に示した化合物例(P-2)の各構成単位の数字は質量比を表す。

10

【0112】

【化4】

(P-2)



20

【0113】

上記で得られた色材(シアン分散液)と、第1の水溶性有機溶剤と界面活性剤と水とを用いて、最終的なインク組成が下記インク組成となるように各成分を混合した。これを5μmのメンブレンフィルターを通過させて、インク1(インクジェット記録液)を作製した。

30

【0114】

(インク1の組成)

シアン顔料(ピグメントブルー-15:3)	: 3%
ポリマー分散剤P-1	: 1.5%
自己分散性ポリマー粒子P-2	: 6%
POP(4)ジグリセリルエーテル(SC-P400)	
(第1の水溶性有機溶剤、阪本薬品工業(株)製)	: 30%
オルフィンE1010(日信化学製、界面活性剤)	: 1%
イオン交換水	: 58.5%

40

【0115】

<実施例2~11>

実施例1において、第1の水溶性有機溶剤、ならびに、第2の水溶性有機溶剤および第3の水溶性有機溶剤(以下、「その他の水溶性有機溶剤」ということがある)の種類、および含有量を下記表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、インク2~インク11を作製した。

【0116】

<比較例1~2>

実施例1において、第1の水溶性有機溶剤およびその他の水溶性有機溶剤の種類、およ

50

び含有量を下記表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして、インク 1 2 ~ インク 1 3 を作製した。

【 0 1 1 7 】

< 評価 >

[カール性]

上記で作製した印ジェット記録液について、下記のようにしてカール性を評価した。

< インクジェット記録装置 >

インクジェット記録装置として、富士フイルムダイマティックス社製のダイマティクス・マテリアル・プリンター DMP - 2831 (カートリッジは 10 p l 吐出用 (DMC - 11610) を外部から液供給出来るように改造したもの) を用いた。

10

【 0 1 1 8 】

< 被記録媒体 >

被記録媒体としては特菱アート両面 N (84.9 g / m² 品) (三菱製紙 (株) 製) に対し、下記の無色インク組成物 (プリント性を向上させる液体組成物) を 5 g / m² となるように塗布バーで塗布し、60、15 m / s で 1 分間乾燥したものを用了。

無色インク組成物は、以下の材料を混合して調製した。

(無色インク組成物)

・クエン酸	・・・ 15 g
・オルフィン E 1010 (日信化学工業 (株) 製)	・・・ 1 g
・イオン交換水	・・・ 84 g

20

【 0 1 1 9 】

< カール性評価 >

インク塗設量が 5 g / m² となる量でベタ印画した後の被記録媒体を、カール方向が 50 mm となるように 5 × 50 mm に裁断してサンプルを作製した。その後、温度 25、湿度 50 % の条件下に放置し、下記のようにしてサンプルの曲率 C を測定した。下記評価基準に従ってカール性を評価した結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 0 】

~ 曲率の測定方法 ~

インクジェット記録液を塗設した後のサンプルの曲率 C を、25、相对湿度 50 % の環境下で測定した。尚、カール値は、カールを半径 R の円の弧とみなして下記式 1 のように表わされる。

30

$$C = 1 / R (m) \quad (\text{式 1})$$

【 0 1 2 1 】

~ 評価基準 ~

- : 塗布して 10 分後のサンプルの曲率 C が 20 を超えなかった。
- : 塗布して 1 日後のサンプルの曲率 C が 20 を超えなかった。
- : 塗布して 7 日後のサンプルの曲率 C が 20 を超えなかった。
- × : 塗布して 7 日後のサンプルの曲率 C が 20 を超えていた。

【 0 1 2 2 】

[保存性]

40

上記で作製したインクジェット記録液 (インク 1 ~ インク 1 3) を、25 に温度調整した。振動式粘度計 (BROOKFIELD 社製、DV - II + VISCOMETER) を用いて、25、相对湿度 50 % の環境下で、インクを原液のまま 25 でコーンプレート (35 mm) を用いて測定し、トルクが 20 ~ 90 % の範囲で、且つ回転数が 0.5 ~ 100 rpm の範囲のデータの平均値を測定値とした。調製直後の測定値をインク粘度 1 とした。

次いで、インクジェット記録液 (インク 1 ~ インク 1 3) の一部をガラス製サンプルビンに採取し、密栓した状態で 60 の環境下で 2 週間放置した後、上記と同様の方法で保存後のインク粘度 2 を測定した。また、同時にインク液の状態を目視観察した。

