

(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1月27日(27.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/019035 A1

(51) 国際特許分類:

C11D 7/22 (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01)
B41J 2/165 (2006.01) *C09D 11/324* (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/023646

(22) 国際出願日: 2021年6月22日(22.06.2021)

(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 2020-125555 2020年7月22日(22.07.2020) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大島 康仁 (OSHIMA Yasuhito); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).
帰山 敦史 (KAERIYAMA Atsushi); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, 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.

(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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INK SET AND MAINTENANCE METHOD

(54) 発明の名称: インクセット及びメンテナンス方法

(57) Abstract: Provided are an ink set and a maintenance method, which enable, during a maintenance operation of an ink-jet head, suppression of residue deposits on a discharge surface and suppression of abrasion of the discharge surface. Regarding this ink set and this maintenance method, an ink containing a pigment and a maintenance solution containing polymer particles are provided. The contained amount of the polymer particles is 3-25 mass% with respect to the total amount of the maintenance solution. The average particle size of the polymer particles is at least 3.5 times that of the average particle size of the pigment.

(57) 要約: インクジェットヘッドのメンテナンス操作において、吐出面への付着物の残留を抑制し、かつ、吐出面の摩耗を抑制することが可能なインクセット及びメンテナンス方法を提供する。インクセット及びメンテナンス方法は、顔料を含有するインクと、ポリマー粒子を含有するメンテナンス液と、を備え、ポリマー粒子の含有量は、前記メンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%であり、ポリマー粒子の平均粒子径は、前記顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上である。



WO 2022/019035 A1

明 細 書

発明の名称： インクセット及びメンテナンス方法

技術分野

[0001] 本開示は、インクセット及びメンテナンス方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式による画像記録方法は、インクジェットヘッドに設けられた多数のノズルから、液滴状のインクを基材に対して吐出することにより画像を記録する方法である。多種多様な基材に対して高品位の画像を記録することができるため、インクジェット記録方式による画像記録方法は広く利用されている。

[0003] 微細なノズルからインクを吐出するインクジェット記録方式においては、ノズル近傍にインク、ゴミ等が付着すると、インクの吐出安定性が阻害される場合がある。また、ノズル近傍に付着したインクが時間の経過と共に増粘したり、固化する等により、ノズルの吐出口が塞がれ、インクの吐出不良が生じる場合がある。

[0004] そこで、ノズル近傍に付着した付着物を除去するために、画像記録前、画像記録中又は画像記録後に、インクジェットヘッドの吐出面をワイプ部材で払拭し、洗浄する方法が知られている。

[0005] 洗浄に用いる洗浄液（クリーニング液又はメンテナンス液ともいう）として、例えば、特許文献1には、アニオン性基、又はノニオン性基の作用によって分散している顔料を含有する水性インクを吐出するための記録ヘッドの吐出口面に供給されるクリーニング液であって、クリーニング液が、アニオン性ユニット、又はノニオン性ユニットを有する樹脂を含有し、樹脂の含有量が、クリーニング液全質量を基準として、5.00質量%以上30.00質量%以下であることを特徴とするクリーニング液が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2017-155119号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] インクジェットヘッドの吐出面をワイプ部材で払拭すると、吐出面（例えば、ノズル近傍）に付着した付着物を除去することが可能である。しかし、インクが顔料を含む場合に、インクジェットヘッドの吐出面をワイプ部材で払拭すると、吐出面の摩耗が進行する場合があった。

[0008] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の実施形態が解決しようとする課題は、インクジェットヘッドのメンテナンス操作において、吐出面への付着物の残留を抑制し、かつ、吐出面の摩耗を抑制することが可能なインクセット及びメンテナンス方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示は以下の態様を含む。

＜1＞顔料を含有するインクと、ポリマー粒子を含有するメンテナンス液と、を備え、ポリマー粒子の含有量は、メンテナンス液の全量に対して3質量％～25質量％であり、ポリマー粒子の平均粒子径は、顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上である、インクセット。

＜2＞顔料は、無機顔料である＜1＞に記載のインクセット。

＜3＞顔料は、カーボンブラック又は二酸化チタンである、＜1＞又は＜2＞に記載のインクセット。

＜4＞ポリマー粒子は、ビニル化合物由来の構造単位及びビニリデン化合物由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体、ウレタン樹脂、エーテル樹脂、エステル樹脂、アミノ樹脂、アミド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、並びに、シリコーン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを含む、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載のインクセット。

＜5＞ポリマー粒子は、（メタ）アクリル化合物由来の構造単位、スチレン由来の構造単位、エチレン由来の構造単位、プロピレン由来の構造単位、塩

化ビニル由来の構造単位及び酢酸ビニル由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体、ウレタン樹脂、並びに、エステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを含む、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載のインクセット。

＜6＞ポリマー粒子の平均粒子径は、400nm～5000nmである、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載のインクセット。

＜7＞＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載のインクセットが用いられ、インクがインクジェットヘッドのノズルから吐出された後に、インクジェットヘッドの吐出面及び吐出面を払拭するワイプ部材の少なくとも一方にメンテナンス液を付与するメンテナンス液付与工程と、メンテナンス液を付与した後に、吐出面をワイプ部材で払拭する工程と、を含むメンテナンス方法。

＜8＞ワイプ部材は、布帛、不織布、ブレード及びスポンジからなる群より選択される少なくとも1種である、＜7＞に記載のメンテナンス方法。

＜9＞インクジェットヘッドは撥液膜を有する、＜7＞又は＜8＞に記載のメンテナンス方法。

＜10＞撥液膜は、フッ素化合物を含む、＜9＞に記載のメンテナンス方法。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、インクジェットヘッドのメンテナンス操作において、吐出面への付着物の残留を抑制し、かつ、吐出面の摩耗を抑制することが可能なインクセット及びメンテナンス方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示のインクセット及びメンテナンス方法について詳細に説明する。

[0012] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下

限值に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0013] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0014] 本明細書において、「画像」とは、膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0015] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念である。また、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念である。

[0016] 本明細書において、「シリコーン樹脂」は、シリコーンゴムを包含する概念である。

[0017] 本明細書において、「インクジェットヘッドの吐出面」とは、インクジェットヘッドにおける、インクが吐出される側の表面を意味する。インクジェットヘッドにおいて、インクが吐出される側の面（例えば、ノズルプレートの表面）に撥液膜が設けられている場合には、撥液膜の表面を「吐出面」という。

[0018] [インクセット]

本開示のインクセットは、顔料を含有するインクと、ポリマー粒子を含有するメンテナンス液と、を備える。ポリマー粒子の含有量は、メンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%である。ポリマー粒子の平均粒子径

は、顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上である。

[0019] 従来、インクジェットヘッドの吐出面をワイブ部材で払拭すると、吐出面（例えば、ノズル近傍）に付着した付着物を除去することが可能である一方、インクが顔料を含む場合に、吐出面の摩耗が進行する場合があった。これは、インクジェットヘッドの吐出面をワイブ部材で払拭する際に、インクに含まれる顔料によって吐出面が擦られるためであると考えられる。

[0020] 本開示のインクセットでは、メンテナンス液がポリマー粒子を含有し、ポリマー粒子の含有量が、メンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%であり、かつ、ポリマー粒子の平均粒子径は、顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上である。これにより、インクジェットヘッドのメンテナンス操作において、吐出面への付着物の残留が抑制され、かつ、吐出面の摩耗が抑制される。ポリマー粒子の平均粒子径が、顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上であると、ポリマー粒子がクッション材として機能し、インクジェットヘッドの吐出面をワイブ部材で払拭する際に、顔料による擦りが低減される。その結果、吐出面の摩耗を抑制することができると考えられる。また、ポリマー粒子の含有量が、メンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%であることにより、吐出面への付着物の残留が抑制されることが考えられる。

[0021] <メンテナンス液>

(ポリマー粒子)

本開示のインクセットにおけるメンテナンス液は、ポリマー粒子を含有する。メンテナンス液に含まれるポリマー粒子は、メンテナンス液の安定性及び洗浄性の観点から、ビニル化合物由来の構造単位及びビニリデン化合物由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体、ウレタン樹脂、エーテル樹脂、エステル樹脂、アミノ樹脂、アミド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、並びに、シリコーン樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。以下、ビニル化合物由来の構造単位及びビニリデン化合物由来の構造単位からなる群より選択される

少なくとも1種を含む重合体を「特定重合体」という。

[0022] ビニル化合物とは、ビニル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) を有する化合物である。ビニル化合物としては、例えば、(メタ) アクリル化合物、スチレン類、オレフィン、ハロゲン化ビニル、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルアルコール、アリル化合物及び(メタ) アクリロニトリルが挙げられる。

[0023] (メタ) アクリル化合物は、アクリロイル基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$) 又はメタクリロイル基 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-$) を有する化合物である。(メタ) アクリル化合物としては、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル、及び(メタ) アクリルアミドが挙げられる。

[0024] スチレン類としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*p*-ヒドロキシメチルスチレン、*p*-(2-ヒドロキシエチル)スチレン、*p*-(2-ヒドロキシエチルオキシカルボニル)スチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*p*-ヒドロキシメチルスチレン、*p*-(2-ヒドロキシエチル)スチレン、及び*p*-(2-ヒドロキシエチルオキシカルボニル)スチレンが挙げられる。

[0025] オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、及び1, 3-ブタジエンが挙げられる。

[0026] ハロゲン化ビニルとしては、例えば、塩化ビニル及びフッ化ビニルが挙げられる。

[0027] ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*i*

ーブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル及びステアリルビニルエーテルが挙げられる。

[0028] ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル及び酢酸イソプロペニルが挙げられる。

[0029] アリル化合物としては、例えば、酢酸アリル及び塩化アリルが挙げられる。

[0030] ビニリデン化合物とは、ビニリデン基 ($\text{CH}_2=\text{C}<$) を有する化合物である。ビニリデン化合物としては、例えば、塩化ビニリデン及びフッ化ビニリデンが挙げられる。

[0031] ウレタン樹脂は、分子内にウレタン結合を有するポリマーである。ウレタン樹脂は、例えば、ポリオールと、ポリイソシアネートと、必要に応じてポリアミンとを反応させることにより得られる。ポリオール、ポリイソシアネート及びポリアミンについては、公知の化合物を用いることができる。ポリオールは、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールであってもよい。なお、ポリマーに、ウレタン結合以外に、エーテル結合又はエステル結合が含まれている場合にも、ウレタン樹脂とし、後述するエーテル樹脂及びエステル樹脂とは区別される。

[0032] エーテル樹脂は、分子内にエーテル結合を有するポリマーである。エーテル樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン樹脂が挙げられる。

