

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5279283号
(P5279283)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 83/12	(2006.01)	CO8L 83/12	
CO8L 33/02	(2006.01)	CO8L 33/02	
CO9D 11/00	(2006.01)	CO9D 11/00	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	1 O 1 Y

請求項の数 15 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2008-14933 (P2008-14933)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成20年1月25日 (2008.1.25)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2008-214612 (P2008-214612A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成20年9月18日 (2008.9.18)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	平成23年1月24日 (2011.1.24)		弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2007-30897 (P2007-30897)	(74) 代理人	100135987
(32) 優先日	平成19年2月9日 (2007.2.9)		弁理士 菅野 重慶
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	針谷 紗世子
(31) 優先権主張番号	特願2007-31184 (P2007-31184)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(32) 優先日	平成19年2月9日 (2007.2.9)	(72) 発明者	城田 勝浩
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2007-31329 (P2007-31329)		
(32) 優先日	平成19年2月9日 (2007.2.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体組成物、画像形成方法、カートリッジ、記録ユニット、及びインクジェット記録装置

(57) 【特許請求の範囲】

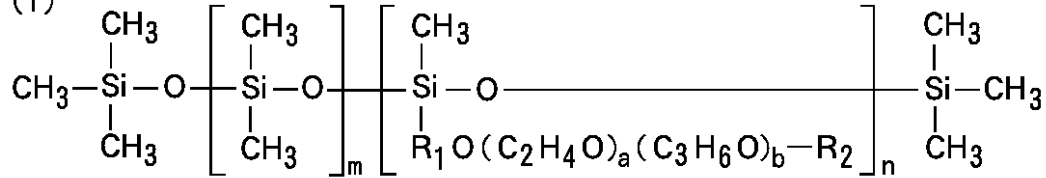
【請求項1】

少なくとも、変性シロキサン化合物、及び樹脂を含有する液体組成物であって、前記変性シロキサン化合物が、下記式(1)で表される変性シロキサン化合物、下記式(2)で表される変性シロキサン化合物、及び下記式(3)で表される変性シロキサン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

前記樹脂が、酸価が90mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h)が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である樹脂A、及び、酸価が150mg KOH/gを超えて200mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h)が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である樹脂B、の少なくとも1種の樹脂であり、

前記樹脂が、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方のモノマーと、スチレン、
-メチルスチレン、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、及びn-ヘキシルアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーと、を少なくとも用いて共重合された樹脂であることを特徴とする液体組成物。

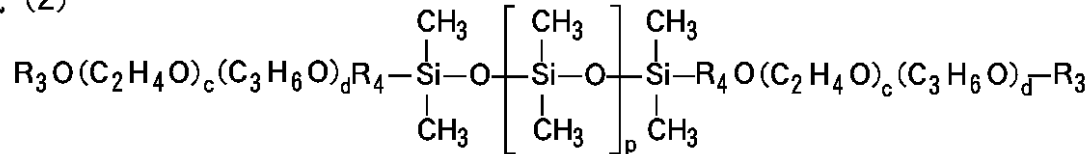
式 (1)



(式(1)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上30,000以下であり、式(1)中、R₁は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、R₂は水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、mは1以上250以下、nは1以上100以下、aは1以上100以下、bは0以上100以下である。)

10

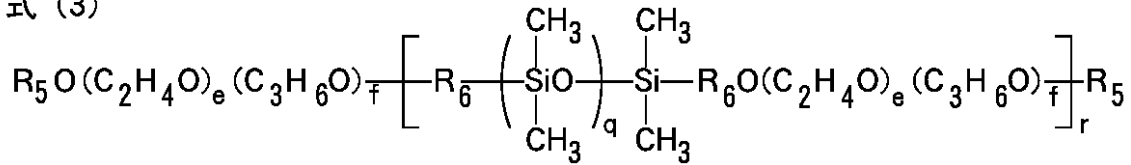
式 (2)



(式(2)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上50,000未満であり、式(2)中、R₃はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R₄は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、pは1以上450以下、cは1以上250以下、dは0以上100以下である。)

20

式 (3)



(式(3)で表される変性シロキサン化合物は、重量平均分子量が8,000以上50,000未満、かつHLBが1以上7未満であり、式(3)中、R₅はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R₆は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、qは1以上100以下、rは1以上100以下、eは1以上100以下、fは0以上100以下である。)

30

【請求項2】

色材を含有しない請求項1に記載の液体組成物。

【請求項3】

前記式(1)で表される変性シロキサン化合物のHLBが、5以上11以下である請求項1又は2に記載の液体組成物。

【請求項4】

前記樹脂Aを構成するモノマーが、スチレン、n-ブチルアクリレート、及びベンジルメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを含む請求項1乃至3のいずれか1項に記載の液体組成物。

40

【請求項5】

前記樹脂Bを構成するモノマーが、スチレン、及び -メチルスチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種のモノマーを含む請求項1乃至4のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項6】

前記樹脂の液体組成物中における含有量(質量%)が、液体組成物全質量を基準として、2.5質量%以上4.0質量%以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項7】

前記変性シロキサン化合物の含有量(質量%)が、液体組成物全質量を基準として、0

50

．5質量%以上3．0質量%未満である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項8】

前記液体組成物が、さらに水を含有し、前記水の液体組成物中における含有量(質量%)が液体組成物全質量を基準として、50．0質量%以上95．0質量%以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項9】

顔料インクを記録媒体に付与する工程、及び、液体組成物を記録媒体に付与する工程、を有する画像形成方法であって、

前記液体組成物として、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の液体組成物を用いることを特徴とする画像形成方法。

10

【請求項10】

顔料インクを記録媒体に付与する工程の後に、液体組成物を記録媒体に付与する工程を行う請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】

前記顔料インクとして、顔料、及び、酸価が90mg KOH/g以上200mg KOH/g以下の樹脂を含有するインクを用いる請求項9又は10に記載の画像形成方法。

【請求項12】

前記顔料インクと前記液体組成物とをインクジェット方法で記録媒体に付与する請求項9乃至11のいずれか1項に記載の画像形成方法。

20

【請求項13】

液体組成物を収容する液体組成物収容部を備えてなるカートリッジであって、

前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の液体組成物であることを特徴とするカートリッジ。

【請求項14】

液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなる記録ユニットであって、

前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の液体組成物であることを特徴とする記録ユニット。

30

【請求項15】

液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなるインクジェット記録装置であって、

前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の液体組成物であることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色材として顔料を用いた顔料インクと共に用いる液体組成物、並びに前記液体組成物を用いたインクジェット記録方法に適用可能な画像形成方法、カートリッジ、記録ユニット、及びインクジェット記録装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録用のインクでは、色材として顔料を含有する顔料インクで形成した画像は、色材として染料を含有する染料インクで形成した画像と比較して、耐光性や耐オゾン性などの堅牢性に優れる。一方で、顔料インクで形成した画像は、染料インクで形成した画像と比較して、指などで画像を擦ると色材が削れ落ちる、すなわち耐擦過性が劣るという課題がある。

【0003】

前記課題に対して、画像に表面コートを行うことで、記録物を保護する方法に関する提案が数多くなされている。例えば、画像に保護層転写シートを熱転写することで、画像を

50

保護することに関する提案がある（特許文献1参照）。また、画像を加熱及び加圧を同時に行うことで、画像を保護することに関する提案がある（特許文献2参照）。さらに、顔料インクで形成した画像に、皮膜を形成する化合物を含有する液体を付与することで、画像を保護することに関する提案がある（特許文献3及び4参照）。

【0004】

【特許文献1】特開2000-153677号公報

【特許文献2】特開2003-170650号公報

【特許文献3】特開2004-99766号公報

【特許文献4】特開2005-81754号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、ポスター、パネル、サイン、ポップ広告などの屋外に展示する画像に求められる耐擦過性の程度は高く、従来からある技術のように、指などで擦った際に色材が削れ落ちない、といった程度では不十分である。

【0006】

例えば、ポスターや広告を印刷する際には、A0サイズやA1サイズなどのかなり大きな記録媒体を用いることが多く、画像を形成した記録媒体を持ち運ぶ際には、丸めて筒状にすることが一般的であるため、下記のような問題を生じることがある。記録媒体を丸める際に、記録媒体の角などの鋭利な部分で画像を擦るような場合がある。このとき、画像の耐擦過性を高いレベルで満足するとされている従来の顔料インクを用いた場合であっても、形成した画像に傷が付く、色材が削れ落ちるといった問題が、かなりの頻度で発生する。また、これと同様の課題は、他の状況においても発生する。例えば、顔料インクで形成した画像をポスターとして屋外に貼る際に、画像が爪などの鋭利なもので強く引っ掻かれるような場合である。このときも、上記と同様に、色材が削れ落ちるといった問題がかなりの頻度で発生する。

【0007】

上記のような課題に対して、特許文献1に記載されている方法を用いた場合は、保護層の強度を高めることや、膜厚を大きくするなどの工夫をすれば本発明の目的を達成できるかもしれない。しかし、特許文献1及び2に記載されている方法の場合、熱転写を行う装置や熱ローラーが必要になるなど、装置が複雑化するため、あまり好ましくない。そこで、近年では、爪などの鋭利なものが画像に触れたとしても、画像の色材が削れ落ちることがない程度の、従来に比べて高い耐擦過性を有する画像を得ることができる水性インクの開発が求められている。

【0008】

インクジェット用の顔料インクを用いて画像を形成した場合に、前記画像の耐擦過性を向上させることに関する提案は、上記4つの特許文献の他にも数多くの提案がある。しかし、本発明者らの検討によれば、いずれの技術を用いても、指で記録媒体に触れて傷がつかない程度の耐擦過性を得るのが精一杯である。

【0009】

例えば、特許文献3及び4では、トップコート液や無色のインクに水溶性樹脂を含有させている。しかし、本発明者らの検討の結果、画像の耐擦過性の向上に効果がある樹脂の含有量をどんなに増加させても、記録媒体と樹脂と顔料との結着力は、樹脂の特性にのみ依存するため、画像の耐擦過性はある程度までしか向上しないことがわかった。つまり、樹脂の特性のみで画像の耐擦過性を向上させている特許文献3及び4に記載の発明においても、従来の耐擦過性の範疇を超えるものではなく、本発明が目的とする耐擦過性のレベルには到底達していない。すなわち、これらの技術は、本発明が目的とする「記録媒体の非記録部に傷が付く程の強い圧力を加えて爪などの鋭利なもので引っ掻いた場合でも、色材がほとんど削れ落ちることがない」という高いレベルの耐擦過性には到底達していない。特に、インク中の顔料固形分の含有量が、インク全質量を基準として1.2質量%以下

10

20

30

40

50

である場合、フィラー剤として機能する固形分の含有量が少ないため、樹脂のみで本発明が目的とする高い耐擦過性を有する画像を得ることは困難である。

【0010】

上記のことは、特許文献3及び4における実施例の評価方法からも明らかである。すなわち、特許文献3においては、画像上に普通紙を置き、特定の錘を載せて擦っている。また、特許文献4においては、画像を消しゴムで擦っている。つまり、これらの評価方法は、記録物に摩擦を与えた際の劣化の程度を評価するものであり、本発明が目的とする耐擦過性の水準と比較するとかなり緩やかな評価基準であると言える。

【0011】

さらに、特許文献3に記載の発明においては、画像を保護するためのトップコート液の付与量は、インクの付与量に対して2倍以上であり、定着までにかかなりの時間が必要となる。このことは、特許文献3の実施例の耐擦過性の評価試験を24時間後に行っていることから明らかである。また、インク受容層を有する記録媒体に画像を形成する場合、インク受容層が液体を保持する能力を上回る付与量で液体を付与すると、記録媒体が液体を吸収できないという問題が発生する。つまり、特許文献3に記載の発明のように、画像を形成するのに必要なインクの付与量をはるかに超えたトップコート液の付与量とすることは、現実的でないと言える。

【0012】

したがって、本発明の目的は、インクジェット記録にも適用可能とするため、耐固着性などの吐出特性や保存安定性などの信頼性を満足すると同時に、顔料インクで形成した画像の耐擦過性を従来にない高いレベルに向上できる液体組成物を提供することにある。具体的には、記録媒体の非記録部に傷が付く程の強い圧力を加えて爪で引っ掻く場合でも、色材がほとんど削れ落ちることがないレベルの高い耐擦過性を有する画像を得ることができる液体組成物を提供することにある。また、本発明の別の目的は、このような高いレベルの耐擦過性を有する画像が得られる、インクジェット記録方法に適用可能な画像形成方法、カートリッジ、記録ユニット、及びインクジェット記録装置を提供することにある。