上記測定した保存前後でのインク粘度の変動率 { 100 - (インク粘度 2 / インク粘度

50

1) × 100 } を算出した。さらに保存後の目視観察結果と併せて、下記の評価基準に従ってインク保存性の評価を行った。

【0123】

～評価基準～

：インク粘度の変動率が ± 15 % 未満で、かつインクの変化は認められなかった。

：インク粘度の変動率が ± 15 % 以上 ± 30 % 未満で、かつインク液の変化は認められなかった。

：インク粘度の変動率が ± 30 % 以上、± 50 % 未満で、かつインク液の変化は認められなかった。

×：インク粘度の変動率が ± 50 % 以上、またはインク液の分離やゲル状化が観察された。 10

【0124】

[画像変形性]

上記で調製したインクジェット記録液(インク1～インク13)について、上記[カーリング性]評価で用いたインクジェット記録装置と被記録媒体を用い、以下のようにしてインクの画像変形性を評価した。

5 cm × 5 cm サイズでベタ印画(インク塗設量が 10 g / m² となる量)したサンプルを乾燥後、90～10秒間定着加熱した。下記の評価基準で画像ムラの合否を判定し、画像変形性の評価とした。

- 評価基準 -

：乾燥、定着後でも目視によりムラが観測されなかった。

：乾燥後は目視によりムラが観測されなかったが、定着後はムラが観測された。

：乾燥前は目視によりムラが観測されなかったが、乾燥後はムラが確認された。

×：乾燥前、定着前でも目視によりムラが観測された。

20

【0125】

【表 1】

インク	第1の水溶性有機溶剤				その他の水溶性有機溶剤				SP値27.5以下の溶剤量(対水溶性有機溶剤)	カール性	保存性	画像変形性	備考
	溶剤種	分子量	SP値	溶剤量(対インク)	溶剤種	分子量	SP値	溶剤量(対インク)					
1	POP(4)ジグリセリルエーテル	400	26.1	30%	-	-	-	-	100%	◎	◎	○	本発明
2	POP(9)ジグリセリルエーテル	750	22.7	20%	-	-	-	-	100%	◎	○	○	本発明
3	POE(20)ジグリセリルエーテル	1000	22.4	25%	-	-	-	-	100%	○	◎	○	本発明
4	POE(40)ジグリセリルエーテル	2000	21.0	15%	-	-	-	-	100%	◎	◎	◎	本発明
5	POE(40)ジグリセリルエーテル	2000	21.0	15%	DEG	106	30.6	5%	75%	○	◎	○	本発明
6	ジグリセリン	166	31.5	5%	DPG	134	27.1	25%	83%	○	◎	○	本発明
7	POE(40)ジグリセリルエーテル	2000	21.0	15%	DEGmEE	134	22.4	5%	100%	◎	◎	◎	本発明
8	POE(40)ジグリセリルエーテル	2000	21.0	15%	TEGmBE	206	21.1	5%	100%	◎	○	◎	本発明
9	POE(40)ジグリセリルエーテル	2000	21.0	3%	DPG	134	27.1	20%	100%	○	◎	◎	本発明
10	POP(4)ジグリセリルエーテル	400	26.1	15%	POP(3)グリセリルエーテル	250	26.4	5%	100%	○	◎	○	本発明
11	POP(4)ジグリセリルエーテル	400	26.1	35%	-	-	-	-	100%	○	◎	○	本発明
12	POP(4)ジグリセリルエーテル	400	26.1	20%	DPG	134	27.1	20%	100%	○	○	○	本発明
13	POE(20)ジグリセリルエーテル	1000	21.0	15%	DEG	106	30.6	8%	65%	△	○	○	比較例
14	-	-	-	-	DEG	106	30.6	30%	0%	×	◎	×	比較例
15	-	-	-	-	DEGmEE	134	22.4	40%	100%	△	△	△	比較例
16	-	-	-	-	DEGmEE	134	22.4	50%	100%	△	×	×	比較例

10

20

30

40

表 1 から、本発明のインクジェット記録液は、良好なカール抑制効果を示したことが分かる。また、インク保存性が良好で、画像変形の発生を抑制できたことがわかる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 BA08 DA14 DA20 FB11 FB15 FB16 FB17 FB22 FB25 FB29
FB48 FB55
4J039 AD04 AD06 AD08 AD09 AE02 AE03 AE04 AE05 AE06 AE07
AE08 AE11 BC07 BC12 BE12 CA03 EA44 EA46 EA48 GA24