[0033] エステル樹脂は、分子内にエステル結合を有するポリマーである。エステル樹脂は、ポリカルボン酸誘導体と、ポリオールとを反応させることにより得られる。ポリカルボン酸誘導体及びポリオールについては、公知の化合物を用いることができる。

[0034] アミノ樹脂としては、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂が挙げられる。

[0035] アミド樹脂としては、例えば、ナイロンが挙げられる。

[0036] フェノール樹脂は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを反応させることにより得られる。フェノール類及びアルデヒド類については、公知の化

合物を用いることができる。

[0037] シリコン樹脂は、分子内にシロキサン結合を有するポリマーである。シリコン樹脂は、ジメチルポリシロキサンが架橋した構造を有することが好ましい。

[0038] 特定重合体は、ビニル化合物由来の構造単位を含む重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル化合物由来の構造単位、スチレン由来の構造単位、エチレン由来の構造単位、プロピレン由来の構造単位、塩化ビニル由来の構造単位及び酢酸ビニル由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体であることがより好ましい。

[0039] 特定重合体として、具体的には、(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位からなる単独重合体、(メタ)アクリル酸由来の構造単位と(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位とを含む共重合体、2種以上の(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位を含む共重合体、スチレン由来の構造単位と(メタ)アクリル酸由来の構造単位とを含む共重合体、スチレン由来の構造単位と(メタ)アクリル酸由来の構造単位と(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位とを含む共重合体、エチレン由来の構造単位とプロピレン由来の構造単位を含む共重合体、スチレン由来の構造単位と1,3-ブタジエン由来の構造単位を含む共重合体、エチレン由来の構造単位と塩化ビニル由来の構造単位を含む共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリ塩化ビニルが挙げられる。

[0040] 中でも、特定重合体は、(メタ)アクリル酸エステル由来の構造単位を含むことが好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルエステル由来の構造単位を含むことがより好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルにおいて、アルキル基の炭素数は1~6であることが好ましく、1~4であることがより好ましい。具体的には、特定重合体は、(メタ)アクリル酸メチル由来の構造単位を含むことが好ましい。また、特定重合体が(メタ)アクリル酸メチル由来の構造単位を含む場合に、特定重合体は架橋構造を有していてもよい。例えば、(メタ)アクリル酸メチルと、多官能モノマーとを共重合させ

ることにより、架橋構造を有する共重合体を得られる。

[0041] ポリマー粒子は、(メタ)アクリル化合物由来の構造単位、スチレン由来の構造単位、エチレン由来の構造単位、プロピレン由来の構造単位、塩化ビニル由来の構造単位及び酢酸ビニル由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体、ウレタン樹脂、並びに、エステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。

[0042] ポリマー粒子は、コアシェル型の粒子であってもよい。コアシェル型の粒子としては、例えば、シェル部が、ウレタン樹脂であり、コア部が(メタ)アクリル化合物由来の構造単位を含む重合体である粒子が挙げられる。

[0043] ポリマー粒子に含まれるポリマーの重量平均分子量は特に限定されず、例えば、1000~100,000である。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された値を意味する。GPCによる測定は、測定装置として、HLC(登録商標)-8020GPC(東ソー社製)を用い、カラムとして、TSKgel(登録商標)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm、東ソー社製)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、測定は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行う。検量線は、東ソー社製の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

[0044] ポリマー粒子の平均粒子径(言い換えると、平均一次粒子径)は、400nm~5000nmであることが好ましく、400nm~4000nmであることがより好ましく、400nm~3000nmであることがさらに好ましい。ポリマー粒子の平均粒子径が400nm以上であると、顔料の平均粒子径に対するポリマー粒子の平均粒子径の比率が3.5倍以上となりやすい。そのため、ポリマー粒子の平均粒子径が400nm以上であると、吐出面

への付着物の残留が抑制され、かつ、吐出面の摩耗が抑制される。また、ポリマー粒子の平均粒子径が5000nm以下であると、メンテナンス液が保存安定性に優れる。

[0045] ポリマー粒子の平均粒子径は、ナノトラック粒度分布測定装置（製品名「UPA-EX150」、日機装社製）を用いて、動的光散乱法により測定され、体積平均粒子径として得られる。メンテナンス液中のポリマー粒子の固形分濃度が2質量%となるように調整した後、測定する。

[0046] また、ポリマー粒子の平均粒子径は、後述するインクに含まれる顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上であり、4.0倍以上であることが好ましい。顔料の平均粒子径に対するポリマー粒子の平均粒子径の比率（すなわち、ポリマー粒子の平均粒子径／顔料の平均粒子径）の上限値は特に限定されず、例えば、50倍である。顔料の平均粒子径に対するポリマー粒子の平均粒子径の比率が3.5倍以上10倍以下であると、吐出面への付着物の残留が抑制され、かつ、吐出面の摩耗が抑制される。

[0047] メンテナンス液に含まれるポリマー粒子の含有量は、メンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%であり、3質量%～20質量%であることが好ましく、5質量%～15質量%であることがより好ましい。含有量が3質量%以上であると、吐出面の摩耗が抑制される。これは、含有量が3質量%以上であると、ポリマー粒子がクッション材として機能するためであると考えられる。一方、含有量が25質量%以下であると、吐出面への付着物の残留が抑制される。これは、含有量が25質量%以下であると、インクジェットのメンテナンス操作により、吐出面に付着した付着物（例えば、インクの乾燥物）が除去され、かつ、メンテナンス液に由来する付着物が吐出面に残留しにくくなるためであると考えられる。

[0048] （水）

メンテナンス液は、水を含有することが好ましい。水の含有量は特に限定されず、例えば、メンテナンス液の全量に対して30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上で

あることがさらに好ましい。水の含有量の上限値は、他の成分の含有量によって適宜調整される。水の含有量の上限値は、例えば、80質量%である。

[0049] (有機溶剤)

メンテナンス液は、少なくとも1種の有機溶剤を含有することが好ましい。メンテナンス液が水を含有する場合、有機溶剤は、水溶性の有機溶剤であることが好ましい。水溶性とは、25℃で水に対する溶解度が1質量%以上であることを意味する。

[0050] 有機溶剤としては、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤が挙げられる。中でも、有機溶剤は、エーテル系溶剤及びアルコール系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、エーテル系溶剤とアルコール系溶剤との併用であることがより好ましい。

[0051] エーテル系溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のアルキルエーテル；ジメチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチレングリコールモノエチルエーテル、ジメチレングリコールモノプロピルエーテル、ジメチレングリコールモノブチルエーテル、トリメチレングリコールモノメチルエーテル、トリメチレングリコールモノエチルエーテル、トリメチレングリコールモノプロピルエーテル、トリメ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、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プロピルエーテル、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ー2-エチルヘキシルエーテル、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、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテル、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プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチ

ルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル；

ジメチレングリコールモノフェニルエーテル、ジメチレングリコールモノベンジルエーテル、ジメチレングリコールモノトリルエーテル、トリメチレングリコールモノフェニルエーテル、トリメチレングリコールモノベンジルエーテル、トリメチレングリコールモノトリルエーテル、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、エチレングリコールモノトリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノトリルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノベンジルエーテル、トリエチレングリコールモノトリルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノベンジルエーテル、プロピレングリコールモノトリルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノトリルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノベンジルエーテル、トリプロピレングリコールモノトリルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアリルエーテル；

エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールジアルキルエーテル；及び、

ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル等のグリセリン誘導体が挙げられる。

[0052] 中でも、洗浄性を向上させる観点から、エーテル系溶剤は、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルであることが好ましい。

[0053] メンテナンス液の安定性の観点から、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルにおいて、アルキル基の炭素数は1～6であることが好ましく、2～4であることがより好ましい。また、アルキレングリコールモノアルキルエーテルにおいて、アルキレン鎖の炭素数は1～4であり、アルキレン鎖の繰り返し数は1～6であることが好ましく、アルキレン鎖の炭素数は1～3であり、アルキレン鎖の繰り返し数は1～4であることがより好ましく、アルキレン鎖の炭素数は2又は3であり、アルキレン鎖の繰り返し数は1～3であることがさらに好ましい。

[0054] アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、*n*-プロパノール、*i*-ソ-プロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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-オクタンジオール、1，2-ヘキサジオール、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（ポリ）アルキレングリコール；及び、グリセリン、1，2，4-ブタントリオール、1，2，6-ヘキサントリオール等のトリオールが挙げられる。

[0055] 中でも、洗浄性を向上させる観点から、アルコール系溶剤は、（ポリ）アルキレングリコールであることがより好ましい。（ポリ）アルキレングリコールにおいて、アルキレン鎖の炭素数は1～4であり、アルキレン鎖の繰り返し数は1～6であることが好ましく、アルキレン鎖の炭素数は1～3であり、アルキレン鎖の繰り返し数は1～4であることがより好ましく、アルキ

レン鎖の炭素数は2又は3であり、アルキレン鎖の繰返し数は1～3であることがさらに好ましい。

[0056] メンテナンス液に含まれる有機溶剤は、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルと(ポリ)アルキレングリコールとの併用であることが好ましい。メンテナンス液に含まれる有機溶剤に占める(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルの割合は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、65質量%以上であることがさらに好ましい。上記割合の上限値は特に限定されず、例えば、95質量%である。メンテナンス液に(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルと(ポリ)アルキレングリコールが含まれていると、インクジェットヘッドにおける付着物のメンテナンス液への溶解性が向上し、付着物の残留が抑制される。

[0057] メンテナンス液に含まれる有機溶剤の含有量は、メンテナンス液の全量に対して、15質量%～50質量%であることが好ましく、20質量%～40質量%であることがより好ましい。

[0058] (塩基性化合物)

メンテナンス液は、少なくとも1種の塩基性化合物を含有することが好ましい。メンテナンス液に塩基性化合物を含有させることにより、メンテナンス液にpH緩衝作用を付与することができる。

[0059] 塩基性化合物は、メンテナンス液の好ましいpHである6.0～9.0の範囲にpH緩衝能を有する化合物であれば、特に限定されない。

[0060] 塩基性化合物は、pH6.0～9.0の範囲で有効にpH緩衝能を有する点で、pK_a値が6.0～9.0であることが好ましく、6.5～8.4であることがより好ましく、6.8～8.3であることがさらに好ましい。

[0061] pK_a値が6.0～8.5である塩基性化合物としては、例えば、カコジル酸(pK_a:6.2)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-2,2',2''-ニトリロトリエタノール(pK_a:6.5)、ピペラジン-N,N'-ビス-(2-エタン硫酸)(pK_a:6.8)、リン酸(pK_a2:6.