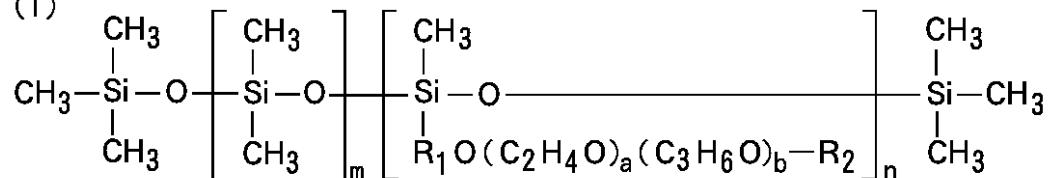
【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。すなわち、本発明にかかる液体組成物は、少なくとも、変性シロキサン化合物、及び樹脂を含有する液体組成物であって、

前記変性シロキサン化合物が、下記式(1)で表される変性シロキサン化合物、下記式(2)で表される変性シロキサン化合物、及び下記式(3)で表される変性シロキサン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、前記樹脂が、酸価が90mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h)が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である樹脂A、及び、酸価が150mg KOH/gを超えて200mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h)が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である樹脂B、の少なくとも1種の樹脂であり、前記樹脂が、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方のモノマーと、スチレン、 α -メチルスチレン、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、及び n -ヘキシルアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーと、を少なくとも用いて共重合された樹脂であることを特徴とする。

式(1)



(式(1)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上30,000以下)

10

20

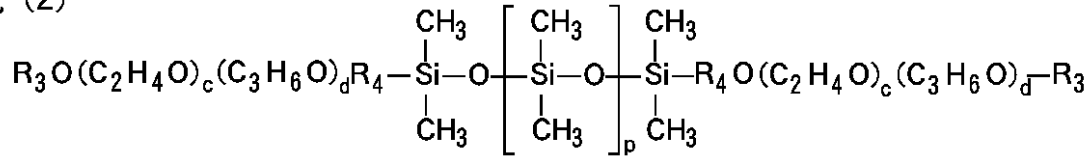
30

40

50

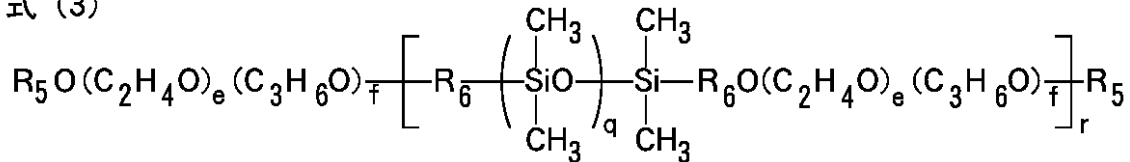
00以下であり、式(1)中、 R_1 は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、 R_2 は水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、 m は1以上250以下、 n は1以上100以下、 a は1以上100以下、 b は0以上100以下である。))

式(2)



(式(2)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上50,000未満であり、式(2)中、 R_3 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、 R_4 は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、 p は1以上450以下、 c は1以上250以下、 d は0以上100以下である。))

式(3)



(式(3)で表される変性シロキサン化合物は、重量平均分子量が8,000以上50,000未満、かつHLBが1以上7未満であり、式(3)中、 R_5 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、 R_6 は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、 q は1以上100以下、 r は1以上100以下、 e は1以上100以下、 f は0以上100以下である。))

【0014】

また、本発明の別の実施態様にかかる画像形成方法は、顔料インクを記録媒体に付与する工程、及び、液体組成物を記録媒体に付与する工程、を有する画像形成方法であって、前記液体組成物として、上記の液体組成物を用いることを特徴とする。特に好ましい形態は、前記顔料インクと前記液体組成物とをインクジェット方法で記録媒体に付与する画像形成方法が挙げられる。

【0015】

また、本発明の別の実施態様にかかるカートリッジは、液体組成物を収容する液体組成物収容部を備えてなるカートリッジであって、前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、上記の液体組成物であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の別の実施態様にかかる記録ユニットは、液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなる記録ユニットであって、前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、上記の液体組成物であることを特徴とする。

【0017】

また、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット記録装置は、液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなるインクジェット記録装置であって、前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、上記の液体組成物であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、顔料インクを用いて形成される画像の耐擦過性を、従来の技術が目的としていた耐擦過性をはるかに上回る、優れたものとすることができる。すなわち、本発明によれば、記録媒体の非記録部に傷が付く程の強い圧力を加えて爪で引っ掻いた場合でも、色材がほとんど削れ落ちることがないレベルの耐擦過性に優れた画像を与えることが

10

20

30

40

50

できる液体組成物が提供される。また、本発明によれば、上記で述べたような格段に高いレベルの耐擦過性を有する画像を安定して得ることができる、インクジェット記録方法に適用可能な画像形成方法、カートリッジ、記録ユニット、及びインクジェット記録装置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】

【0020】

以下に、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、詳細に説明する。本発明の最大のポイントは、後述する特定の樹脂に加えて特定の変性シロキサン化合物を含有してなる液体組成物と、顔料インクとを共に用いて画像を形成することで、前記インクを用いて形成した画像の表面を滑りやすくすることにある。画像の表面が滑りやすくなる結果、従来のインク及び液体組成物を用いて形成した画像と比較して、画像の耐擦過性を格段に向上させることが可能となる。すなわち、本発明は、従来の技術のように、樹脂の造膜性のみを利用して耐擦過性を向上させるといった思想とは異なり、画像と、かかる画像と接触する物質（例えば、爪）との摩擦力にも着目するという新しい発想に基づいてなされたものである。その結果、本発明によれば、記録媒体の非記録部に傷が付く程の強い圧力を加えて爪で引っ掻いた場合でも、色材が削れ落ちないだけでなく、傷跡もほとんど残らない画像を提供することも可能となる。

10

【0021】

本発明者らの検討の結果、本発明の目的を達成するための画像と前記画像と接触する物質（例えば、爪）との摩擦力、すなわち、画像表面の滑りやすさは、動摩擦係数を指標として表すことができることがわかった。動摩擦係数は、耐擦過性試験装置を用いて以下のように測定することができる。図1に、耐擦過性試験を説明するための模式図を示した。

20

【0022】

本試験においては、爪による引っ掻き傷と近い状態の傷を発生させる摩擦物2-3として、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）ボールを用いる。そして、表面性試験機（商品名：ヘイドン トライボギア TYPE14DR；新東科学製）を用いて下記のようにして、引っ掻き傷を発生させる。具体的には、図1に示したように、上方から荷重を付加したPMMAボールを画像面に垂直に接触させて、稼働ステージ2-1上のサンプル2-2を所定のスピードで移動させて引っ掻き傷を発生させる。

【0023】

摩擦物を固定するための金具の質量は天秤機構2-5により除去されている。そして、画像面の耐擦過性は、画像面に付与される垂直荷重（分銅2-4）で評価する。また、ステージを移動させた際の摩擦物に働く水平方向力は、固定金具と接続したロードセル2-6を通して計測可能である。移動時の水平方向力と垂直荷重力との比から、摩擦物に対する画像面の動摩擦係数を測定することができる。

30

【0024】

本発明者らは、上述したような方法で、種々の画像について耐擦過性試験を行い、詳細な検討を行った。その結果、コート層を有する記録媒体に画像を形成する場合、画像の動摩擦係数が0.40以下、さらには0.35未満、特には0.30以下であれば、本発明が目的とする高いレベルの耐擦過性を満足できる画像となることを見出した。なお、動摩擦係数の下限は0.00以上である。

40

【0025】

ここで、顔料インク（以下、単に「インク」と呼ぶことがある）で形成した画像の動摩擦係数を0.40以下とするために、後述する特定の樹脂と共に特定の変性シロキサン化合物を含有する液体組成物を用いるという本発明の構成に至った経緯を説明する。まず、本発明者らは、上記本発明の目的を達成するために、従来より塗膜表面のスリップ性を向上させる効果があるとされている変性シロキサン化合物の数種類を含有する液体組成物について検討を行った。しかし、上記特定の變性シロキサン化合物を含有する液体組成物を用いて形成した画像の動摩擦係数と、上記特定の變性シロキサン化合物を含有しない液体組成物を用いて形成した画像の動摩擦係数を比較したところ、動摩擦係数の値には違いが

50

ないことがわかった。すなわち、単に、本発明者らが検討したいずれの変性シロキサン化合物を含有する液体組成物を用いても、それだけでは、本発明が目的とする動摩擦係数には到底達せず、耐擦過性が十分に得られないことがわかった。このように、塗膜表面のスリップ性を向上させる効果があるとされる変性シロキサン化合物を含有する液体組成物を用いたにもかかわらず、形成した画像の動摩擦係数に変化が生じない理由は明確には定かではない。しかし、本発明者らは、この理由を、液体組成物中の変性シロキサン化合物が、同じく液体組成物中の水性媒体と共に記録媒体の内部へ浸透することで、記録媒体上に変性シロキサン化合物が存在しない状態になるためであると推測している。

【0026】

そこで、本発明者らは、液体組成物中の変性シロキサン化合物の大半を記録媒体上に残すための構成についての検討を行った。そして、先ず、本発明者らは、変性シロキサン化合物と樹脂とを併用し、変性シロキサン化合物の特性と、これと併用する樹脂の特性との相乗効果を利用することを考えた。そして、疎水性が高い変性シロキサン化合物の特性を利用し、画像を構成する顔料又は液体組成物中の樹脂に、この変性シロキサン化合物を吸着させて、樹脂と共に記録媒体上に存在させる構成が本発明の目的を達成するために最適であると考え、検討を進めた。

【0027】

先ず、本発明者らは、液体組成物中に含有させる樹脂について検討を行った。その結果、記録媒体上で定着し、ある程度強度が大きい膜を形成することができる樹脂として、以下の特性を有する樹脂A及び樹脂Bの少なくとも1種を含有させることが最適であるという結論に至った。すなわち、前記樹脂Aとは、酸価が90mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h)が、少なくとも $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の樹脂である。また、前記樹脂Bとは、酸価が150mg KOH/gを超えて200mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項が少なくとも $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の樹脂である。ここで、樹脂の水素結合項(h)とは、その樹脂を構成するモノマー固有の溶解度パラメーターより算出される値であるが、その詳細については後述する。

【0028】

なお、本発明の液体組成物の構成成分として用いることができる樹脂は、上記で述べた樹脂Aや樹脂Bに限られるものではない。すなわち、本発明で使用する特定の変性シロキサン化合物と共に液体組成物を構成し、該液体組成物を画像形成に用いた場合に、インクで形成した画像の耐擦過性を、本発明が目的とする高いレベルにすることができる樹脂であればよい。具体的には、液体組成物を記録媒体に付与した直後に固液分離を起こし、記録媒体上に定着する特性を有する樹脂であればよい。さらには、インク、及び、樹脂と後述する特定の変性シロキサン化合物とを共に含有してなる液体組成物を用いて形成した基準評価画像の動摩擦係数が0.40以下となるように構成できるものであればよい。すなわち、当該液体組成物を記録媒体に付与した後に記録媒体上に残り、ある程度の強度を有する膜を形成することができる樹脂であれば、本発明の液体組成物の構成成分として用いることが可能である。さらには、このような特性を有し、かつ、本発明の目的を達成するために必須となる、後述する画像の滑り性を向上させる特定の変性シロキサン化合物と吸着する特性を有する樹脂であれば、特に最適である。なお、本発明における「基準評価画像」とは、樹脂と特定の変性シロキサン化合物とを共に含有する液体組成物と顔料インクとを用いて、以下の条件で記録した画像のことである。すなわち、顔料インクで形成した画像を少なくとも含む領域に、液体組成物1滴あたりの吐出量：3ng乃至5ng、解像度：1,200dpi×1,200dpi、8パス双方向記録、記録デューティ：50%の条件で液体組成物を付与して形成した画像である。

【0029】

本発明者らは、検討の過程で、先に挙げた特性を有する樹脂A及び樹脂Bの少なくとも1種の樹脂と、先に検討した変性シロキサン化合物を含有する液体組成物とインクとを用

10

20

30

40

50

いて画像を形成し、得られた画像の耐擦過性を調べた。その結果、特定の変性シロキサン化合物を用いることで、上記特性の樹脂のみを含有する液体組成物を用いて形成した画像の耐擦過性をはるかに上回る耐擦過性を実現した画像を得ることができた。