86)、イミダゾール ($pK_a : 7.0$)、 N' -2-ヒドロキシエチルピペラジーン-N-2-エタン硫酸 ($pK_a : 7.6$)、 N -メチルモルホリン ($pK_a : 7.8$)、トリエタノールアミン ($pK_a : 7.8$)、ヒドラジン ($pK_a : 8.11$) 及びトリスヒドロキシメチルアミノメタン ($pK_a : 8.3$) が挙げられる。

[0062] 塩基性化合物は、無機塩基及び有機塩基のいずれであってもよい。所望の範囲の pK_a が得やすいこと、メンテナンス液への溶解性の観点から、塩基性化合物は、有機塩基であることが好ましい。塩基性化合物が有機塩基である場合の pK_a 値は、共役酸の pK_a 値である。

[0063] メンテナンス液に含まれる塩基性化合物の含有量は、洗浄性を維持し、かつ、 pH 緩衝作用を付与する観点から、メンテナンス液の全量に対して0.05質量%~0.5質量%であることが好ましく、0.1質量%~0.3質量%であることがより好ましい。

[0064] (酸性化合物)

メンテナンス液は、塩基性化合物とともに、少なくとも1種の酸性化合物を含有することが好ましい。塩基性化合物と酸性化合物とを併用することにより、メンテナンス液の pH 緩衝作用を高めることができる。特に、 pK_a 値が6.0~8.5の塩基性化合物と、酸性化合物とを併用することにより、メンテナンス液の好ましい pH 領域での pH 緩衝作用を高めることができる。

[0065] 酸性化合物は、無機酸及び有機酸のいずれであってもよい。無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、及びリン酸が挙げられる。有機酸としては、酢酸、酒石酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、及び安息香酸が挙げられる。中でも、酸性化合物は、無機酸であることが好ましい。また、酸性化合物は、強酸及び弱酸のいずれであってもよい。 pH 緩衝作用を高める観点から、酸性化合物は、強酸であることが好ましい。

[0066] 塩基性化合物と酸性化合物との好ましい組み合わせは、 pK_a 値が6.0~8.5の有機塩基と無機酸である。

[0067] メンテナンス液に含まれる酸性化合物の含有量は、メンテナンス液のpH緩衝作用を高める観点から、酸当量で、塩基性化合物の0.05当量～0.95当量が好ましく、0.10当量～0.90当量がより好ましく、0.15当量～0.85当量がさらに好ましい。

[0068] (界面活性剤)

メンテナンス液は、少なくとも1種の界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤は、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、及びベタイン型界面活性剤のいずれであってもよい。メンテナンス液の保存安定性の観点から、界面活性剤は、ノニオン界面活性剤であることが好ましい。

[0069] 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アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンジオール誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、及びオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマーが挙げられる。

[0070] メンテナンス液に含まれる界面活性剤の含有量は、メンテナンス液の全量に対して、0.5質量%～10質量%であることが好ましく、1質量%～4質量%であることがより好ましい。

[0071] (消泡剤)

メンテナンス液は、少なくとも1種の消泡剤を含有することが好ましい。消泡剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤が挙げられる。シリコーン系消泡剤は、ポリシロキサン構造を有する化合物であることが好ましい。

[0072] メンテナンス液に含まれる消泡剤の含有量は、メンテナンス液の全量に対して、0.005質量%～0.05質量%であることが好ましい。

[0073] (コロイダルシリカ)

メンテナンス液は、少なくとも1種のコロイダルシリカを含有することが好ましい。コロイダルシリカは、ケイ素を含む無機酸化物の粒子からなるコ

ロイドであることが好ましい。

[0074] コロイダルシリカは、主成分として二酸化ケイ素又は二酸化ケイ素の水和物を含み、少量成分としてアルミン酸塩を含んでいてもよい。少量成分として含まれることがあるアルミン酸塩としては、例えば、アルミン酸ナトリウム及びアルミン酸カリウムが挙げられる。

[0075] また、コロイダルシリカには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の無機塩、又は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機塩が含まれていてもよい。無機塩及び有機塩は、コロイドの安定化剤として作用する。

[0076] コロイダルシリカの分散媒としては特に制限はなく、例えば、水、有機溶剤、及びこれらの混合物が挙げられる。分散媒である有機溶剤は、水溶性有機溶剤及び非水溶性有機溶剤のいずれであってもよいが、水溶性有機溶剤であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及びn-プロパノールが挙げられる。

[0077] コロイダルシリカに含まれる粒子の平均粒子径は特に制限されないが、メンテナンス液の保存安定性の観点から、1 nm～200 nmであることが好ましく、1 nm～100 nmであることがより好ましく、2 nm～50 nmがより好ましく、3 nm～25 nmがさらに好ましく、5 nm～20 nmであることが特に好ましい。

[0078] 粒子の平均粒子径が200 nm以下であると、メンテナンス液の保存安定性に優れ、かつ、インクジェットヘッドの耐久性が向上するという効果が得られる。特に、インクジェットのノズルプレートにシリコン層が含まれている場合に、コロイダルシリカがノズルプレートを修復させる効果を発揮する。一方、粒子の平均粒子径が1 nm以上であると、生産性が向上し、かつ、性能のバラツキの少ないコロイダルシリカを得ることができる。

[0079] コロイダルシリカの平均粒子径は、ナノトラック粒度分布測定装置（製品名「UPA-EX150」、日機装社製）を用いて、動的光散乱法により測定され、体積平均粒子径として得られる。なお、コロイダルシリカとポリマ

一粒子とは、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることにより、判別することが可能である。

[0080] コロイダルシリカの形状は、特に限定されず、例えば、球状、長尺の形状、針状、及び数珠状が挙げられる。

[0081] コロイダルシリカは、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、Ludox AM、Ludox AS、Ludox LS、Ludox TM、及びLudox HS（E. I. Du Pont de Nemours & Co製）；スノーテックスS、スノーテックスXS、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスN、スノーテックスC、及びスノーテックスO（日産化学社製）；Syton C-30、及びSyton ZOO（Monsanto Co製）；Nalco oag-1060、及びNalco oag-ID21~64（Nalco Chem Co製）；メタノールゾル、IPAゾル、MEKゾル、及びトルエンゾル（扶桑化学工業社製）；Cataloid-S、Cataloid-F120、Cataloid SI-350、Cataloid SI-500、Cataloid SI-30、Cataloid S-20L、Cataloid S-20H、Cataloid S-30L、Cataloid S-30H、Cataloid SI-40、及びOSCAL-1432（日揮触媒化成社製）；並びに、アデライト（ADEKA社製）が挙げられる。また、数珠状のコロイダルシリカとして、例えば、スノーテックスST-UP、スノーテックスPS-S、スノーテックスPS-M、スノーテックスST-OUP、スノーテックスPS-SO、及びスノーテックスPS-MO（日産化学社製）が挙げられる。

[0082] メンテナンス液に含まれるコロイダルシリカの含有量は、メンテナンス液の全量に対して0.005質量%~5質量%であることが好ましく、0.01質量%~3質量%であることがより好ましく、0.02質量%~1質量%であることがさらに好ましい。

[0083] （添加剤）

メンテナンス液は、上記の成分に加え、必要に応じて、例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤等のその他の添加剤を含有してもよい。

[0084] (物性)

メンテナンス液のpHは、6.0～9.0であることが好ましく、7.5～8.8であることがより好ましく、8.0～8.5であることがさらに好ましい。pHは、pH計を用いて25℃で測定され、例えば、卓上型pHメーター（製品名：LAQUAF-74S、堀場製作所製）を用いて測定される。

[0085] メンテナンス液のpHが7.0以上であると、インクと混合した際の凝集を抑制することができる。pHが9.5以下であると、インクジェットヘッドの劣化を抑制することができる。

[0086] メンテナンス液の粘度は、作業性の観点から、1mPa・s～50mPa・sであることが好ましく、1mPa・s～10mPa・sであることがより好ましく、2mPa・s～5mPa・sであることがさらに好ましい。

[0087] 粘度は、粘度計を用いて30℃で測定され、例えば、粘度計（製品名「TVB-22L」、東機産業社製）を用いて測定される。

[0088] メンテナンス液は、顔料を実質的に含有しないことが好ましい。メンテナンス液が顔料を実質的に含まないとは、メンテナンス液が顔料を含有しないか、又は、メンテナンス液が顔料を含有する場合には、顔料の含有量がメンテナンス液の全量に対して、1質量%未満であることを意味する。

[0089] <インク>

(顔料)

本開示のインクセットに含まれるインクは、顔料を含む。インクに含まれる顔料は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0090] 顔料は、通常市販されている有機顔料及び無機顔料のいずれであってもよい。顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の事典」（2000年刊）、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Orga

nic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報及び特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

[0091] また、顔料は、分散剤によって水に分散可能な水不溶性の顔料であってもよく、自己分散型顔料であってもよい。自己分散型顔料とは、分散剤を使用しなくても水に分散可能な顔料である。自己分散型顔料とは、例えば、カルボニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等の親水性基及びそれらの塩からなる群より選択される少なくとも1種が、直接又は他の基を介して、顔料の表面と化学結合している化合物である。

[0092] 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、及びアニリンブラックが挙げられる。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、及びキレートアゾ顔料が挙げられる。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、及びキノフタロン顔料が挙げられる。染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、及び酸性染料型キレートが挙げられる。

[0093] 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、及びカーボンブラックが挙げられる。

[0094] 中でも、インクに含まれる顔料は、無機顔料であることが好ましく、カーボンブラック又は二酸化チタンであることがより好ましい。

[0095] 無機顔料は、有機顔料と比較して硬度が高い。そのため、インクが無機顔料を含む場合に、インクジェットヘッドのメンテナンス操作において、吐出面に付着した付着物（例えば、インクの乾燥物）をワイプ部材で払拭すると、吐出面が無機顔料によって擦られて、吐出面の摩耗が進行する場合があった。本開示のインクセットでは、インクが無機顔料を含む場合であっても、吐出面の摩耗を抑制することができる。

[0096] 顔料の平均粒子径は、インクの吐出性及びインクの保存安定性の観点から、 $30\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$ であることが好ましく、 $80\text{ nm} \sim 250\text{ nm}$ であることがより好ましい。顔料の平均粒子径は、例えば、以下の方法で測定される。

[0097] まず、インクを溶媒で希釈し、インク中の顔料の固形分濃度が2質量%になるように調整する。希釈されたインクについて、ナノトラック粒度分布測定装置（製品名「UPA-EX150」、日機装社製）を用いて、動的光散乱法により 25°C で測定する。顔料の平均粒子径は、体積平均粒子径として得られる。

[0098] なお、顔料が後述する分散剤によって被覆されている場合には、顔料の平均粒子径とは、分散剤に被覆された顔料の平均粒子径を意味する。

[0099] インクに含まれる顔料の含有量は、得られる画像濃度及び保存安定性の観点から、インクの全量に対して、 $0.5\text{ 質量}\% \sim 15\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $1\text{ 質量}\% \sim 12\text{ 質量}\%$ であることがより好ましく、 $2\text{ 質量}\% \sim 10\text{ 質量}\%$ がさらに好ましい。インクに含まれる顔料が2種以上である場合には、2種以上の顔料の合計含有量が上記範囲であることが好ましい。なお、顔料が二酸化チタンである場合には、インクに含まれる顔料の含有量は、得られる画像濃度及び保存安定性の観点から、インクの全量に対して、 $5\text{ 質量}\% \sim 20\text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $8\text{ 質量}\% \sim 15\text{ 質量}\%$ であることがより好ましい。

[0100] （分散剤）

顔料として、水不溶性の顔料を用いる場合、インクは、少なくとも1種の分散剤を含有することが好ましい。例えば、顔料と分散剤を混合し、顔料分散液を調製した後、顔料分散液と他の成分とを混合することにより、インクに顔料を含有させることができる。

[0101] 分散剤としては、通常公知のものをを用いることができる。分散剤は、分散安定性の観点から、親水性の構造と疎水性の構造の両方を有する化合物であることが好ましい。

[0102] 分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の分子量1000未満の低分子量分散剤が挙げられる。

[0103] また、分散剤としては、親水性モノマーと疎水性モノマーとを共重合させることにより得られる分子量1000以上の高分子量分散剤が挙げられる。親水性モノマーは、分散安定性の観点から、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。解離性基含有モノマーとしては、例えば、カルボキシ基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー及びリン酸基含有モノマーが挙げられる。疎水性モノマーは、分散安定性の観点から、芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有する芳香族基含有モノマー、又は、脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合とを有する脂肪族炭化水素基含有モノマーであることが好ましい。ポリマーは、ランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよい。

[0104] 分散剤は、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、DISPERBYK-101、DISPERBYK-102、DISPERBYK-103、DISPERBYK-106、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-182 (BYKケミー社製) ; 及びSOLSPERSE3000、SOLSPERSE5000、SOLSPERSE9000、SOLSPERSE12000

、SOLSPERSE13240、SOLSPERSE13940、SOLSPERSE17000、SOLSPERSE22000、SOLSPERSE24000、SOLSPERSE26000、SOLSPERSE28000、SOLSPERSE32000、SOLSPERSE36000、SOLSPERSE39000、SOLSPERSE41000、SOLSPERSE71000（Lubrizol社製）が挙げられる。

[0105] 顔料を分散するための分散装置としては、公知の分散装置を用いることができ、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ロールミル、ジェットミル、ペイントシェイカー、アトライター、超音波分散機及びディスパーが挙げられる。

[0106] インク中、顔料の含有量に対する分散剤の含有量の比率（すなわち、分散剤の含有量／顔料の含有量）は、分散安定性の観点から、質量基準で0.05～1.0であることが好ましく、0.1～0.8であることがより好ましい。

[0107] （水）

本開示のインクセットに含まれるインクは、水系インクであってもよく、活性エネルギー線硬化型インクであってもよい。水系インクとは、水を含むインクである。水系インクの場合、基材上にインクが付与されると、乾燥によって水等の溶媒が蒸発することによって、インクが固化し、基材上に定着する。一方、活性エネルギー線硬化型インクとは、水を含まないインクである。活性エネルギー線型インクの場合、基材上にインクが付与された後、活性エネルギー線が照射されると、インクが硬化し、基材上に定着する。

[0108] 本開示のインクセットに含まれるインクが水系インクである場合には、インクは、水を含有する。水の含有量は特に限定されず、例えば、メンテナンス液の全量に対して30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましい。水の含有量の上限值は、他の成分の含有量によって適宜調整される。水の含有量の上限值は、例えば、80質量%である。

[0109] (ポリマー粒子)

インクは、少なくとも1種のポリマー粒子を含有することが好ましい。インクにポリマー粒子を含有させると、得られる画像の耐擦過性が向上する。

[0110] ポリマー粒子を構成するポリマーは、水不溶性ポリマーであることが好ましい。水不溶性ポリマーにおける「水不溶性」とは、25℃の蒸留水100gに対する溶解量が2g未満である性質を意味する。

[0111] ポリマー粒子は、(メタ)アクリル化合物由来の構造単位、スチレン由来の構造単位、エチレン由来の構造単位、プロピレン由来の構造単位、塩化ビニル由来の構造単位及び酢酸ビニル由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体、ウレタン樹脂、並びに、エステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを含むことが好ましい。また、ポリマー粒子は、(メタ)アクリル化合物由来の構造単位を含むポリマーからなる粒子であることがより好ましい。以下、(メタ)アクリル化合物由来の構造単位を含むポリマーを、「アクリル樹脂」と称することがある。

[0112] ポリマー粒子を構成するポリマーは、芳香環構造又は脂環式構造を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と、炭素数1～4のアルキル基を含むアルキル(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、を含むアクリル樹脂であることが好ましい。

[0113] 脂環式構造を有する(メタ)アクリレートは、炭素数3～10のシクロアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートであることが好ましく、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、及びジシクロペンタニル(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、及びジシクロペンタニル(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0114] 芳香環構造を有する(メタ)アクリレートは、フェノキシエチル(メタ)アクリレート又はベンジル(メタ)アクリレートであることが好ましい。

[0115] ポリマー粒子を構成するポリマーとしては、例えば、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）、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）、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）、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）、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）、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）、ベンジリアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（55／40／5）、フェノキシエチルメタクリレート／ベンジリアクリレート／メタクリル酸共重合体（45／47／8）、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）、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）、フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／ブチリアクリレート／メタクリル酸共重合体（12／50／30／8）、ベンジリアクリレート／イソブチルメタクリレート／アクリル酸共重合体（93／2／5）、メチルメタクリレート／メトキシエチルアクリレート／ベンジルメタクリレート／アクリル酸共重合体（44／15／35／6）、スチレン／ブチリアクリレート／アクリル酸共重合体（62／35／3）、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）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（20／72／8）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（40／52／8）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（65／25／10）、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／ジシクロペンタニルメタ

クリレート／メタクリル酸共重合体（20／62／10／8）、メチルメタクリレート／ジシクロペンタニルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（20／72／8）及びメチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸／メタクリル酸ナトリウム（70／20／5／5）が挙げられる。なお、括弧内は、モノマーに由来する構造単位の質量比を表す。

[0116] ポリマー粒子を構成するポリマーの酸価は、25 mg KOH / g ~ 100 mg KOH / g であることが好ましく、30 mg KOH / g ~ 90 mg KOH / g であることがより好ましく、35 mg KOH / g ~ 80 mg KOH / g であることがさらに好ましい。酸価は、JIS K0070 : 1992 に記載の方法に準拠して測定される。

[0117] ポリマー粒子を構成するポリマーの重量平均分子量は、1,000 ~ 300,000 であることが好ましく、2,000 ~ 200,000 であることがより好ましく、5,000 ~ 100,000 であることがさらに好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された値を意味する。GPC による測定は、測定装置として、HLC（登録商標）-8020 GPC（東ソー社製）を用い、カラムとして、TSK gel（登録商標）Super Multipore HZ-H（4.6 mm ID × 15 cm、東ソー社製）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、測定は、試料濃度を0.45 質量%、流速を0.35 ml / min、サンプル注入量を10 µL、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行う。検量線は、東ソー社製の「標準試料 TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

[0118] ポリマー粒子の平均粒子径は、インクの吐出性の観点から、1 nm ~ 200 nm であることが好ましく、3 nm ~ 200 nm であることがより好ましく、5 nm ~ 50 nm であることがさらに好ましい。なお、ポリマー粒子の

平均粒子径は、ナノトラック粒度分布測定装置（製品名「UPA-EX150」、日機装社製）を用いて、動的光散乱法により測定され、体積平均粒子径として得られる。

[0119] インクに含まれるポリマー粒子の含有量は、インクの全量に対して0.1質量%～15質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましく、2質量%～8質量%であることがさらに好ましい。

[0120] （有機溶剤）

インクは、少なくとも1種の有機溶剤を含有することが好ましい。インクに有機溶剤を含有させると、インクの吐出性が向上する。インクが水を含む場合、有機溶剤は、水溶性の有機溶剤であることが好ましい。水溶性とは、25℃で水に対する溶解度が1質量%以上であることを意味する。

[0121] 有機溶剤としては、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤が挙げられる。中でも、有機溶剤は、エーテル系溶剤及びアルコール系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0122] エーテル系溶剤及びアルコール系溶剤としては、上記メンテナンス液の欄で例示した化合物が挙げられる。

[0123] インクに含まれる有機溶剤の含有量は、インクの全量に対して、5質量%～50質量%であることが好ましく、10質量%～30質量%であることがより好ましい。

[0124] （水溶性ポリマー）

水系インクの場合、インクは、水溶性ポリマーを含有することが好ましい。インクに水溶性ポリマーを含有させると、インクの吐出性が向上する。

[0125] （消泡剤）

インクは、少なくとも1種の消泡剤を含有することが好ましい。消泡剤としては、例えば、シリコーン系消泡剤が挙げられる。シリコーン系消泡剤は、ポリシロキサン構造を有する化合物であることが好ましい。

[0126] インクに含まれる消泡剤の含有量は、インクの全量に対して、0.005

質量%～0.05質量%であることが好ましい。

[0127] (その他の成分)

インクは、上記の成分に加え、必要に応じて、例えば、固体湿潤剤、ワックス、界面活性剤、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤等のその他の添加剤を含有してもよい。

[0128] また、活性エネルギー線硬化型インクの場合、インクは重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物は、重合性基が有する化合物であれば特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。

[0129] (物性)

インクのpHは、インクの保存安定性の観点から、6.0～11.0であることが好ましく、7.0～10.0であることがより好ましく、7.0～9.0であることがさらに好ましい。

[0130] pHは、pH計を用いて25℃で測定され、例えば、卓上型pHメーター（製品名：LAQUAF-74S、堀場製作所製）を用いて測定される。

[0131] インクの粘度は、インクの吐出性の観点から、1.0mPa・s～15.0mPa・sであることが好ましく、2.0mPa・s～10.0mPa・sであることがより好ましく、3.0mPa・s～8.0mPa・sであることがさらに好ましい。

[0132] 粘度は、粘度計を用いて30℃で測定され、例えば、粘度計（製品名「TVB-22L」、東機産業社製）を用いて測定される。

[0133] インクの表面張力は、インクの吐出性の観点から、20mN/m～60mN/mであることが好ましく、25mN/m～45mN/mであることがより好ましい。

[0134] 表面張力は、表面張力計を用いて25℃で測定され、例えば、自動表面張力計（製品名「DY-300」、協和界面科学社製）を用い、プレート法により測定される。