【0030】

そこで、本発明者らは、先に挙げた特性を有する樹脂と、動摩擦係数の低下に効果があった特定の変性シロキサン化合物を含有する液体組成物と、インクとを用いて画像を形成し、得られた画像の動摩擦係数及び耐擦過性を調べた。その結果、画像の動摩擦係数は0.40以下となり、特定の変性シロキサン化合物と併用することで、上記特性を有する樹脂のみを含有する液体組成物とインクとを用いて形成した画像の耐擦過性をはるかに上回る耐擦過性を有する画像が得られることがわかった。

10

【0031】

以上の検討の結果から、先に説明した特性を有する樹脂A及び樹脂Bの少なくとも1種の樹脂と、特定の変性シロキサン化合物とを共に含有してなる液体組成物、という本発明の最適な構成に至った。より具体的には、下記の特性を有する樹脂A及び樹脂Bの少なくとも1種の樹脂を用いる。樹脂Aは、酸価が90mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の樹脂である。樹脂Bは、酸価が150mg KOH/gを超えて200mg KOH/g以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の樹脂である。かかる構成の液体組成物を用いることで、変性シロキサン化合物を記録媒体上に存在させることができ、その結果、変性シロキサン化合物が有する、塗膜表面のスリップ性を向上させる作用が十分に発揮され、優れた画像の耐擦過性を達成できるのである。なお、樹脂A及び樹脂Bについて、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項の下限を $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上とする理由については後述する。

20

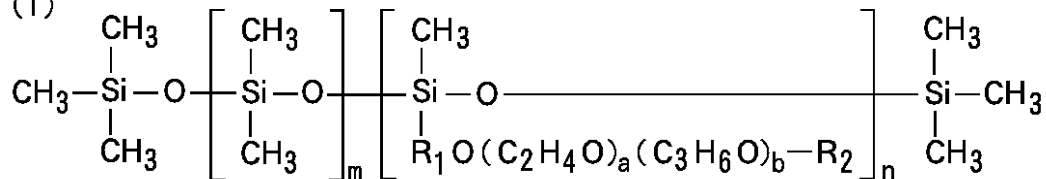
【0032】

また、本発明者らは、様々な変性シロキサン化合物について検討を行った結果、本発明が目的とする耐擦過性を実現するためには、以下に挙げる変性シロキサン化合物を用いることを要することを見出した。具体的には、下記式(1)で表される変性シロキサン化合物、下記式(2)で表される変性シロキサン化合物、及び下記式(3)で表される変性シロキサン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が最適であることを見出した。これらの変性シロキサン化合物は、樹脂と共に液体組成物の成分とされ、該液体組成物と顔料インクとを併用した、例えば、コート層を有する記録媒体への画像形成に用いられた場合に、その基準評価画像の動摩擦係数を0.40以下とできるものである。なお、基準評価画像の動摩擦係数とは、先に説明した試験方法によって求められる値のことである。

30

【0033】

式(1)

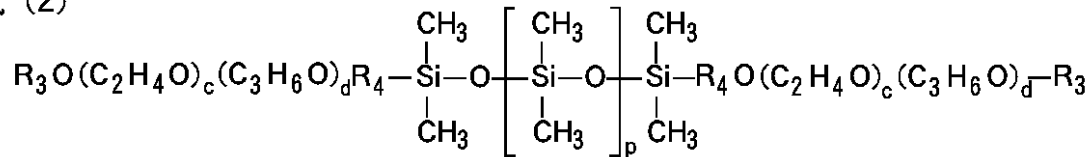


40

(式(1)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上30,000以下である。式(1)中、 R_1 は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、 R_2 は水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、 m は1以上250以下、 n は1以上100以下、 a は1以上100以下、 b は0以上100以下である。)

【0034】

式 (2)

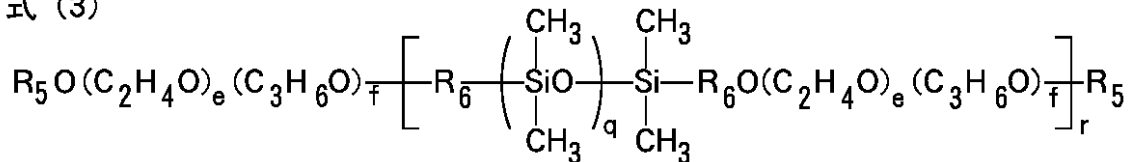


(式(2)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上50,000未満である。式(2)中、R₃はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R₄は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、pは1以上450以下、cは1以上250以下、dは0以上100以下である。)

10

【0035】

式 (3)



(式(3)で表される変性シロキサン化合物は、重量平均分子量が8,000以上50,000未満、かつHLBが1以上7未満である。式(3)中、R₅はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R₆は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、qは1以上100以下、rは1以上100以下、eは1以上100以下、fは0以上100以下である。)

20

【0036】

上記のことは、たとえ、塗膜表面のスリップ性(滑り性)を向上させる効果を有する変性シロキサン化合物であったとしても、必ずしも本発明の最適な効果が得られない場合があることを意味している。すなわち、例えば、重量平均分子量の値が上記範囲外の変性シロキサン化合物を含有する液体組成物をインクと併用して画像を形成した場合には、変性シロキサン化合物が本来有する特性が十分に得られない場合もある。この理由は明確には定かではないが、本発明者らは、以下のように推測している。本発明の目的が達成されるメカニズムとして、樹脂と変性シロキサン化合物とが吸着することが考えられることは先にも述べた。しかし、例えば、上記式(1)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量が30,000を超える場合、立体障害などの影響から、樹脂と変性シロキサン化合物との吸着が起きにくくなる場合があると考えられる。また、上記式(2)や上記式(3)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量が50,000以上である場合も立体障害などの影響から、樹脂と変性シロキサン化合物との吸着が起きにくくなる場合があると考えられる。その結果、このような変性シロキサン化合物は記録媒体の内部に浸透してしまい、画像の動摩擦係数を下げることができない場合があるためと推測している。一方、上記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量が8,000未満であると、画像の表面に配向する変性シロキサン化合物が少なくなるため、画像の動摩擦係数を下げられない場合があるためと推測している。又は、前記重量平均分子量が8,000未満である場合、変性シロキサン化合物そのものが記録媒体の内部に浸透するため、画像の動摩擦係数を下げられない場合があるためと推測している。

30

40

【0037】

本発明で使用する樹脂を規定する「樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h)」について説明する。まず、溶解度パラメーターについて説明する。溶解度パラメーターは、化合物中の官能基の種類によって影響を受ける。そして、溶解度パラメーターは複数の化合物の溶解性、すなわち、それらの化合物同士の親和性の強さを判断する因子の一つとなるものであり、複数の化合物それぞれの溶解度パラメーターが近いと、これらの化合物同士の溶解性が高くなる傾向がある。溶解度パラ

50

メーターは、電子分布の一次的な偏りに起因する分散力項（ δd ）、双極子モーメントより発生する引斥力に起因する極性項（ δp ）、活性水素や孤立電子対により発生する水素結合に起因する水素結合項（ δh ）にわけられる。本発明においては、溶解度パラメーターを樹脂に適用するが、樹脂の水素結合項（ δh ）の値が大きい程、樹脂と水との親和性は大きくなる。樹脂の水素結合項（ δh ）は、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターから算出することができる。その場合、Krevelenの提案した、有機分子を原子団として取り扱った原子団総和法を利用して求めることができる。（Krevelen、Properties of Polymer 2nd Edition、New York、154(1976)参照。）この方法は、以下のよう
 10
 なものである。まず、有機分子の各原子団の、モルあたりの分散力パラメーター $F d i$ 、モルあたりの極性力パラメーター $F p i$ 、モルあたりの水素結合力パラメーター $F h i$ から、溶解度パラメーターの分散力項（ δd ）、極性項（ δp ）、水素結合項（ δh ）を求め
 る。そして、これらの値を用いることで、下記式のようにして溶解度パラメーター（ δ ）を
 求めることができる。本発明では、後述するように、上記の考え方を利用し、樹脂を
 構成する各モノマーにおける固有の溶解度パラメーターを用いて樹脂の水素結合項（ δh ）
 を算出した。

$$\delta d = (\sum F d i) / V$$

$$\delta p = (\sum F p i) / V$$

$$\delta h = (\sum F h i) / V$$

$$\delta = (\delta d^2 + \delta p^2 + \delta h^2)^{1/2}$$

（ V は求める原子団のモル体積の和である。）

【0038】

本発明者らは、液体組成物中に含有させる樹脂について、溶解度パラメーター（ δ ）に
 寄与する水素結合項（ δh ）を考慮することで、その樹脂が水性媒体と共に記録媒体の内
 部に浸透するか、又は記録媒体上に残って定着するか、を判断できるという知見を得た。
 溶解度パラメーター（ δ ）に寄与する水素結合項（ δh ）と記録媒体の内部への浸透の度
 合いの関係は明確には定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。すなわ
 30
 ち、水素結合項（ δh ）は水素結合に由来するものであり、樹脂の水素結合項が大きくな
 れば、樹脂と水との親和性が高くなる傾向がある。本発明の液体組成物のように、水性媒
 体を主として含有する液体組成物は、樹脂の水素結合項が大きくなるのにしたが、樹脂
 が水和し、樹脂同士の凝集性は低下する傾向にある。これに伴い、樹脂は記録媒体上で凝
 集することなく、記録媒体の内部に浸透しやすくなり、記録媒体上に残る樹脂の割合が低
 下する傾向があると推測している。

【0039】

本発明者らの検討によれば、樹脂の酸価によりその好適な範囲は異なるが、後述の、樹
 脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項の値を有す
 る樹脂A及び/又は樹脂Bを液体組成物の構成成分として用いることが好ましい。すなわ
 40
 ち、酸価が90mg KOH/g以上150mg KOH/g以下である樹脂（樹脂A）と、
 酸価が150mg KOH/gを超えて200mg KOH/g以下である樹脂（樹脂B）と
 では、前記水素結合項の好適な範囲が以下のように異なる。前記の範囲の酸価を有する樹
 脂Aの場合、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結
 合項（ δh ）の値が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である
 ことが好ましい。また、前記の範囲の酸価を有する樹脂Bの場合、樹脂を構成するモノマ
 ーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項（ δh ）の値が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$
 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下であることが好ましい。この結果、上記本
 発明の効果を達成し得る樹脂を的確に選択することが可能となる。

【0040】

[液体組成物]

10

20

30

40

50

以下、本発明の液体組成物を構成する各成分について説明する。なお、本発明の液体組成物は、実質的に無色又は淡色であることが好ましい。ここで、「実質的に無色又は淡色であること」とは、インクで形成した画像を含む領域に液体組成物を付与した場合に、画像濃度が実質的に低下しないことを意味する。より具体的には、液体組成物が、400nm乃至700nmの可視領域に極大吸収波長を有さないことが好ましく、かかる条件を満たす液体組成物が多少濁ったような状態であってもよい。また、液体組成物を付与した画像の画像濃度と、付与していない画像の画像濃度の差が、0.3以下、さらには0.1以下となるようにすることが好ましい。本発明の液体組成物がこのような特性を有することは、例えば、液体組成物が色材を含有しないことで達成することができる。

【0041】

<変性シロキサン化合物>

本発明の液体組成物に用いる変性シロキサン化合物は、下記式(1)で表される変性シロキサン化合物、下記式(2)で表される変性シロキサン化合物、及び下記式(3)で表される変性シロキサン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

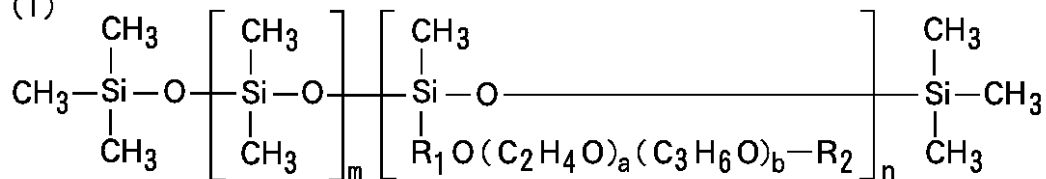
【0042】

なお、下記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表される変性シロキサン化合物中において、(C₂H₄O)はエチレンオキサイドユニット、(C₃H₆O)はプロピレンオキサイドユニットをそれぞれ示す。各変性シロキサン化合物中においては、エチレンオキサイドユニットとプロピレンオキサイドユニットとがその構造中に存在する状態は、ランダムな形態やブロックの形態など、どのような状態で存在していてもよい。しかし、本発明において、これらは、ランダムな形態又はブロックの形態で存在していることが好ましい。ここで、各ユニットがランダムな状態で存在することとは、エチレンオキサイドユニットとプロピレンオキサイドユニットとが不規則に配列していることを意味している。また、各ユニットがブロックの状態で存在することとは、各ブロックがそれぞれいくつかの上記ユニットを単位として構成され、このように構成されたブロックが規則的に配列していることを意味している。

【0043】

[式(1)の化合物]

式(1)



(式(1)で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は8,000以上30,000以下である。式(1)中、R₁は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、R₂は水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、mは1以上250以下、nは1以上100以下、aは1以上100以下、bは0以上100以下である。)

【0044】

R₁は炭素数1以上10以下のアルキレン基であることが好ましく、さらには、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基などが特に好ましい。R₂は炭素数1以上10以下のアルキル基であることが好ましく、さらには、エチル基、又はプロピル基が好ましい。mは1以上250以下、さらには1以上100以下、特に1以上50以下であることが好ましい。nは1以上100以下、さらには1以上50以下であることが好ましい。aは1以上100以下、さらには1以上50以下であることが好ましい。bは0以上100以下、さらには1以上50以下であることが好ましい。

本発明で使用する上記式(1)で表される化合物は、下記式で表されるような2種の化合物の付加反応で得られる。すなわち、n個のSiに結合したn個の水素原子を有するポリシロキサンと、末端に1のアルケン基と、エチレンオキサイドユニット及び/又はプロピレンオキサイドユニットとをもつ構造の化合物との付加反応で得られる。具体的には、

10

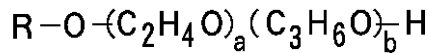
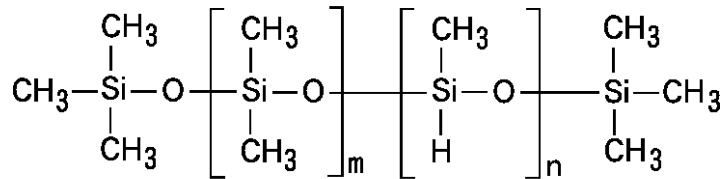
20

30

40

50

ポリシロキサンの水素原子に、アルケン基が付加することで得られる。これらの式中の m は 1 以上 250 以下、 n は 1 以上 100 以下、 a は 1 以上 100 以下、 b は 0 以上 100 以下である。R は、炭素数 1 以上 20 以下のアルケン基である。

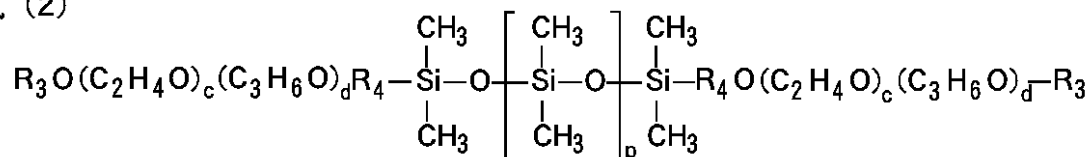


10

【 0 0 4 5 】

[式 (2) の化合物]

式 (2)



20

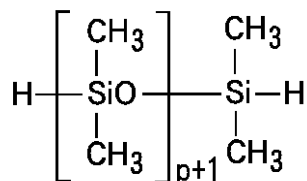
(式 (2) で表される変性シロキサン化合物の重量平均分子量は 8,000 以上 50,000 未満である。式 (2) 中、 R_3 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、 R_4 は炭素数 1 以上 20 以下のアルキレン基であり、 p は 1 以上 450 以下、 c は 1 以上 250 以下、 d は 0 以上 100 以下である。)

【 0 0 4 6 】

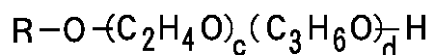
R_3 は水素原子又は炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基であることが好ましく、さらには、水素原子、エチル基、又はプロピル基が好ましい。また、 R_4 は、炭素数 1 以上 10 以下のアルキレン基であることが好ましく、さらには、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基などが特に好ましい。 p は 1 以上 450 以下、さらには 1 以上 100 以下、特に 1 以上 50 以下であることが好ましい。

30

本発明で使用する上記式 (2) で表される化合物は、下記式で表されるような 2 種の化合物の付加反応で得られる。すなわち、両末端の Si に水素原子を有するポリシロキサンと、末端に 1 のアルケン基と、エチレンオキサイドユニット及び / 又はプロピレンオキサイドユニットをもつ構造の化合物との付加反応で得られる。具体的には、ポリシロキサンの水素原子に、アルケン基が付加することで得られる。これらの式中の p は 1 以上 450 以下、 c は 1 以上 250 以下、 d は 0 以上 100 以下である。R は、炭素数 1 以上 20 以下のアルケン基である。



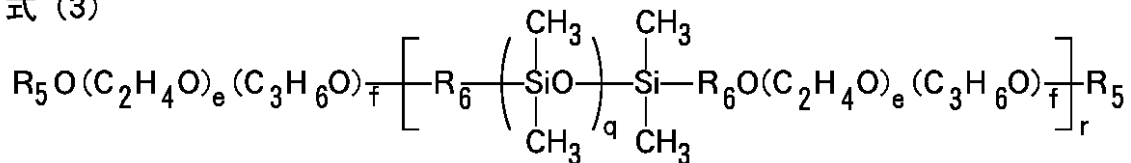
40



【 0 0 4 7 】

[式 (3) の化合物]

式 (3)



(式(3)で表される変性シロキサン化合物は、重量平均分子量が8,000以上50,000未満、かつHLBが1以上7未満である。式(3)中、R₅はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1以上20以下のアルキル基であり、R₆は炭素数1以上20以下のアルキレン基であり、qは1以上100以下、rは1以上100以下、eは1以上100以下、fは0以上100以下である。)

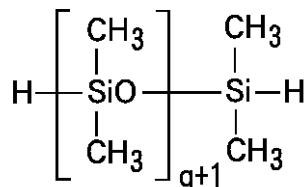
10

【0048】

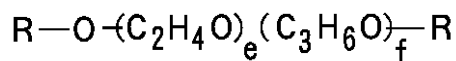
R₅は水素原子又は炭素数1以上10以下のアルキル基であることが好ましく、さらには、水素原子、エチル基、又はプロピル基が好ましい。また、R₆は、炭素数1以上10以下のアルキレン基であることが好ましく、さらには、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基などが特に好ましい。eは1以上100以下、さらには1以上50以下であることが好ましい。fは1以上100以下、さらには1以上50以下であることが好ましい。

本発明で使用する上記式(3)で表される化合物は、下記式で表されるような2種の化合物の付加反応で得られる。すなわち、両末端のSiに水素原子を有するポリシロキサンと、両末端のアルケン基と、エチレンオキサイドユニット及び/又はプロピレンオキサイドユニットとをもつ構造の化合物との付加反応で得られる。具体的には、ポリシロキサンの水素原子に、アルケン基が付加することで得られる。これらの式中のqは1以上100以下、rは1以上100以下、eは1以上100以下、fは0以上100以下である。Rは、炭素数1以上20以下のアルケン基である。

20



30



【0049】

なお、本発明が目的とする高いレベルの耐擦過性を有する画像が得られれば、上記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表される変性シロキサン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の変性シロキサン化合物は、いずれのものも用いることができる。しかし、本発明者らの詳細な検討の結果、特に、以下の重量平均分子量を有する変性シロキサン化合物を用いることが特に好ましい。具体的には、上記式(1)で表される変性シロキサン化合物の場合、その重量平均分子量(MW)が8,000以上30,000以下、さらには8,500以上30,000以下であることが特に好ましい。上記式(2)又は上記式(3)で表される変性シロキサン化合物の場合、これらの重量平均分子量(MW)が8,000以上50,000未満、さらには8,500以上30,000以下であることが特に好ましい。なお、前記重量平均分子量(MW)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される分子量分布における、ポリスチレン換算の重量平均分子量である。なお、本発明で使用する変性シロキサン化合物は、それぞれ前記したようにして得られるが、原料として使用するポリシロキサンやアルケン基を有する化合物は、種々の分子量をもつものの混合物であるため、その分子量は、平均分子量として求められる。

40

50

【 0 0 5 0 】

本発明者らの検討の結果、上記式(1)で表される変性シロキサン化合物の中でも、特定のHLB(グリフィン法により算出された値)を有する変性シロキサン化合物を用いることが好ましいことがわかった。すなわち、上記式(1)で表される変性シロキサン化合物は、そのHLBが1以上11以下、さらには5以上11以下であることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

本発明の液体組成物に上記式(1)で表される変性シロキサン化合物を用いる場合、その重量平均分子量、さらにはHLBを上記範囲とすることで、液体組成物が記録媒体に付与された場合に、記録媒体の内部に浸透する前記変性シロキサン化合物がより減少する。この結果、上記式(1)で表される変性シロキサン化合物が記録媒体上に残りやすくなる。そのため、液体組成物中の変性シロキサン化合物の含有量が少ない場合であっても、画像の動摩擦係数を効果的に下げることができる。前記条件を満たし、本発明において特に好ましく用いることができる上記式(1)で表される変性シロキサン化合物としては、下記のもの挙げられる。例えば、FZ-2104、FZ-2130、FZ-2191(以上、東レ・ダウコーニング製)、KF-615A(信越化学製)、TSF4452(GE東芝シリコン製)などが挙げられる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

10

【 0 0 5 2 】

本発明の液体組成物に上記式(2)で表される変性シロキサン化合物を用いる場合、その重量平均分子量を上記範囲とすることで、液体組成物が記録媒体に付与された場合に、記録媒体の内部に浸透する前記変性シロキサン化合物がより減少する。この結果、上記式(2)で表される変性シロキサン化合物が記録媒体上に残りやすくなる。そのため、液体組成物中の上記式(2)で表される変性シロキサン化合物の含有量が少ない場合であっても、画像の動摩擦係数を効果的に下げることができる。前記条件を満たし、本発明において特に好ましく用いることができる上記式(2)で表される変性シロキサン化合物としては、例えば、BYK333(ビッケミー製)などが挙げられる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

20

【 0 0 5 3 】

本発明者らの検討の結果、上記式(3)で表される変性シロキサン化合物の中でも、特定のHLB(グリフィン法により算出された値)を有する変性シロキサン化合物を用いることが好ましいことがわかった。すなわち、本発明では、上記式(3)で表される変性シロキサン化合物として、そのHLBが1以上7未満であるものを使用する。

30

【 0 0 5 4 】

本発明の液体組成物に上記式(3)で表される変性シロキサン化合物を用いる場合、その重量平均分子量、さらにはHLBを上記範囲とすることで、液体組成物が記録媒体に付与された場合に、記録媒体の内部に浸透する前記変性シロキサン化合物がより減少する。この結果、上記式(3)で表される変性シロキサン化合物が記録媒体上に残りやすくなる。そのため、液体組成物中の上記式(3)で表される変性シロキサン化合物の含有量が少ない場合であっても、画像の動摩擦係数を効果的に下げることができる。前記条件を満たし、本発明において特に好ましく用いることができる上記式(3)で表される変性シロキサン化合物としては、下記のもの挙げられる。例えば、FZ-2203、FZ-2207、FZ-2222、FZ-2231(以上、東レ・ダウコーニング製)などが挙げられる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

40

【 0 0 5 5 】

上記で述べたように、変性シロキサン化合物の重量平均分子量(MW)は、テトラヒドロフラン(THF)を移動相としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。本発明で使用した測定方法は、以下の通りである。なお、本発明における、フィルター、カラム、標準ポリスチレン試料及びその分子量などの測定条件は、下記に限られるものではない。

【 0 0 5 6 】

まず、測定対象の試料をテトラヒドロフラン(THF)に入れて数時間静置して溶解し

50

、溶液を調製する。その後、ポアサイズ $0.45\ \mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター（例えば、商品名：TITAN2 Syringe Filter、PTFE、 $0.45\ \mu\text{m}$ ；SUN-SRI製）で前記溶液をろ過して試料溶液とする。なお、試料溶液中の試料の濃度は、変性シロキサン化合物の含有量が 0.1 質量%乃至 0.5 質量%になるように調整する。