[0135] 本開示のインクセットに含まれるインクは、インクジェット記録方式を用

いて画像を記録するために用いられる。すなわち、本開示のインクセットに含まれるインクは、インクジェット記録用インクである。

[0136] インクジェット記録方式におけるインクの吐出方式は特に制限されず、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式のいずれであってもよい。

[0137] インクジェット記録方式としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に利用することができる。インクジェット記録方式として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法も適用できる。

[0138] 基材上へのインクジェット記録方式によるインクの付与は、インクジェットヘッドのノズルからインクを吐出することにより行われる。インクジェットヘッドは、通常、複数のノズルが形成されているノズル基板を有する。ノズル基板における、インクが吐出される側の表面には、インクの付着を抑制するために、含フッ素ポリマー等を含む撥液膜が形成されていることが好ましい。

[0139] <メンテナンス方法>

本開示のメンテナンス方法は、上記インクセットを用い、インクがインクジェットヘッドのノズルから吐出された後に、インクジェットヘッドの吐出面及び吐出面を払拭するワイプ部材の少なくとも一方にメンテナンス液を付与するメンテナンス液付与工程と、メンテナンス液を付与した後に、吐出面をワイプ部材で払拭する払拭工程と、を含む。

[0140] （メンテナンス液付与工程）

メンテナンス液付与工程は、インクがインクジェットヘッドのノズルから吐出された後に、インクジェットヘッドの吐出面及び吐出面を払拭するワイプ部材の少なくとも一方にメンテナンス液を付与する工程である。

[0141] メンテナンス液の付与方法としては、例えば、ローラーを用いた塗布、及び、噴霧が挙げられる。

[0142] メンテナンス液をインクジェットヘッドの吐出面に付与してもよく、吐出面を払拭するワイプ部材に付与してもよく、インクジェットヘッドの吐出面とワイプ部材の両方に付与してもよい。

[0143] インクジェットヘッドは、ノズルプレートを備え、ノズルプレートは撥液膜を有することが好ましい。撥液膜は、フッ素化合物を含むことが好ましい。

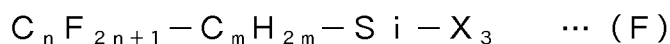
[0144] ノズルプレートとしては、例えば、特開2013-223958号公報の段落0206～0214、並びに、図3及び図4に記載されたノズルプレート、特表2008-544852の図1Cに記載されたノズルプレートが挙げられる。

[0145] 撥液膜のSP値は特に限定されないが、インクの切れ性をより向上させる観点から、 $16.00 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下が好ましく、 $15.00 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下がより好ましく、 $13.00 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下が特に好ましい。なお、ここでいうSP値は、沖津法によって計算された値である。

[0146] 撥液膜に含まれるフッ素化合物は、フッ化アルキル基を有する化合物であることが好ましい。

[0147] 撥液膜は、フッ化アルキルシラン化合物又はパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物を用いて作製された撥液膜であることが好ましい。

[0148] フッ化アルキルシラン化合物は、下記式(F)で表されるフッ化アルキルシラン化合物であることが好ましい。式(F)で表されるフッ化アルキルシラン化合物は、シランカップリング化合物である。



式(F)において、 n は1以上の整数を表し、 m は0又は1以上の整数を

表す。Xは、アルコキシ基、アミノ基、又はハロゲン原子を表す。なお、Xの一部がアルキル基で置換されていてもよい。

[0149] フッ化アルキルシラン化合物としては、例えば、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ （「1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリクロロシラン」又は「FDTS」ともいう）、 $CF_3(CF_2)_8C_2H_4SiCl_3$ 等のフルオロアルキルトリクロロシラン； $CF_3(CF_2)_8C_2H_4Si(OCH_3)_3$ 、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシルトリメトキシシラン等のフルオロアルキルアルコキシシランが挙げられる。

[0150] 中でも、撥液性及び耐久性の観点から、式(F)で表されるフッ化アルキルシラン化合物は、nが1～14の整数であって、mが0又は1～5の整数であって、Xがアルコキシ基又はハロゲン原子である化合物が好ましく、nが1～12の整数であって、mが0～3の整数であって、Xがアルコキシ基又はハロゲン原子である化合物がより好ましい。特に、式(F)で表されるフッ化アルキルシラン化合物は、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ であることが好ましい。

[0151] パーフルオロポリエーテル構造としては、例えば、下記式1～式3で表される構造が挙げられる。中でも、パーフルオロポリエーテル構造は下記式1で表される構造であることが好ましい。

[0152] $CF_3O-(CF_2O)_n-(CF_2CF_2O)_m-*$. . . (1)

式1中、mは0～200の整数を表し、nは0～300の整数を表し、m+nは1以上である。*は、化合物中の他の構造との結合位置を示す。

[0153] 式1中、mは0～50の整数であることが好ましく、1～50の整数であることがより好ましい。また、nは0～50の整数であることが好ましく、1～50の整数であることがより好ましい。

[0154] $CF_3-(CF_2OCF_2O)_n-*$. . . (2)

式2中、nは1～100の整数を表す。*は、化合物中の他の構造との結

合位置を示す。

[0155] $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2\text{O})_n - * \quad \cdot \cdot \cdot (3)$

式3中、 n は1～300の整数を表す。 $*$ は、化合物中の他の構造との結合位置を示す。

[0156] 撥液膜の厚さは、特に限定されないが、0.2 nm～30 nmが好ましく、0.4 nm～20 nmがより好ましい。撥液膜の厚さは、30 nmを超える範囲でも特に問題はないが、30 nm以下であると膜の均一性の点で有利であり、0.2 nm以上であるとインクへの撥水性が良好である。

[0157] 撥液膜としては、例えば、フッ化アルキルシラン化合物の単分子膜（言い換えると、SAM膜）、及びフッ化アルキルシラン化合物の積層膜が挙げられる。フッ化アルキルシラン化合物の積層膜には、フッ化アルキルシラン化合物が重合せずに積層されている膜のほか、フッ化アルキルシラン化合物の重合膜も含まれる。

[0158] 撥液膜は、例えば、特開2011-111527号公報の段落0114～0124に記載された方法によって形成することができる。

[0159] 具体的には、撥液膜は、化学気相蒸着法による蒸着、フッ素樹脂のコーティング、フッ素系高分子等との共析メッキ、フッ素シラン処理、アミノシラン処理、又はフッ化炭素プラズマ重合によって形成することができる。

[0160] 撥液膜の形成方法として、より具体的には、以下の方法が挙げられる。

[0161] 第1の例として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 等のフルオロアルキルトリクロロシランを基材と反応させて、撥水性の単分子膜又は重合膜を形成する方法が挙げられる（例えば、特許第2500816号、特許第2525536号参照）。

[0162] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ において、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4-$ がフルオロアルキル基であり、 $-\text{SiCl}_3$ がトリクロロシリル基である。

[0163] この方法では、活性水素が表面に存在する基材を、フルオロアルキルトリクロロシランが溶解した溶液にさらし、クロロシリル基（ $-\text{SiCl}$ ）と活性水素とを反応させて基材と $\text{Si}-\text{O}$ 結合を形成させる。この結果、フルオ

ロアルキル基はS i - Oを介して基材に固定される。ここで、フルオロアルキル基が膜に撥液性を付与する。膜の形成条件によって、撥液膜は単分子膜又は重合膜となる。

[0164] 第2の例として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等のフルオロアルキルアルコキシシランなどのフルオロアルキル基を有する化合物を含浸した多孔質性の基材を真空中で加熱し、フルオロアルキル基を有する化合物を蒸発させて基材表面を撥水性にする方法が挙げられる（例えば、特開平6-143586号公報参照）。

[0165] この方法では、撥液膜と基材との密着性を高めるために、二酸化珪素等の中間層を設けてもよい。

[0166] 第3の例として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 等のフルオロアルキルトリクロロシランなどの化合物を用いて、基材表面にフルオロアルキルシランを化学気相蒸着法により形成する方法が挙げられる（例えば、特開2000-282240号公報参照）。

[0167] 第4の例として、ジルコニア、アルミナ等の酸化物微粒子を基材表面に形成した後、その上にフルオロアルキルクロロシラン、フルオロアルキルアルコキシシランなどの化合物を塗布する方法が挙げられる（例えば、特開平6-171094号公報参照）。

[0168] 第5の例として、フルオロアルキルアルコキシシランに金属アルコキシドを加えた混合溶液を加水分解及び脱水重合させた後に、この溶液を基材に塗布して焼成することにより、金属酸化物中にフルオロアルキル鎖を有する分子が混合した撥液膜を形成する方法が挙げられる（例えば、特許第2687060号、特許第2874391号、特許第2729714号、及び特許第2555797号参照）。

[0169] この方法では、フルオロアルキル鎖が膜に撥水性を付与し、金属酸化物が膜に高い機械的強度を付与する。

[0170] 上記形成方法の中では、第3の例として挙げた化学気相蒸着法が好ましい。

[0171] 化学気相蒸着法としては、テフロン（登録商標）製の密閉容器の中にフッ化アルキルシラン化合物を入れた容器とノズルプレート（例えば、シリコン基板から作製されたノズルプレート）を入れ、この密閉容器全体を電気炉中に置いて昇温し、フッ化アルキルシラン化合物を蒸発させることにより、ノズルプレートの表面にフッ化アルキルシラン化合物の分子を堆積させる態様が挙げられる。

[0172] 化学気相蒸着法により、例えば、フッ化アルキルシラン化合物の単分子膜をノズルプレート上に形成することができる。この場合、ノズルプレートの蒸着面は親水化されていることが好ましい。例えば、シリコン基板から作製されたノズルプレートの表面を紫外線（波長172nm）を用いて洗浄することで、有機不純物が除去されて清浄表面が得られる。このとき、シリコン表面は自然酸化して SiO_2 膜で覆われているため、表面に直ちに大気中の水蒸気が吸着して表面が水酸基で覆われ親水性の表面となる。

[0173] 化学気相蒸着法の別の態様として、以下の方法が挙げられる。

[0174] 即ち、低圧力で $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ などのフルオロアルキルトリクロロシラン化合物及び水蒸気をCVDリアクタの中に導入することによって、シリコン基板の表面に撥液膜を堆積させることができる。

[0175] $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ などのフルオロアルキルトリクロロシラン化合物の分圧は、0.05 torr～1 torr（すなわち、6.67 Pa～133.3 Pa）であることが好ましく、（より好ましくは、0.1～0.5 torr（13.3～66.5 Pa））、 H_2O の分圧は、0.05 torr～20 torrの間（好ましくは、0.1 torr～2 torr）であることが好ましい。

[0176] 堆積温度は、室温と100℃との間とすることができる。コーティングプロセスは、例えば、Applied Micro Structures, Inc. からのMolecular Vapor Deposition (MVD) TMマシンを用いて実施することができる。