【0057】

GPCには、RI検出器（Refractive Index Detector）を用いる。また、 10^3 乃至 2×10^6 の分子量の範囲を正確に測定するために、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせることが好ましい。例えば、Shodex KF-806M（昭和電工製）を4本組み合わせることも用いることができる。40.0のヒートチャンパー中で安定化したカラムに移動相としてTHFを流速 $1\ \text{mL}/\text{min}$ で流し、上記の試料溶液を約 $0.1\ \text{mL}$ 注入する。

10

【0058】

試料の重量平均分子量は、標準ポリスチレン試料で作成した分子量検量線を用いて決定する。標準ポリスチレン試料は、分子量が 10^2 乃至 10^7 程度のもの（例えば、Polymer Laboratories製）を用い、また、少なくとも10種程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適切である。

【0059】

液体組成物中の変性シロキサン化合物の含有量（質量%）は、液体組成物全質量を基準として、 0.2 質量%以上 5.0 質量%以下、さらには 0.5 質量%以上 3.0 質量%未満であることが好ましい。中でも、上記式（2）で表される変性シロキサン化合物を用いる場合、インク中の前記変性シロキサン化合物の含有量（質量%）は、 1.0 質量%以上 3.0 質量%未満であることが特に好ましい。変性シロキサン化合物の含有量が 0.5 質量%以上であると、変性シロキサン化合物を記録媒体上に十分残すことができ、画像の耐擦過性が特に優れたものとなる。一方、変性シロキサン化合物の含有量が 3.0 質量%未満であると、例えばコゲーションなどの影響による吐出不良がほとんど発生することがないため、特に好ましい。

20

【0060】

<樹脂>

本発明の液体組成物に用いる樹脂は、先に述べたように、液体組成物を記録媒体に付与した後に記録媒体上に残り、ある程度の強度を有する膜を形成することができる樹脂であれば、いずれのものも用いることができる。しかし、本発明者らの検討の結果、インクジェット用とした場合に特に問題となる樹脂に起因する吐出口の濡れ現象を抑制するためには、以下のような特性を有する樹脂A及び樹脂Bの少なくとも1種の樹脂を用いることが最適であることがわかった。

30

【0061】

なお、本発明で規定する「樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項（ h ）」は、具体的には、下記のようにして求めた値である。先ず、対象とする樹脂を構成する各モノマーについて、モノマー固有の溶解度パラメーターより、樹脂を構成する各モノマーの水素結合項（ h ）を算出する。次に、上記で得られた樹脂を構成する各モノマーの水素結合項（ h ）に、樹脂を構成する各モノマーの組成（質量）比（合計を1とした組成比）をかけた値をそれぞれ求め、得られた値を足し合わせることで樹脂の水素結合項（ h ）を求める。

40

【0062】

本発明の液体組成物を構成する樹脂は、その酸価が $90\ \text{mg KOH}/\text{g}$ を下回ると、樹脂をアルカリで溶解できない場合や、液体組成物を長期間保存する際に、樹脂が析出する場合がある。さらに、酸価が $90\ \text{mg KOH}/\text{g}$ を下回る場合に、本発明が目的とする耐擦過性を得るのに十分な含有量の樹脂を液体組成物に含有させ、かかる液体組成物をサーマルタイプのインクジェット方法で吐出すると、安定な吐出性を維持するのが困難となる場合がある。このため、樹脂の酸価は $90\ \text{mg KOH}/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。一

50

方、樹脂の酸価が 150 mg KOH/g を超える場合、樹脂が液体組成物中の水性媒体と共に記録媒体の内部に浸透しやすくなり、本発明が目的とする高いレベルの耐擦過性が得られない場合がある。したがって、樹脂の酸価が 150 mg KOH/g を超える場合は、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) を $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下とすることが好ましい。しかし、樹脂の酸価が 200 mg KOH/g を上回ると、樹脂の水素結合項 (h) をどのように規定しても、本発明が目的とする高いレベルの耐擦過性を得るのに十分な量の樹脂を記録媒体上へ残すことができない場合がある。このため、樹脂の酸価は 200 mg KOH/g 以下とすることが好ましい。

【0063】

さらに、本発明の液体組成物を構成する樹脂Aや樹脂Bは、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ を下回ると、樹脂に起因する吐出口の濡れ現象が顕著となる場合がある。この結果、液滴の飛行曲がりりが起こるなど、吐出性が低下する場合がある。このため、樹脂A及び樹脂Bを構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) は $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上とすることが好ましい。一方、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項が $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ を上回ると、樹脂の酸価をどのように規定しても、樹脂が液体組成物中の水性媒体と共に記録媒体の内部に浸透しやすくなる場合がある。このため、本発明が目的とする耐擦過性が得られない場合がある。

【0064】

これらのことをまとめると、本発明の液体組成物を構成する最適な樹脂としては、以下に挙げる範囲内の、酸価及び水素結合項 (h) を組み合わせた特性を有する樹脂A及び樹脂Bの少なくとも1種の樹脂を用いる。樹脂Aは、酸価が 90 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下のものである。そして、樹脂Aは、これに加えて、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が、 $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の範囲内であるという特性を有するものである。さらに好適な樹脂Aとしては、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.2 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下のものが挙げられる。特に、樹脂Aは、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が、 $1.2 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.8 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下のものであることが好ましい。これに対し、樹脂Bは、酸価が 150 mg KOH/g を超えて 200 mg KOH/g 以下のものである。そして、樹脂Bは、これに加えて、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の範囲内であるという特性を有するものである。さらに好適な樹脂Bとしては、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が $1.2 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下のものが挙げられる。

【0065】

本発明の液体組成物に用いる樹脂を構成するモノマーは、樹脂の酸価及び樹脂の水素結合項 (h) の値が、上述のような特性を有する樹脂とすることができるものであれば、いずれのものも用いることができる。具体的には、樹脂を構成するモノマーとしては、以下に挙げるモノマーなどを適宜に用いることができる。

【0066】

スチレン、 α -メチルスチレンなど。エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなど。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、フマル酸などのカルボキシル基を有するモノマーなど。スチレンスルホン酸、スルホン酸-2-プロピルアクリルアミド、アクリル酸-2-スルホン酸エチル、メタクリル酸-2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸な

10

20

30

40

50

どのスルホン酸基を有するモノマーなど。メタクリル酸 - 2 - ホスホン酸エチル、アクリル酸 - 2 - ホスホン酸エチルなどのホスホン酸基を有するモノマーなど。

【 0 0 6 7 】

本発明においては、前記樹脂 A を用いる場合、上記で挙げたモノマーの中でも、スチレン、*n* - ブチルアクリレート、及びベンジルメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを含むことが好ましい。さらには、樹脂 A を構成するモノマーが、スチレン及び *n* - ブチルアクリレートを共に有することがより好ましい。このとき、樹脂 A を構成するモノマーの中で、スチレンを基準とした *n* - ブチルアクリレートの質量比率 (*n* - ブチルアクリレート / スチレン) が、0.2 を超えて 0.35 未満であることが特に好ましい。また、前記樹脂 B を用いる場合、上記で挙げたモノマーの中でも、スチレン、及び *n* - メチルスチレンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを含むことが好ましい。さらには、樹脂 B を構成するモノマーがスチレン及び *n* - メチルスチレンを共に有することがより好ましい。このとき、樹脂 B を構成するモノマーの中で、スチレンを基準とした *n* - メチルスチレンの質量比率 (*n* - メチルスチレン / スチレン) が、0.90 以下であることが特に好ましい。なお、本発明においては、エチレンオキサイドなどのノニオン性基を有するモノマーを用いると、記録媒体上で形成した膜の強度が小さくなる場合があるため、あまり好ましくない。

10

【 0 0 6 8 】

樹脂 (樹脂 A 及び樹脂 B の少なくとも 1 種の樹脂) の重量平均分子量は、5,000 以上 15,000 以下、さらには 6,000 以上 9,000 以下であることが好ましい。重量平均分子量が上記範囲である樹脂は、液体組成物を記録媒体に付与した後に記録媒体上に残りやすく、さらに立体障害の影響を受けにくい。このため、樹脂が変性シロキサン化合物と吸着しやすくなり、画像の動摩擦係数を特に効果的に下げることができる。

20

【 0 0 6 9 】

液体組成物中の樹脂 (樹脂 A 及び樹脂 B の少なくとも 1 種の樹脂) の含有量 (質量%) は、液体組成物全質量を基準として、0.5 質量% 以上 5.0 質量% 以下、さらには 2.5 質量% 以上 4.0 質量% 以下であることが好ましい。樹脂の含有量が上記範囲であると、耐擦過性を十分に得ることができる量の樹脂を記録媒体上に残すことができる。さらに、樹脂の含有量が上記範囲であると、樹脂に起因する吐出口の濡れ現象を抑制することができ、液滴の飛行曲がりなどの、吐出性の低下が起こりにくい。

30

【 0 0 7 0 】

< 水性媒体 >

本発明の液体組成物には、水、又は水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。液体組成物中の水溶性有機溶剤の含有量 (質量%) は、液体組成物全質量を基準として、3.0 質量% 以上 50.0 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、以下に挙げるようなものを 1 種又は 2 種以上組み合わせ用いることができる。具体的には、例えば、以下の水溶性有機溶剤を用いることができる。1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオールなどのアルカンジオール。ジエチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル (又はブチル) エーテルなどのグリコールエーテル。エタノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノールなどの炭素数 1 乃至 4 のアルキルアルコール。N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドなどのカルボン酸アミド。アセトン、メチルエチルケトン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシペンタン - 4 - オンなどのケトン又はケトアルコール。テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル。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、テトラエチレングリコールなどのエチレングリコール類。1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - 又は 1, 4 - ブチレングリコール、平均分子量 200 乃至 1,000 のポリエチレングリコール、チオジグリコール、1, 2, 6 - ヘキサン

40

50

トリオール、アセチレングリコール誘導体などのグリコール類。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、N - メチルモルホリンなどの複素環類。ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物など。

【0072】

水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。液体組成物中の水の含有量（質量％）は、液体組成物全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。

【0073】

<その他の成分>

本発明の液体組成物には、上記成分の他に、尿素、尿素誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの保湿性固形分を含有してもよい。液体組成物中の保湿性固形分の含有量（質量％）は、液体組成物全質量を基準として、0.1質量％以上20.0質量％以下、さらには3.0質量％以上10.0質量％以下であることが好ましい。

10

【0074】

さらに、必要に応じて所望の物性値を有する液体組成物とするために、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤などの種々の添加剤を含有してもよい。

【0075】

[顔料インク]

以下、本発明の画像形成方法などにおいて、上記本発明の液体組成物と共に用いる顔料インクを構成する各成分について説明する。

20

<顔料>

インクには、分散剤を用いて顔料を分散する樹脂分散タイプの顔料（樹脂分散型顔料）や、顔料粒子の表面に親水性基を導入した自己分散タイプの顔料（自己分散型顔料）を用いることができる。また、顔料粒子の表面に高分子を含む有機基を化学的に結合した顔料（樹脂結合型自己分散顔料）、顔料の分散性を高めて分散剤などを用いることなく分散可能としたマイクロカプセル型顔料なども用いることができる。勿論、これらの分散方法の異なる顔料を組み合わせ用いてもよい。インク中の顔料の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として0.1質量％以上15.0質量％以下、さらには1.0質量％以上10.0質量％以下であることが好ましい。

【0076】

ブラックインクには、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラックを顔料として用いることが好ましい。具体的には、例えば、以下の市販品などを用いることができる。

30

【0077】

レイヴァン：1170、1190 ULTRA - II、1200、1250、1255、1500、2000、3500、5000 ULTRA、5250、5750、7000（以上、コロンビア製）。ブラックパールズL、リーガル：330R、400R、660R、モウグルL、モナク：700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、2000、ヴァルカンXC - 72R（以上、キャボット製）。カラーブラック：FW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリンテックス：35、U、V、140U、140V、スペシャルブラック：6、5、4A、4（以上、デグッサ製）。No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF - 88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上、三菱化学製）。

40

【0078】

また、新たに調製したカーボンブラックを用いることもできる。勿論、本発明はこれらに限定されるものではなく、従来のカーボンブラックをいずれも用いることができる。また、カーボンブラックに限定されず、マグネタイト、フェライトなどの磁性体微粒子や、チタンブラックなどを顔料として用いてもよい。

【0079】

50

カラーインクには、有機顔料を顔料として用いることが好ましい。具体的には、例えば、以下のものを用いることができる。

トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラゾロンレッドなどの水不溶性アゾ顔料。リトルレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマメントレッド2Bなどの水溶性アゾ顔料。アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体。フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料。キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料。ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料。イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料。ベンズイミダゾロンイエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッドなどのイミダゾロン系顔料。ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系顔料。インジゴ系顔料、縮合アゾ系顔料、チオインジゴ系顔料、ジケトピロロピロール系顔料。フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、キノフタロニンイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレットなど。勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】

また、有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーで示すと、例えば、以下のものを用いることができる。C.I.ピグメントイエロー：12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117など。同：120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185など。C.I.ピグメントオレンジ：16、36、43、51、55、59、61、71など。C.I.ピグメントレッド：9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175など。同：176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272など。C.I.ピグメントバイオレット：19、23、29、30、37、40、50など。C.I.ピグメントブルー：15、15：1、15：3、15：4、15：6、22、60、64など。C.I.ピグメントグリーン7、36など。C.I.ピグメントブラウン23、25、26など。勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0081】

<樹脂>

インクには、樹脂を用いてもよい。樹脂としては、顔料を水性媒体中に分散するための分散剤として用いても、又はインクに添加するだけでもよい。このときの樹脂は、いずれのものも用いることができるが、本発明の目的である耐擦過性を得るためには、以下に示すような特性を有する樹脂を用いることが好ましい。すなわち、本発明にかかる液体組成物に用いる樹脂、つまり、液体組成物を記録媒体に付与した後に記録媒体上に残り、ある程度の強度を有する膜を形成することができる樹脂を用いることが好ましい。さらには、液体組成物とインクとを組み合わせる場合に、これらの液体組成物とインクとに用いる樹脂を揃えることが特に好ましい。特に、液体組成物とインクとに用いる樹脂が同じものである、つまり樹脂の特性(酸価や樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項(h))が同じであることが好ましい。これらのような場合、インクに用いる樹脂は、上記で説明した本発明の液体組成物に用いることができる樹脂と同様の特性を有するものとすることができる。

【0082】

樹脂を構成するモノマーは、具体的には、以下のものが挙げられ、これらのうち少なくとも2つのモノマーで構成される樹脂が挙げられる。このとき、少なくとも1つは親水性のモノマーであることが好ましい。スチレン、ビニルナフタレン、 α -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、又はこれらの誘導体など。

また、樹脂の形態は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩などが挙げられる。さらに、ロジン、シェラック、デンプンなどの天然樹脂を用いてもよい。これらの樹脂は、塩基を溶解した水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。

【0083】

インク中の樹脂の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.5質量％以上5.0質量％以下であることが好ましい。また、樹脂の重量平均分子量は、1,000以上15,000以下であることが好ましい。さらに、樹脂の酸価は、90mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることが好ましい。

【0084】

<水性媒体>

インクには、水、又は水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。

【0085】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、以下に挙げるようなものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。具体的には、例えば、以下の水溶性有機溶剤を用いることができる。1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどのアルカンジオール。ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテルなどのグリコールエーテル。エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノールなどの炭素数1乃至4のアルキルアルコール。N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのカルボン酸アミド。アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オンなどのケトン又はケトアルコール。テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル。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、テトラエチレングリコールなどのエチレングリコール類。1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体などのグリコール類。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、N-メチルモルホリンなどの複素環類。ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物など。

【0086】

水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。

【0087】

<その他の成分>

インクには、上記成分の他に、尿素、尿素誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの保湿性固形分を含有してもよい。インク中の保湿性固形分の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.1質量％以上20.0質量％以下、さらには3.0質量％以上10.0質量％以下であることが好ましい。

【0088】

さらに、必要に応じて所望の物性値を有するインクとするために、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤などの種々の添加剤を含有してもよい。

【0089】

[液体組成物とインクとのセット]

本発明の液体組成物は、インクと組み合わせて液体組成物とインクとのセットとしても用いることができる。

【0090】

10

20

30

40

50

〔画像形成方法〕

本発明の画像形成方法は、(i)液体組成物を記録媒体に付与する工程、及び、(ii)顔料インクを記録媒体に付与する工程、を有することを特徴とする。特に、上記工程(i)及び(ii)を記録媒体上で前記液体組成物及び前記顔料インクが互いに接触するように行うことが好ましい。かかる構成により、インクで形成した画像の耐擦過性が、記録媒体の非記録部に傷が付く程の強い圧力で画像を引っ掻いた場合でも色材が削れ落ちることがない、高いレベルの優れた耐擦過性を実現したものとなる。

【0091】

また、液体組成物及びインクを記録媒体に付与する際には、以下のような方法やこれらの方法の組み合わせなどが考えられる。具体的には、(a)液体組成物を付与した後に顔料インクを付与する方法や、(b)顔料インクを付与した後に液体組成物を付与する方法が挙げられる。本発明においては、これらの方法を適宜に選択することができる。しかし、従来にない高いレベルの優れた耐擦過性の画像を得ることという本発明の目的を考慮すると、前記(b)の方法とすることが好ましい。この場合、インクを付与した後に液体組成物を付与するまでの間隔は特に限られるものではない。しかし、インク中の樹脂と液体組成物中の樹脂との結着力をより高めるために、インク及び液体組成物が互いに液体の状態接触して混合するように、これらの付与間隔を決定することが好ましい。

【0092】

記録媒体への液体組成物の付与量は、本発明の効果を得られれば特に限られるものではない。しかし、ピーディングの低減や定着速度の向上を考慮すると、インクの付与量を基準として20%以上50%以下、さらには25%以上50%以下であることが好ましい。ここで、ピーディングとは、以下の現象のことである。インクが記録媒体に定着し終わる前の流動性を有する状態で、インクで形成したドットが記録媒体の表面上で面方向に不規則に移動し、かかるドットと隣接するドットとが集合体を形成することにより、画像濃度にムラが生じる現象のことである。

【0093】

画像の領域のみに液体組成物を付与すると、画像を形成した領域と形成していない領域との間で耐擦過性の差が大きくなる場合がある。このため、画像の領域を含み、かつそれよりも広い範囲に液体組成物を付与することが特に好ましい。しかし、上記インクの付与量を基準として20%以上50%以下という液体組成物の付与量では、画像の領域を含み、かつそれよりも広い範囲に液体組成物を付与することが難しい場合がある。ここで、一般に、表面張力が大きい液体と表面張力が小さい液体とが互いに接触する場合、表面張力が大きい液体が表面張力が小さい液体の方へ移動するという性質がある。そこで、インクの付与量を基準として20%以上50%以下、より好ましくは25%以上50%以下という液体組成物の付与量として、画像の領域を含み、かつそれよりも広い範囲に液体組成物を効果的に付与するためには、以下のようにすることが好ましい。すなわち、液体組成物の表面張力をインクの表面張力よりも高くすることが好ましい。このようにすることで、インク及び液体組成物が互いに接触した際に、インクが付与された領域の全体に渡って液体組成物が広がるようになる。

【0094】

本発明の画像形成方法においては、インク或いは液体組成物の記録媒体への付与方法は特に限定されないが、インクだけでなく、液体組成物もインクジェット方法で記録媒体に付与することが特に好ましい。これは、インクジェット記録方法によれば、画像の領域に液体組成物を的確に付与することが容易であることや、液体組成物の付与量を上記で述べたように調節することが容易であるためである。インクジェット方法でのインク及び液体組成物の付与量は、記録デューティなどを適切に決定することで調節することができる。

【0095】

〔インクジェット記録方法〕

本発明の液体組成物は、インク及び液体組成物をインクジェット方法で吐出して記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法に適用することが特に好ましい。インクジェット

10

20

30

40

50

記録方法は、インク及び液体組成物に力学的エネルギーを作用させることによりインク及び液体組成物を吐出する記録方法や、インク及び液体組成物に熱エネルギーを作用させることによりインク及び液体組成物を吐出する記録方法などがある。特に、本発明の液体組成物は、熱エネルギーを利用したインクジェット記録方法に特に好ましく適用することができる。

【0096】

[カートリッジ]

本発明のカートリッジは、液体組成物を収容する液体組成物収容部を備えてなるものであり、前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、上記本発明の液体組成物であることを特徴とする。

10

【0097】

[記録ユニット]

本発明の記録ユニットは、液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなる記録ユニットであって、前記液体組成物収容部に収容されている液体組成物が、上記本発明の液体組成物であることを特徴とする。特に、前記記録ヘッドが、液体組成物に熱エネルギーを作用させることにより液体組成物を吐出する記録ユニットであることがより好ましい。

【0098】

[インクジェット記録装置]

本発明のインクジェット記録装置は、液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなるインクジェット記録装置であって、前記収容部に収容されている液体組成物が、上記本発明の液体組成物であることを特徴とする。特に、前記記録ヘッドが、液体組成物に熱エネルギーを作用させることにより液体組成物を吐出するインクジェット記録装置であることがより好ましい。

20

【0099】

インクジェット記録装置の一例について以下に説明する。まず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図2及び図3に示す。図2は、インク流路に沿った記録ヘッド13の断面図であり、図3は図2のA-B線での切断面図である。記録ヘッド13はインク流路(ノズル)14を有する部材と発熱素子基板15とで構成される。発熱素子基板15は、保護層16、電極17-1及び17-2、発熱抵抗層18、蓄熱層19、基板20で構成される。

30

【0100】

記録ヘッド13の電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生する。そして、気泡の圧力でメニスカス23が突出し、インク21はインク滴24として、ノズル14の吐出口22から記録媒体25に向かって吐出される。

【0101】

図4は、図2に示した記録ヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図である。マルチヘッドは、マルチノズル26を有するガラス板27と、図2と同様の記録ヘッド28で構成される。

40

【0102】

図5は、記録ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。ブレード61はワイピング部材であり、その一端はブレード保持部材によって保持されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0103】

62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様に、記録ヘッド65の移動経路中に突出した

50

形態で保持される。吐出回復部 6 4 は、ブレード 6 1、キャップ 6 2、及びインク吸収体 6 3 で構成される。ブレード 6 1 及びインク吸収体 6 3 によって吐出口面の水分、塵埃などの除去が行われる。

【 0 1 0 4 】

6 5 は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、6 6 は記録ヘッド 6 5 を搭載して記録ヘッド 6 5 の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ 6 6 はガイド軸 6 7 と摺動可能に係合し、キャリッジ 6 6 の一部はモーター 6 8 によって駆動されるベルト 6 9 と接続（不図示）している。これによりキャリッジ 6 6 はガイド軸 6 7 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 6 5 による記録領域及びそれに隣接した領域の移動が可能となる。

10

【 0 1 0 5 】

5 1 は記録媒体を挿入する給紙部、5 2 は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッド 6 5 の吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録の進行につれて排紙ローラー 5 3 を有する排紙部へ排紙される。記録ヘッド 6 5 による記録が終了して、記録ヘッドがホームポジションへ戻る際に、吐出回復部 6 4 のキャップ 6 2 は記録ヘッド 6 5 の移動経路から退避しているが、ブレード 6 1 は移動経路中に突出している。このようにして、記録ヘッド 6 5 の吐出口がワイピングされる。

【 0 1 0 6 】

キャップ 6 2 が記録ヘッド 6 5 の吐出口面に当接してキャッピングを行う際には、キャップ 6 2 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド 6 5 がホームポジションから記録開始位置へ移動する際には、キャップ 6 2 及びブレード 6 1 は、上記ワイピングの際と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 6 5 の吐出口面がワイピングされる。記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間にも、所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴ってもワイピングが行われる。

20

【 0 1 0 7 】

図 6 は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ 4 5 の一例を示す図である。ここで 4 0 は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 4 2 が設けられている。この栓 4 2 に針（不図示）を挿入することにより、インク袋 4 0 中のインクを記録ヘッドに供給可能にする。4 4 は廃インクを受容するインク吸収体である。

30

【 0 1 0 8 】

本発明において、記録ユニットは、記録ヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図 7 に示すように、それらが一体になったものも好適に用いることができる。図 7 において、7 0 は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収容されており、インク吸収体中のインクが複数の吐出口を有する記録ヘッド部 7 1 からインク滴として吐出される。また、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネなどを仕込んだインク袋であるような構造でもよい。7 2 はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 7 0 は図 5 に示す記録ヘッド 6 5 に換えて用いられるものであって、キャリッジ 6 6 に対して着脱自在になっている。