[0177] （払拭工程）

払拭工程は、吐出面をワイプ部材で払拭する工程である。ワイプ部材は、布帛、不織布、ブレード、及びスポンジからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。また、ワイプ部材を形成する素材は、樹脂、ゴム及びそれらの複合材からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

実施例

[0178] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0179] 実施例において、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）により測定した。具体的には、GPCによる測定は、測定装置として、HLC（登録商標）-8020 GPC（東ソー社製）を用い、カラムとして、TSK gel（登録商標）Super Multipore HZ-H（4.6 mm ID×15 cm、東ソー社製）を3本用い、溶離液として、THF（テトラヒドロフラン）を用いた。また、測定は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35 ml/min、サンプル注入量を10 µl、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行った。検量線は、東ソー社製の「標準試料 TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製した。

[0180] 酸価は、JIS K0070：1992に記載の方法に準拠して測定した。

[0181] インクに含まれる顔料の平均粒子径は、以下の方法で測定した。まず、インクを水で希釈し、インク中の顔料の固形分濃度が2質量%になるように調整した。次に、希釈されたインクについて、ナノトラック粒度分布測定装置（製品名「UPA-EX150」、日機装社製）を用いて、動的光散乱法により25℃で測定した。

[0182] インクのpHは、卓上型pHメーター（製品名：LAQUAF-74S、

堀場製作所製)を用いて25℃で測定した。

[0183] インクの表面張力は、自動表面張力計(製品名「DY-300」、協和界面科学社製)を用い、プレート法により25℃で測定した。

[0184] インクの粘度は、粘度計(製品名「TVB-22L」、東機産業社製)を用いて30℃で測定した。

[0185] <ブラックインクK1の調製>

まず、ブラックインクK1の調製に用いる、ポリマー粒子の水分散液B1を調製した。

[0186] —ポリマー粒子の水分散液B1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293gを仕込んで、80℃まで昇温した。反応容器内の温度を80℃に保ちながら、メチルメタクリレート165.7g、イソボルニルメタクリレート63.7g、メタクリル酸25.5g、メチルエチルケトン48g、及び2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル(製品名「V-601」、富士フイルム和光純薬社製)1.25g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」0.60g及びメチルエチルケトン5.0gを混合した混合溶液を加え、さらに2時間攪拌した。その後、上記混合溶液を加えて2時間攪拌する工程を4回繰り返し、さらに「V-601」0.60g及びメチルエチルケトン5.0gを混合した混合溶液を加え、3時間攪拌した。これにより、ポリマー溶液を得た。ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、72,000であり、酸価は62.9mgKOH/gであった。

次に、ポリマー溶液588.2gを秤量し、ポリマー溶液に、イソプロパノール165g及び1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液120.8mLを加え、反応容器内の温度を80℃に昇温した。次に、反応容器内に蒸留水718.0gを20mL/分の速度で滴下した。その後、大気圧下にて反応容器内の温度を80℃として2時間、85℃として2時間、90℃として2時間保った後、反応容器内を減圧し、イソプロパノール、メチルエチルケト

ン、及び蒸留水を合計量で913.7g留去した。これにより、固形分濃度23.0質量%のポリマー粒子の水分散液B1を得た。ポリマー粒子の含まれるポリマーは、メチルメタクリレートに由来する構造単位、イソボルニルメタクリレートに由来する構造単位、及びメタクリル酸に由来する構造単位の比率（質量比）が、65：25：10であった。

[0187] ーブラックインクK1の調製ー

下記成分を混合し、攪拌した後、ポアサイズ0.2μmのマイクロフィルター（富士フイルム社製）を用いて加圧濾過し、ブラックインクK1を調製した。

・シアン顔料分散液：ピグメント・ブルー15：3を含有する顔料分散液（製品名「Pro-jet Cyan APD1000」、FUJIFILM Imaging Colorants社製、顔料濃度14.0質量%） … 3.40質量%

・マゼンタ顔料分散液：ピグメント・レッド122を含有する顔料分散液（製品名「Pro-Jet Magenta APD1000」、顔料濃度14.0質量%） … 5.00質量%

・ブラック顔料分散液：ピグメント・ブラック7を含有する顔料分散液（製品名「Pro-Jet Black APD1000」、顔料濃度14.0質量%） … 18.30質量%

・ポリマー粒子の水分散液B1（固形分濃度：23.0質量%） … 28.40質量%

・1,2-プロパンジオール … 2.40質量%

・ポリオキシプロピレングリセリルエーテル：製品名「サンニックス GP-250」、三洋化成工業社製 … 6.40質量%

・ポリエチレングリコール：製品名「PEG200」、三洋化成工業社製 … 2.50質量%

・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル：製品名「MFTG」、日本乳化剤社製

- … 2. 00 質量%
- ・ポリビニルピロリドン：製品名「PVP K15」、東京化成工業社製
- … 0. 10 質量%
- ・尿素 … 5. 00 質量%
- ・アセチレングリコール系界面活性剤：製品名「オルフィンE1020」、日信化学工業社製 … 1. 30 質量%
- ・エステルワックスの水分散液：製品名「セロゾール524D」、中京油脂社製、固形分濃度20 質量% … 6. 50 質量%
- ・コロイダルシリカの水分散液：製品名「スノーテックスXS」、日産化学工業社製、平均粒子径5 nm、固形分濃度20 質量% … 0. 27 質量%
- ・シリコン系消泡剤：製品名「BYK-024」、ビッケミー・ジャパン社製 … 0. 01 質量%
- ・フッ素系界面活性剤：製品名「Capstone FS-63」、デュポン社製 … 0. 02 質量%
- ・水 … 18. 40 質量%

[0188] ブラックインクK1に含まれる顔料の平均粒子径は、110 nmであった。ブラックインクK1は、pHが8. 2であり、粘度が5. 0 mPa・sであり、表面張力が37. 2 mN/mであった。

[0189] <ホワイトインクW1の調製>

まず、ホワイトインクW1の調製に用いる、二酸化チタンの分散液T1を調製した。また、二酸化チタンの分散液T1の調製に用いる、分散剤P1を調製した。

[0190] ー分散剤P1の調製ー

攪拌機、冷却管を備えた三口フラスコに、後述するモノマーの全量と同質量のジプロピレングリコールを加え、窒素雰囲気下で85℃まで昇温した。ステアリルメタクリレート9. 1モル当量、ベンジルメタクリレート34. 0モル当量、ヒドロキシエチルメタクリレート31. 9モル当量、メタクリル酸25. 0モル当量、及び、2-メルカプトプロピオン酸0. 8モル当量

を混合し、溶液 1 を得た。また、上記モノマーの全質量に対し 1 質量%の t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（製品名「パーブチル O」、日油社製）を、上記モノマーの全質量に対し 20 質量%のジプロピレングリコールに溶解させ、溶液 2 を得た。上記三口フラスコに、溶液 1 を 4 時間かけて滴下し、溶液 2 を 5 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間反応させ、95℃まで昇温し、3 時間攪拌してモノマーを全て反応させた。モノマーの消失は $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）で確認した。得られた反応溶液を 70℃まで昇温し、反応溶液に、ジメチルエタノールアミンを 20.0 モル当量添加した後、プロピレングリコールを加えて攪拌した。これにより、ポリマーの 30 質量%溶液を得た。得られたポリマーを分散剤 P 1 とした。分散剤 P 1 の重量平均分子量（ M_w ）は 22,000 であった。分散剤 P 1 は、ステアリルメタクリレートに由来する構造単位、ベンジルメタクリレートに由来する構造単位、ヒドロキシエチルメタクリレートに由来する構造単位及びメタクリル酸に由来する構造単位の比率（質量比）が、20 : 39 : 27 : 14 であった。上記質量比は、 $^1\text{H-NMR}$ で確認した。上記質量比は、ジメチルアミノエタノールを含まない値である。

[0191] ー二酸化チタンの分散液 T 1 の調製ー

ジルコニア製の容器に、二酸化チタン（商品名「PF-690」、石原産業社製、平均一次粒子径：210 nm、）45 質量部、上記分散剤 P 1 の 30 質量%溶液 15 質量部、及び超純水 40 質量部を加えた。さらに、0.5 mm ϕ ジルコニアビーズ（製品名「トレセラムビーズ」、東レ社製）40 質量部を加えて、スパチュラで軽く混合した。分散機（製品名「レディーミル モデル LSG-4U-08」、アイメックス社製）を使用し、回転数 1,000 rpm (revolutions per minute) で 5 時間分散した。分散終了後、ろ布でろ過してビーズを取り除き、固形分濃度が 45 質量%である二酸化チタンの分散液 T 1 を得た。

[0192] ーホワイトインク W 1 の調製ー

下記成分を混合し、攪拌した後、ポアサイズ 0.2 μm のマイクロフィルタ

ー（富士フイルム社製）を用いて加圧濾過し、ホワイトインクW1を調製した。

・二酸化チタンの分散液T1（固形分濃度：45質量%） …22.50質量%

・ポリマー粒子の水分散液B1（固形分濃度：23.0質量%） …21.00質量%

・1,2-プロパンジオール …27.00質量%

・ポリビニルピロリドン：製品名「PVP K15」、東京化成工業社製 …0.10質量%

・アセチレングリコール系界面活性剤：製品名「オルフィンE1020」、日信化学工業社製 …1.30質量%

・コロイダルシリカの水分散液：製品名「スノーテックスXS」、日産化学工業社製、平均粒子径5nm、固形分濃度20質量% …0.29質量%

・シリコーン系消泡剤：製品名「BYK-024」、ビッケミー・ジャパン社製 …0.01質量%

・水 …27.80質量%

[0193] ホワイトインクW1に含まれる顔料の平均粒子径は、220nmであった。ホワイトインクW1は、pHが8.1であり、粘度が5.6mPa・sであり、表面張力が36.0mN/mであった。

[0194] <メンテナンス液CL1～CL13の調製>

表1及び表2に記載の含有量（質量%）になるように、表1及び表2に記載の各成分を混合した。その後、必要により炭酸水素ナトリウム又は酢酸を添加してpHを8.0～8.8に調整した。得られた混合物を、プラスチック製のディスポーサブルシリンジに接続したポリフッ化ビニリデン（PVDF）5μmフィルター（製品名「Millex SV」、ミリポア社製、直径：25mm）を用いて濾過して、メンテナンス液CL1～CL13を得た。

[0195]

[表1]

	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5
D E G	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
D E G m B E	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60
ノニオン界面活性剤	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80
コロイダルシリカ	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
シリコーン系消泡剤 1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
イミダゾール	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
硝酸 (67.5質量%水溶液)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ポリマー粒子 1	—	15.00	—	—	—
ポリマー粒子 2	—	—	15.00	—	—
ポリマー粒子 3	—	—	—	15.00	—
ポリマー粒子 4	—	—	—	—	15.00