40

【 0 1 0 9 】

次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置について説明する。複数のノズルを有するノズル形成基板、圧電材料と導電材料で構成される圧力発生素子、圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インク滴を吐出口から吐出する記録ヘッドを有することが特徴である。図 8 は記録ヘッドの構成の一例を示す模式図である。記録ヘッドは、インク室に連通するインク流路 8 0、オリフィスプレート 8 1、インクに圧力を作用させる振動板 8 2、振動板 8 2 に接合されて電気信

50

号により変位する圧電素子 83、オリフィスプレート 81 や振動板 82 などを支持固定する基板 84 で構成される。圧電素子 83 にパルス状の電圧を与えることで発生した歪み応力は、圧電素子 83 に接合された振動板を変形させ、インク流路 80 内のインクを加圧することで、オリフィスプレート 81 の吐出口 85 からインク滴を吐出する。このような記録ヘッドは、図 5 と同様のインクジェット記録装置に組み込んで用いることができる。

【0110】

なお、本発明の液体組成物は、上記説明において、「インク」を「液体組成物」と読み変えて適用することができる。すなわち、本発明のカートリッジは、液体組成物を収容する液体組成物収容部を備えてなるカートリッジとして、前記液体組成物収容部に収容された液体組成物に本発明の液体組成物を用いることが好ましい。また、本発明の記録ユニットは、液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなる記録ユニットとして、前記液体組成物収容部に収容された液体組成物に本発明の液体組成物を用いることが好ましい。また、本発明のインクジェット記録装置は、液体組成物を収容する液体組成物収容部と、液体組成物を吐出する記録ヘッドとを備えてなるインクジェット記録装置として、前記液体組成物収容部に収容された液体組成物に本発明の液体組成物を用いることが好ましい。

10

【実施例】

【0111】

以下、実施例、比較例、及び参考例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、「部」又は「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

20

【0112】

<樹脂水溶液の調製>

表 1 に記載のモノマー組成で共重合して得た樹脂 1 ~ 28 の各樹脂（各樹脂の重量平均分子量は表 1 に記載）にイオン交換水を加え、各樹脂の固形分濃度が 10 質量%である樹脂水溶液 1 ~ 28 を調製した。なお、各樹脂は、共重合体を 10 質量%の水酸化カリウム水溶液中で中和して得られたものを用いた。表中のモノマーは略記したが、それぞれ下記のものを示す。

S t : スチレン

- M S t : - メチルスチレン

B Z M A : ベンジルメタクリレート

n B A : n - ブチルアクリレート

M M A : メチルメタクリレート

M A A : メタクリル酸

A A : アクリル酸

30

【0113】

表 1 : 樹脂水溶液 1~28 の主特性

	樹脂水溶液中の樹脂No.	樹脂の重量平均分子量	各樹脂を構成するモノマーの組成 (質量) 比							
			St	α -MSt	BZMA	nBA	MMA	MAA	AA	
樹脂水溶液	1	樹脂 1	5,000	28	—	—	—	58	—	14
	2	樹脂 2	15,000	12	—	72	—	—	16	—
	3	樹脂 3	5,000	—	—	83	—	—	—	17
	4	樹脂 4	5,000	18	—	—	68	—	—	14
	5	樹脂 5	5,000	33	—	—	44	—	—	23
	6	樹脂 6	5,000	80	—	—	6	—	—	14
	7	樹脂 7	6,000	18	—	—	68	—	—	14
	8	樹脂 8	9,000	18	—	—	68	—	—	14
	9	樹脂 9	10,000	18	—	—	68	—	—	14
	10	樹脂 10	5,000	72	—	—	15	—	—	13
	11	樹脂 11	5,000	57	—	—	29	—	—	14
	12	樹脂 12	5,000	65	—	—	22	—	—	13
	13	樹脂 13	5,000	7	—	—	69	—	—	24
	14	樹脂 14	5,000	84	—	—	2	—	—	14
	15	樹脂 15	5,000	14	—	—	75	—	—	11
	16	樹脂 16	5,000	39	—	—	36	—	—	25
	17	樹脂 17	6,000	71	—	8	—	—	—	21
	18	樹脂 18	6,000	48	34	—	—	—	—	18
	19	樹脂 19	6,000	40	35	—	—	—	—	25
	20	樹脂 20	9,000	40	35	—	—	—	—	25
	21	樹脂 21	9,000	48	34	—	—	—	—	18
	22	樹脂 22	6,000	82	—	—	—	—	—	18
	23	樹脂 23	6,000	39	36	—	—	—	—	25
	24	樹脂 24	5,000	48	34	—	—	—	—	18
	25	樹脂 25	10,000	48	34	—	—	—	—	18
	26	樹脂 26	6,000	65	—	17	—	—	—	18
	27	樹脂 27	6,000	49	35	—	—	—	—	16
	28	樹脂 28	6,000	70	—	5	—	—	—	25

【 0 1 1 4 】

< 樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) >

「樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h)」は、下記のようにして求めた。まず、対象とする樹脂を構成する各モノマーについて、モノマー固有の溶解度パラメーターより、樹脂を構成する各モノマーの水素結合項 (h) を算出する。次に、上記で得られた樹脂を構成する各モノマーの水素結合項 (h

10

20

30

40

50

に、樹脂を構成する各モノマーの組成（質量）比（合計を1とした組成比）をかけた値を求める。次に、これらの値を足し合わせるにより、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項を求めることができる。表2に、樹脂水溶液の調製で用いた各樹脂について、樹脂を構成するモノマー固有の溶解度パラメーターより算出された各モノマーの水素結合項（ h ）の値を示した。

【0115】

以下に、スチレン-メチルメタクリレート-アクリル酸（組成（質量）比 = 28 : 58 : 14）の共重合体である樹脂1を例に挙げて、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項（ h ）の求め方を具体的に説明する。下記表2より、樹脂1を構成するモノマーである、スチレン、メチルメタクリレート、及びアクリル酸の溶解度パラメーターより算出される各モノマーの水素結合項（単位は $\text{cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ ）はそれぞれ、0.00、3.93、及び5.81である。したがって、樹脂1を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂1の水素結合項（ h ）は下記式のように求められる。

$$\begin{aligned} & \text{樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項} (\delta h) \\ & = 0.00 \times 0.28 + 3.93 \times 0.58 + 5.81 \times 0.14 \\ & = 3.09 [\text{cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}] \end{aligned}$$

【0116】

表2：各モノマーの水素結合項

モノマー		水素結合項(δh) [$\text{cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$] (*1)
種類	略記号	
スチレン	St	0.00
α -メチルスチレン	α -MSt	0.00
ベンジルメタクリレート	BZMA	3.21
n-ブチルアクリレート	nBA	3.44
メチルメタクリレート	MMA	3.93
メタクリル酸	MAA	5.30
アクリル酸	AA	5.81

(*1)モノマー固有の溶解度パラメーターより算出された水素結合項（ δh ）

【0117】

表3に、先に調製した樹脂水溶液中の各樹脂について、上記の方法で算出して得た樹脂の水素結合項（ h ）の値を示した。また、表3には、樹脂の、酸価及び重量平均分子量の各値を示す。さらに、表3には、モノマーとしてスチレン及びn-ブチルアクリレート、又はスチレン及び α -メチルスチレンを有する樹脂における、スチレンを基準とした、n-ブチルアクリレート又は α -メチルスチレンの質量比率の値もあわせて示す。

【0118】

表3：各樹脂水溶液中の樹脂の特性

	樹脂の種類	樹脂の水素結合項(δh) [cal ^{0.5} /cm ^{1.5}](*)	樹脂の酸価 [mgKOH/g]	樹脂の重量 平均分子量	nBA/St (*2)	α -MSt/St (*3)	
	1	樹脂1	3.09	90	5,000	—	—
	2	樹脂2	3.16	90	15,000	—	—
	3	樹脂3	3.65	90	5,000	—	—
	4	樹脂4	3.15	90	5,000	3.78	—
	5	樹脂5	2.85	150	5,000	1.33	—
	6	樹脂6	1.02	90	5,000	0.08	—
	7	樹脂7	3.15	90	6,000	3.78	—
	8	樹脂8	3.15	90	9,000	3.78	—
	9	樹脂9	3.15	90	10,000	3.78	—
	10	樹脂10	1.27	90	5,000	0.21	—
	11	樹脂11	1.81	90	5,000	0.51	—
	12	樹脂12	1.51	90	5,000	0.34	—
樹脂水溶液	13	樹脂13	3.77	150	5,000	9.86	—
	14	樹脂14	0.88	90	5,000	0.02	—
	15	樹脂15	3.22	80	5,000	5.36	—
	16	樹脂16	2.69	160	5,000	0.92	—
	17	樹脂17	1.48	160	6,000	—	—
	18	樹脂18	1.05	160	6,000	—	0.71
	19	樹脂19	1.45	200	6,000	—	0.88
	20	樹脂20	1.45	200	9,000	—	0.88
	21	樹脂21	1.05	160	9,000	—	0.71
	22	樹脂22	1.05	160	6,000	—	—
	23	樹脂23	1.45	200	6,000	—	0.92
	24	樹脂24	1.05	160	5,000	—	0.71
	25	樹脂25	1.05	160	10,000	—	0.71
	26	樹脂26	1.59	160	6,000	—	—
	27	樹脂27	0.93	160	6,000	—	0.71
	28	樹脂28	1.61	210	6,000	—	—

(*1) 樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h)

(*2) 樹脂における、スチレンを基準とした n -ブチルアクリレートの質量比率

(*3) 樹脂における、スチレンを基準とした α -メチルスチレンの質量比率

【 0 1 1 9 】

10

20

30

40

50

< 顔料分散液の調製 >

(顔料分散液 1 の調製)

顔料：10部、表1に記載のモノマーで構成される樹脂11：5部、及びイオン交換水：85部を混合し、バッチ式縦型サンドミルで3時間分散して、顔料分散液1を調製した。なお、顔料には、C.I.ピグメントブルー15：3を用いた。また、樹脂11は、共重合体を10質量%水酸化カリウム水溶液で中和して得られたものを用いた。得られた分散液は、ポアサイズ2.5μmのフィルター（製品名：HDCII；日本ポール製）にて加圧ろ過した。この分散液に水を加え、顔料濃度10質量%、樹脂濃度5質量%の顔料分散液1を調製した。

【0120】

10

(顔料分散液 2 の調製)

樹脂11の代わりに、表1に記載のモノマーで構成される樹脂13を用いること以外は顔料分散液1と同様にして、顔料濃度10質量%、樹脂濃度5質量%の顔料分散液2を調製した。

【0121】

(顔料分散液 3 の調製)

樹脂11の代わりに、表1に記載のモノマーで構成される樹脂18を用いること以外は顔料分散液1と同様にして、顔料濃度10質量%、樹脂濃度5質量%の顔料分散液3を調製した。

【0122】

20

< 変性シロキサン化合物の合成 >

下記の合成例にしたがって、変性シロキサン化合物である化合物1～12をそれぞれ合成した。

【0123】

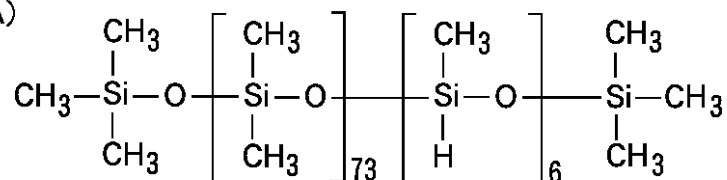
(化合物 1)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物1を合成した。前記容器中で、下記式(A)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(B)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物1を合成した。得られた化合物1は、式(1)で表される変性シロキサン化合物に該当し、重量平均分子量8,500、HLB5(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物1は、式(1)中の、 $m=73$ 、 $n=6$ 、 R_1 =プロピレン基、 $a=8$ 、 $b=0$ 、 R_2 =水素原子である構造をもつ。

30

【0124】

式(A)



式(B) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8-\text{H}$

40

【0125】

(化合物 2)

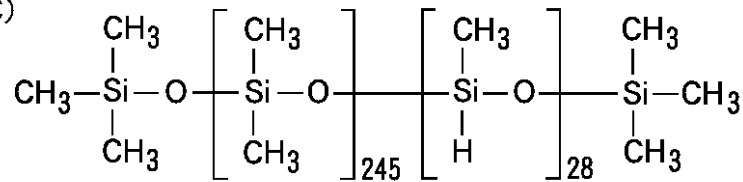
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物2を合成した。前記容器中で、下記式(C)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(D)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物2を合成した。得られた化合物2は式(1)で表される変性シロキサン化合物に該当し、重量平均分子量29,400、HLB5(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物2は、式(1)中の、 $m=245$ 、 $n=28$ 、 R_1 =プロピレン基、