[0196] [表2]

	CL6	CL7	CL8	CL9	CL10	CL11	CL12	CL13
D E G	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
D E G m B E	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60
ノニオン界面活性剤	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80	2.80
コロイダルシリカ	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028	0.028
シリコーン系消泡剤 1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
イミダゾール	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
硝酸 (67.5質量%水溶液)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ポリマー粒子 4	2.00	3.00	5.00	10.00	20.00	25.00	30.00	35.00

[0197] 表 1 及び表 2 に記載の成分の詳細は以下のとおりである。表 1 及び表 2 中、コロイダルシリカ及びポリマー粒子の含有量は、固形分としての含有量を示す。また、メンテナンス液の合計含有量は 100 質量%であり、残量は、水の含有量である。含有しない成分については「—」を記載した。

[0198] ・D E G : ジエチレングリコール

・D E G m B E : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

・ノニオン界面活性剤 : 製品名「パイオニン D-1706-N」、竹本油脂社製、主成分ポリオキシエチレンデシルエーテル

・コロイダルシリカ : 製品名「スノーテックス X S」(コロイダルシリカの水分散液、固形分濃度 20 質量%)、日産化学工業社製、平均粒子径 5 nm

・シリコーン系消泡剤 1 : 製品名「B Y K-024」、ビッケミー・ジャ

パン社製

・ポリマー粒子1：製品名「エポスターMX050W」（アクリル系架橋粒子の水分散液、固形分濃度10質量%、日本触媒社製）、平均粒子径70 nm

・ポリマー粒子2：製品名「エポスターMX100W」（アクリル系架橋粒子の水分散液、固形分濃度10質量%、日本触媒社製）、平均粒子径150 nm

・ポリマー粒子3：製品名「エポスターMX200W」（アクリル系架橋粒子の水分散液、固形分濃度10質量%、日本触媒社製）、平均粒子径350 nm

・ポリマー粒子4：製品名「エポスターMX300W」（アクリル系架橋粒子の水分散液、固形分濃度10質量%、日本触媒社製）、平均粒子径450 nm

[0199] [実施例1～実施例6、比較例1～比較例7]

ブラックインクK1と、メンテナンス液CL1～CL13とを用いて、インクジェットヘッドのメンテナンスを行った場合における、インクジェットヘッドの吐出面の摩耗の進行度、及び洗浄性について評価した。評価結果を表3に示す。評価方法は以下のとおりである。

[0200] (吐出面の摩耗の進行度)

吐出側の表面にパーフルオロアルキル構造を有する化合物を含む撥液膜が形成されているインクジェットヘッドを準備した。後述する摩耗操作を行う前に、撥液膜と水との接触角(°)を測定した。次に、直径40 mmのシリコーンゴム製のローラーを準備し、ローラーの外周面に布地（製品名「トレシー（登録商標）、東レ社製）を巻き付けた。次に、ローラーに巻き付けた布地にブラックインクK1（1 mL）と、メンテナンス液（1 mL）とを染み込ませた。次に、布地と撥液膜とを接触させ、両者の接触圧が40 kPaとなるように、ローラーを撥液膜に、押し付けた。この状態で、ローラーを、1分間に50往復の速度で3500回往復運動させることにより、布地で

撥液膜を擦った。以下、この操作を「摩耗操作」という。摩耗操作における3500回の往復運動では、50往復ごとにブラックインクK1（0.5 mL）を布地に追加で染み込ませ、1000往復ごとに布地を新しく交換した。摩耗操作の終了後、摩耗操作後の撥液膜と水との接触角（°）を測定した。

摩耗操作を行う前の接触角から、摩耗操作後の接触角を差し引き、接触角の低下度を算出した。算出した接触角の低下度に基づいて、吐出面の摩耗の進行度を評価した。評価基準は以下のとおりである。接触角の低下度が少ないほど、吐出面の摩耗の進行が抑制されていると判定した。A及びBは、実用上問題ないレベルである。

A：接触角の低下度が10°未満であった。

B：接触角の低下度が10°以上15°未満であった。

C：接触角の低下度が15°以上25°未満であった。

D：接触角の低下度が25°以上30°未満であった。

E：接触角の低下度が30°以上であった。

[0201]（洗浄性）

吐出側の表面に撥液膜が形成されているインクジェットヘッドを準備した。撥液膜上にブラックインクK1を1 mL垂らした。室温で2日間放置して、インクを乾燥させた。直径40 mmのシリコンゴム製のローラーを準備し、ローラーの外周面に布地（製品名「トレシー（登録商標）、東レ社製）を巻き付けた。次に、ローラーに巻き付けた布地にメンテナンス液（2 mL）を染み込ませた。布地と撥液膜とを接触させ、両者の接触圧が40 kPaとなるように、ローラーを撥液膜に、押し付けた。この状態で、ローラーを、1分間に50往復の速度で3回往復運動させることにより、メンテナンス液が染み込んだ布地で、撥液膜上に形成されているインクの乾燥物を擦った。その後、撥液膜上の残存物を目視で観察した。残存物の量に基づいて、洗浄性を評価した。評価基準は以下のとおりである。残存物の量が少ないほど、洗浄性に優れていると判定した。A～Cは、実用上問題ないレベルである。

。

A：残存物は全くなかった。

B：残存物の量は、極めてわずかであった。

C：残存物の量は、わずかであった。

D：残存物の量は、やや多かった。

E：残存物の量は、極めて多かった。

[0202] [表3]

	メンテナンス液				インク	M/l	評価	
	種類	ポリマー粒子			顔料		摩耗の 進行度	洗浄性
		種類	含有量 (質量%)	平均粒子径M (nm)	平均粒子径I (nm)			
実施例1	CL7	アクリル樹脂	3.00	450	110	4.1	B	A
実施例2	CL8	アクリル樹脂	5.00	450	110	4.1	A	A
実施例3	CL9	アクリル樹脂	10.00	450	110	4.1	A	A
実施例4	CL5	アクリル樹脂	15.00	450	110	4.1	A	A
実施例5	CL10	アクリル樹脂	20.00	450	110	4.1	A	B
実施例6	CL11	アクリル樹脂	25.00	450	110	4.1	A	C
比較例1	CL1	—	—	—	110	—	E	A
比較例2	CL2	アクリル樹脂	15.00	70	110	0.6	D	A
比較例3	CL3	アクリル樹脂	15.00	150	110	1.4	C	A
比較例4	CL4	アクリル樹脂	15.00	350	110	3.2	C	A
比較例5	CL6	アクリル樹脂	2.00	450	110	4.1	C	A
比較例6	CL12	アクリル樹脂	30.00	450	110	4.1	A	D
比較例7	CL13	アクリル樹脂	35.00	450	110	4.1	A	E

[0203] 表3に示すように、実施例1～実施例6では、インクが顔料を含有し、メンテナンス液がアクリル樹脂を含むポリマー粒子を含有し、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%であり、ポリマー粒子の平均粒子径が、顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上であるため、吐出面への付着物の残留が抑制され、かつ、吐出面の摩耗が抑制されることが分かった。

[0204] 一方、比較例1では、メンテナンス液にポリマー粒子が含まれておらず、吐出面の摩耗が進行することが分かった。

[0205] 比較例2～比較例4では、ポリマー粒子の平均粒子径が、顔料の平均粒子径に対して3.5倍未満であり、吐出面の摩耗が進行することが分かった。

[0206] 比較例5では、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して3

質量%未満であり、吐出面の摩耗が進行することが分かった。

[0207] 比較例 6 及び比較例 7 では、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して 25 質量%を超えであり、吐出面へ付着物が残留することが分かった。

[0208] <メンテナンス液 CL 14～CL 17 の調製>

表 4 に記載の含有量（質量%）になるように、表 4 に記載の各成分を混合し、メンテナンス液 CL 1 と同様の方法で、メンテナンス液 CL 14～CL 17 を調製した。

[0209] [表4]

	CL14	CL15	CL16	CL17
DEG	10.50	10.50	10.50	10.50
DEGmEE	20.20	20.20	20.20	20.20
ノニオン界面活性剤	2.70	2.70	2.70	2.70
コロイダルシリカ	0.04	0.04	0.04	0.04
シリコーン系消泡剤 2	0.01	0.01	0.01	0.01
イミダゾール	0.30	0.30	0.30	0.30
硝酸（67.5質量%水溶液）	0.01	0.01	0.01	0.01
ポリマー粒子 5	15.00	—	—	—
ポリマー粒子 6	—	2.50	15.00	27.50

[0210] 表 4 に記載の成分の詳細は以下のとおりである。メンテナンス液 CL 1～CL 13 と同じ成分については、説明を省略する。表 4 中、コロイダルシリカ及びポリマー粒子の含有量は、固形分としての含有量を示す。また、メンテナンス液の合計含有量は 100 質量%であり、残量は、水の含有量である。含有しない成分については「—」を記載した。

[0211] ・ DEGmEE：ジエチレングリコールモノエチルエーテル

・ シリコーン系消泡剤 2：製品名「BYK-093」、ビッケミー・ジャパン社製

・ ポリマー粒子 5：製品名「タフチック F-167」（アクリル系粒子の水

分散液、固形分濃度 27 質量%、日本エクスラン工業社製)、平均粒子径 0.3 μm

・ポリマー粒子 6: 製品名「タフチック F-200」(アクリル系粒子の水分散液、固形分濃度 30 質量%、日本エクスラン工業社製)、平均粒子径 3.0 μm

[0212] [実施例 7～実施例 8、比較例 8～比較例 13]

ブラックインク K1 及びホワイトインク W1 と、メンテナンス液 CL14～CL17 とを用いて、インクジェットヘッドのメンテナンスを行った場合における、インクジェットヘッドの吐出面の摩耗の進行度、及び洗浄性について評価した。評価結果を表 5 に示す。評価方法は、実施例 1 と同じである。

[0213] [表 5]

	メンテナンス液				種類	インク		M/I	評価	
	種類	ポリマー粒子		平均粒子径 I		摩耗の 進行度	洗浄性			
		種類	含有量 (質量%)						平均粒子径 M	顔料
実施例7	CL16	アクリル樹脂	15.00	3.0μm	K1	110nm	27.3	A	A	
実施例8	CL16	アクリル樹脂	15.00	3.0μm	W1	220nm	13.6	A	A	
比較例8	CL14	アクリル樹脂	15.00	0.3μm	K1	110nm	2.7	C	A	
比較例9	CL15	アクリル樹脂	2.50	3.0μm	K1	110nm	27.3	C	A	
比較例10	CL17	アクリル樹脂	27.50	3.0μm	K1	110nm	27.3	A	D	
比較例11	CL14	アクリル樹脂	15.00	0.3μm	W1	220nm	1.4	E	A	
比較例12	CL15	アクリル樹脂	2.50	3.0μm	W1	220nm	13.6	D	A	
比較例13	CL17	アクリル樹脂	27.50	3.0μm	W1	220nm	13.6	A	D	

[0214] 表 5 に示すように、実施例 7 及び実施例 8 では、インクが顔料を含有し、メンテナンス液がアクリル樹脂を含むポリマー粒子を含有し、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して 3 質量%～25 質量%であり、ポリマー粒子の平均粒子径が、顔料の平均粒子径に対して 3.5 倍以上であるため、吐出面への付着物の残留が抑制され、かつ、吐出面の摩耗が抑制されることが分かった。

[0215] 一方、比較例 8 及び比較例 11 では、ポリマー粒子の平均粒子径が、顔料の平均粒子径に対して 3.5 倍未満であり、吐出面の摩耗が進行することが分かった。

[0216] 比較例 9 及び比較例 12 では、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して 3 質量%未満であり、吐出面の摩耗が進行することが分かった。

[0217] 比較例 10 及び比較例 13 では、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して 25 質量%超えであり、吐出面へ付着物が残留することが分かった。

[0218] <メンテナンス液 CL18～CL24 の調製>

表 6 に記載の含有量（質量%）になるように、表 6 に記載の各成分を混合し、メンテナンス液 CL1 と同様の方法で、メンテナンス液 CL18～CL24 を調製した。

[0219] [表6]

	CL18	CL19	CL20	CL21	CL22	CL23	CL24
TEG	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
DEGmBE	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60	22.60
ノニオン界面活性剤	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90
コロイダルシリカ	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
シリコーン系消泡剤 2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
イミダゾール	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硝酸（67.5質量%水溶液）	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ポリマー粒子 7	8.50	—	—	—	—	—	—
ポリマー粒子 8	—	8.50	—	—	—	—	—
ポリマー粒子 9	—	—	8.50	—	—	—	—
ポリマー粒子 10	—	—	—	8.50	—	—	—
ポリマー粒子 11	—	—	—	—	8.50	—	—
ポリマー粒子 12	—	—	—	—	—	8.50	—
ポリマー粒子 13	—	—	—	—	—	—	8.50

[0220] 表 6 に記載の成分の詳細は以下のとおりである。メンテナンス液 CL1～CL13 と同じ成分については、説明を省略する。表 6 中、コロイダルシリカ及びポリマー粒子の含有量は、固形分としての含有量を示す。また、メンテナンス液の合計含有量は 100 質量%であり、残量は、水の含有量である。含有しない成分については「—」を記載した。

[0221] ・TEG：トリエチレングリコール

・ポリマー粒子 7：製品名「SBラテックス 0561」（スチレン・ブタジエン系共重合体の水分散液、固形分濃度 69 質量%、JSR 社製）、平均粒

子径 700 nm

・ポリマー粒子 8：製品名「KM-9729」（シリコーンゴムの水分散液、固形分濃度 52 質量%、信越化学工業社製）、平均粒子径 2.0 μm

・ポリマー粒子 9：製品名「X-52-1133」（シリコーンゴムの水分散液、固形分濃度 51 質量%、信越化学工業社製）、平均粒子径 5.0 μm

・ポリマー粒子 10：製品名「トスパール 130」（シリコーン樹脂の粒子、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製）、平均粒子径 3.0 μm

・ポリマー粒子 11：製品名「トスパール 145」（シリコーン樹脂の粒子、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製）、平均粒子径 4.5 μm

・ポリマー粒子 12：製品名「FLUOTRON 115」（フッ素樹脂の水分散液、固形分濃度 42 質量%、日本ルーブリゾール社製）、平均粒子径 2.8 μm

・ポリマー粒子 13：製品名「ハイドランWL1-611」（ウレタン樹脂の水分散液、固形分濃度 39.5 質量%、DIC 社製）、平均粒子径 0.4 μm

[0222] [実施例 9～実施例 21]

ブラックインク K1 及びホワイトインク W1 と、メンテナンス液 CL18～CL24 とを用いて、インクジェットヘッドのメンテナンスを行った場合における、インクジェットヘッドの吐出面の摩耗の進行度、及び洗浄性について評価した。評価結果を表 7 に示す。評価方法は、実施例 1 と同じである。

[0223]

[表7]

	メンテナンス液					インク		M/I	評価	
	種類	種類	ポリマー粒子			種類	顔料		摩耗の 進行度	洗浄性
			含有量 (質量%)	平均粒子径M			平均粒子径 I			
実施例9	CL18	スチレン・ブタジエ ン系共重合体	8.50	700nm	K1	110nm	6.4	A	A	
実施例10	CL19	シリコーン樹脂	8.50	2.0μm	K1	110nm	18.2	A	A	
実施例11	CL20	シリコーン樹脂	8.50	5.0μm	K1	110nm	45.5	A	C	
実施例12	CL21	シリコーン樹脂	8.50	3.0μm	K1	110nm	27.3	B	A	
実施例13	CL22	シリコーン樹脂	8.50	4.5μm	K1	110nm	40.9	B	C	
実施例14	CL23	フッ素樹脂	8.50	2.8μm	K1	110nm	25.5	A	B	
実施例15	CL24	ウレタン樹脂	8.50	0.4μm	K1	110nm	3.6	A	A	
実施例16	CL18	スチレン・ブタジエ ン系共重合体	8.50	700nm	W1	220nm	3.2	A	A	
実施例17	CL19	シリコーン樹脂	8.50	2.0μm	W1	220nm	9.1	A	A	
実施例18	CL20	シリコーン樹脂	8.50	5.0μm	W1	220nm	22.7	B	C	
実施例19	CL21	シリコーン樹脂	8.50	3.0μm	W1	220nm	13.6	B	A	
実施例20	CL22	シリコーン樹脂	8.50	4.5μm	W1	220nm	20.5	A	C	
実施例21	CL23	フッ素樹脂	8.50	2.8μm	W1	220nm	12.7	A	B	

[0224] 表7に示すように、実施例9～実施例21では、インクが顔料を含有し、メンテナンス液がスチレン・ブタジエン共重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂又はウレタン樹脂を含むポリマー粒子を含有し、ポリマー粒子の含有量がメンテナンス液の全量に対して3質量%～25質量%であり、ポリマー粒子の平均粒子径が、顔料の平均粒子径に対して3.5倍以上であるため、吐出面への付着物の残留が抑制され、かつ、吐出面の摩耗が抑制されることが分かった。

[0225] 実施例1において、撥水膜をパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物に変更した場合にも同様の効果が得られた。

請求の範囲

- [請求項1] 顔料を含有するインクと、
ポリマー粒子を含有するメンテナンス液と、
を備え、
前記ポリマー粒子の含有量は、前記メンテナンス液の全量に対して
3質量%～25質量%であり、
前記ポリマー粒子の平均粒子径は、前記顔料の平均粒子径に対して
3.5倍以上である、インクセット。
- [請求項2] 前記顔料は、無機顔料である請求項1に記載のインクセット。
- [請求項3] 前記顔料は、カーボンブラック又は二酸化チタンである、請求項1
又は請求項2に記載のインクセット。
- [請求項4] 前記ポリマー粒子は、ビニル化合物由来の構造単位及びビニリデン
化合物由来の構造単位からなる群より選択される少なくとも1種を含
む重合体、ウレタン樹脂、エーテル樹脂、エステル樹脂、アミノ樹脂
、アミド樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、並びに、シリコーン樹
脂からなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを含む、請求
項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクセット。
- [請求項5] 前記ポリマー粒子は、(メタ)アクリル化合物由来の構造単位、ス
チレン由来の構造単位、エチレン由来の構造単位、プロピレン由来の
構造単位、塩化ビニル由来の構造単位及び酢酸ビニル由来の構造単位
からなる群より選択される少なくとも1種を含む重合体、ウレタン樹
脂、並びに、エステル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種
のポリマーを含む、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のイン
クセット。
- [請求項6] 前記ポリマー粒子の平均粒子径は、400nm～5000nmであ
る、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインクセット。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクセットが用いら
れ、

前記インクがインクジェットヘッドのノズルから吐出された後に、前記インクジェットヘッドの吐出面及び前記吐出面を払拭するワイプ部材の少なくとも一方に前記メンテナンス液を付与するメンテナンス液付与工程と、

前記メンテナンス液を付与した後に、前記吐出面を前記ワイプ部材で払拭する工程と、を含むメンテナンス方法。

[請求項8] 前記ワイプ部材は、布帛、不織布、ブレード及びスポンジからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項7に記載のメンテナンス方法。

[請求項9] 前記インクジェットヘッドは撥液膜を有する、請求項7又は請求項8に記載のメンテナンス方法。

[請求項10] 前記撥液膜は、フッ素化合物を含む、請求項9に記載のメンテナンス方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C11D7/22 (2006.01) i, B41J2/165 (2006.01) i, C09D11/322 (2014.01) i, C09D11/324 (2014.01) i

FI: C09D11/322, C11D7/22, B41J2/165 401, B41J2/165 301, C09D11/324

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)

Int. Cl. C11D7/22, B41J2/165, C09D11/322, C09D11/324

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.
A	JP 2014-210359 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 13 November 2014 (2014-11-13), entire text, all drawings	1-10
A	JP 2007-254550 A (FUJIFILM CORP.) 04 October 2007 (2007-10-04), entire text, all drawings	1-10

☐ 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
13.08.2021

Date of mailing of the international search report
24.08.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/023646

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-210359 A	13.11.2014	US 2016/0032226 A1 entire text, all drawings WO 2014/171488 A1 EP 2987638 A1 CN 105121168 A	
JP 2007-254550 A	04.10.2007	US 2007/0225185 A1 entire text, all drawings EP 1837182 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 7/22(2006.01)i; B41J 2/165(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; C09D 11/324(2014.01)i FI: C09D11/322; C11D7/22; B41J2/165 401; B41J2/165 301; C09D11/324														
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）） C11D7/22; B41J2/165; C09D11/322; C09D11/324														
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>			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													
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）														
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												
A	JP 2014-210359 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）13.11.2014（2014 - 11 - 13） 全文、全図	1-10												
A	JP 2007-254550 A（富士フイルム株式会社）04.10.2007（2007 - 10 - 04） 全文、全図	1-10												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 13.08.2021	国際調査報告の発送日 24.08.2021													
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） 青鹿 喜芳 4Z 4803 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

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/JP2021/023646

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2014-210359	A	13.11.2014	US	2016/0032226	A1	
				全文、全図			
				WO	2014/171488	A1	
				EP	2987638	A1	
				CN	105121168	A	
JP	2007-254550	A	04.10.2007	US	2007/0225185	A1	
				全文、全図			
				EP	1837182	A1	