50

$a = 6$ 、 $b = 0$ 、 $R_2 =$ 水素原子である構造をもつ。

【 0 1 2 6 】

式 (C)



式 (D) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6-\text{H}$

10

【 0 1 2 7 】

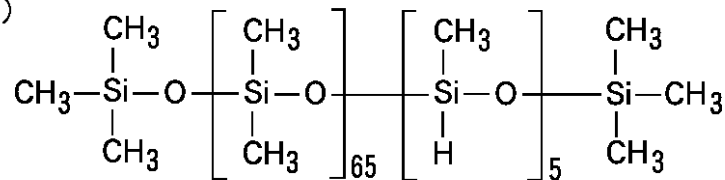
(化合物 3)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 3 を合成した。前記容器中で、下記式 (E) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (B) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物 3 を合成した。得られた化合物 3 は式 (1) で表される変性シロキサン化合物の比較化合物であり、重量平均分子量 7,400、HLB 5 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 3 は、式 (1) 中の、 $m = 65$ 、 $n = 5$ 、 $R_1 =$ プロピレン基、 $a = 8$ 、 $b = 0$ 、 $R_2 =$ 水素原子である構造をもつ。

20

【 0 1 2 8 】

式 (E)



式 (B) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_8-\text{H}$

30

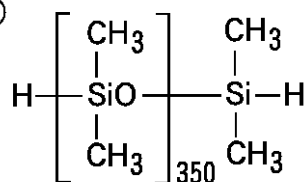
【 0 1 2 9 】

(化合物 4)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 4 を合成した。前記容器中で、下記式 (F) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (G) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物 4 を合成した。得られた化合物 4 は式 (2) で表される変性シロキサン化合物に該当し、重量平均分子量 47,000、HLB 9 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 4 は、式 (2) 中の、 $p = 349$ 、 $R_3 =$ 水素原子、 $R_4 =$ プロピレン基、 $c = 240$ 、 $d = 0$ である構造をもつ。

【 0 1 3 0 】

式 (F)



式 (G) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{240}-\text{H}$

【 0 1 3 1 】

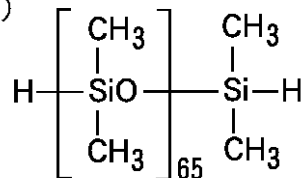
50

(化合物5)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物5を合成した。前記容器中で、下記式(H)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(I)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物5を合成した。得られた化合物5は式(2)で表される変性シロキサン化合物の比較化合物であり、重量平均分子量7,700、HLB7(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物5は、式(2)中の、 $p = 64$ 、 $R_3 =$ 水素原子、 $R_4 =$ プロピレン基、 $c = 30$ 、 $d = 0$ である構造をもつ。

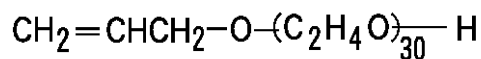
【0132】

式(H)



10

式(I)



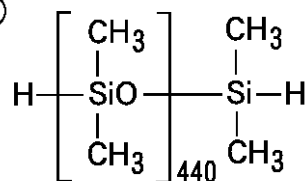
【0133】

(化合物6)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物6を合成した。前記容器中で、下記式(J)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(K)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物6を合成した。得られた化合物6は式(2)で表される変性シロキサン化合物の比較化合物であり、重量平均分子量50,400、HLB7(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物6は、式(2)中の、 $p = 439$ 、 $R_3 =$ 水素原子、 $R_4 =$ プロピレン基、 $c = 200$ 、 $d = 0$ である構造をもつ。

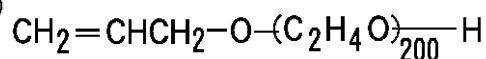
【0134】

式(J)



30

式(K)



【0135】

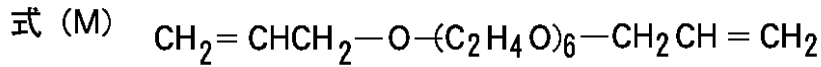
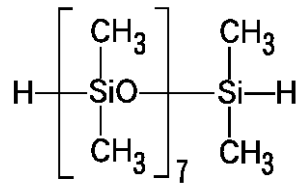
(化合物7)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物7を合成した。前記容器中で、下記式(L)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(M)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物7を合成した。得られた化合物7は式(3)で表される変性シロキサン化合物に該当し、重量平均分子量49,000、HLB6(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物7は、式(3)中の、 $q = 7$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 6$ 、 $f = 0$ 、 $r = 52$ である構造をもつ。

【0136】

40

式 (L)



【0137】

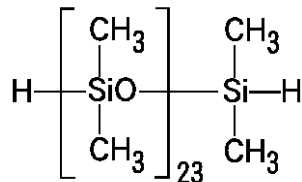
10

(化合物8)

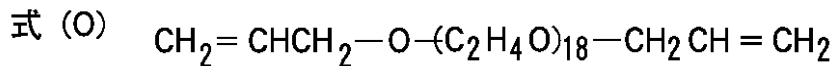
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物8を合成した。前記容器中で、下記式(N)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(O)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物8を合成した。得られた化合物8は式(3)で表される変性シロキサン化合物に該当し、重量平均分子量8,800、HLB6(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物8は、式(3)中の、 $q = 23$ 、 $R_5 = \text{プロピレン基}$ 、 $R_6 = \text{プロピレン基}$ 、 $e = 18$ 、 $f = 0$ 、 $r = 3$ である構造をもつ。

【0138】

式 (N)



20



【0139】

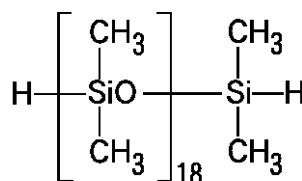
30

(化合物9)

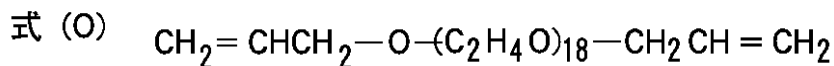
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物9を合成した。前記容器中で、下記式(P)で表されるポリシロキサン化合物及び下記式(O)で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物9を合成した。得られた化合物9は式(3)で表される変性シロキサン化合物の比較化合物であり、重量平均分子量49,000、HLB7(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物9は、式(3)中の、 $q = 18$ 、 $R_5 = \text{プロピレン基}$ 、 $R_6 = \text{プロピレン基}$ 、 $e = 18$ 、 $f = 0$ 、 $r = 21$ である構造をもつ。

【0140】

式 (P)



40



【0141】

(化合物10)

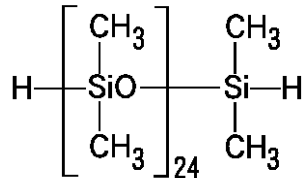
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物10を

50

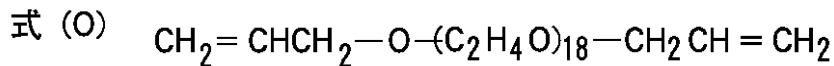
合成した。前記容器中で、下記式 (Q) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (O) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物 10 を合成した。得られた化合物 10 は式 (3) で表される変性シロキサン化合物の比較化合物であり、重量平均分子量 55,000、HLB 6 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 10 は、式 (3) 中の、 $q = 24$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 18$ 、 $f = 0$ 、 $r = 20$ である構造をもつ。

【0142】

式 (Q)



10



【0143】

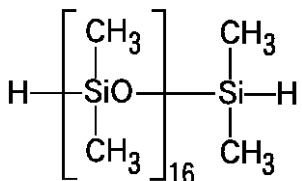
(化合物 11)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 11 を合成した。前記容器中で、下記式 (R) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (S) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物 11 を合成した。得られた化合物 11 は式 (3) で表される変性シロキサン化合物に該当し、重量平均分子量 8,800、HLB 1 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 11 は、式 (3) 中の、 $q = 16$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 2$ 、 $f = 0$ 、 $r = 6$ である構造をもつ。

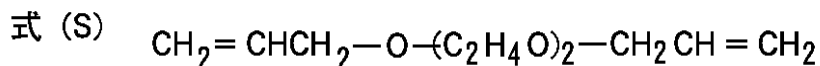
20

【0144】

式 (R)



30



【0145】

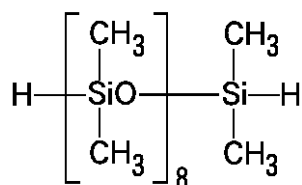
(化合物 12)

温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 12 を合成した。前記容器中で、下記式 (T) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (U) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物 12 を合成した。得られた化合物 12 は式 (3) で表される変性シロキサン化合物の比較化合物であり、重量平均分子量 7,800、HLB 6 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 12 は、式 (3) 中の、 $q = 8$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 7$ 、 $f = 0$ 、 $r = 7$ である構造をもつ。

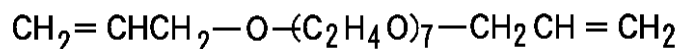
40

【0146】

式 (T)



式 (U)



【0147】

10

なお、上記で得られた各化合物の重量平均分子量は、下記のようにして測定した。測定対象の変性シロキサン化合物をテトラヒドロフラン（THF）中に入れて数時間静置して溶解し、試料の濃度が0.1質量%になるようにして、溶液を調製した。その後、ポアサイズ0.45 μmの耐溶剤性メンブランフィルター（商品名：TITAN2 Syringe Filter、PTFE、0.45 μm；SUN-SRI製）で前記溶液をろ過して試料溶液とした。この試料溶液を用いて、下記の条件で重量平均分子量の測定を行った。

【0148】

- ・装置：Alliance GPC 2695（Waters製）
 - ・カラム：Shodex KF-806Mの4連カラム（昭和電工製）
 - ・移動相：テトラヒドロフラン（特級）
 - ・流速：1.0 mL/min
 - ・オープン温度：40.0
 - ・試料溶液の注入量：0.1 mL
 - ・検出器：RI（屈折率）
 - ・ポリスチレン標準試料：PS-1及びPS-2（Polymer Laboratories製）
- （分子量：7500000、2560000、841700、377400、320000、210500、148000、96000、59500、50400、28500、20650、10850、5460、2930、1300、580の17種。）

20

30

【0149】

<液体組成物の調製>

上記で調製した樹脂水溶液及び合成した変性シロキサン化合物又は市販の変性シロキサン化合物を含む下記表4-1～4-16に示す各成分を用いて各液体組成物を調製した。具体的には、表4-1～4-16に示す各成分を表に示した組成で混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ2.5 μmのフィルター（製品名：HDCII；ポール製）にて加圧ろ過を行って各液体組成物を調製した。なお、表4-1～4-16中、MWとあるのは、重量平均分子量のことである。

【0150】

表4-1：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物						
	1	2	3	4	5	6	7
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量 1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂 11 を含む樹脂水溶液 11	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)	0.5	—	—	—	—	—	—
FZ-2130 (東レ・ダウコーニング製) (MW21,500/HLB7)	—	0.5	—	—	—	—	—
FZ-2191 (東レ・ダウコーニング製) (MW18,000/HLB5)	—	—	0.5	—	—	—	—
KF-615A (信越化学製) (MW18,000/HLB10)	—	—	—	0.5	—	—	—
TSF4452 (GE 東芝シリコーン製) (MW26,000/HLB11)	—	—	—	—	0.5	—	—
化合物 1 (MW8,500/HLB5)	—	—	—	—	—	0.5	—
化合物 2 (MW29,400/HLB5)	—	—	—	—	—	—	0.5
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

10

20

30

【 0 1 5 1 】

表4-2: 液体組成物の組成

(単位: %)

	液体組成物					
	8	9	10	11	12	13
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	25.0	24.0	42.0
FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)	—	—	—	0.5	0.5	0.5
FZ-2130 (東レ・ダウコーニング製) (MW21,500/HLB7)	—	—	0.4	—	—	—
KF-615A (信越化学製) (MW18,000/HLB10)	2.9	3.0	—	—	—	—
水	42.1	42.0	44.6	59.5	60.5	42.5

10

20

【0152】

表4-3: 液体組成物の組成

(単位: %)

	液体組成物					
	14	15	16	17	18	19
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂1を含む樹脂水溶液1	40.0	—	—	—	—	—
樹脂2を含む樹脂水溶液2	—	40.0	—	—	—	—
樹脂3を含む樹脂水溶液3	—	—	40.0	—	—	—
樹脂4を含む樹脂水溶液4	—	—	—	40.0	—	—
樹脂5を含む樹脂水溶液5	—	—	—	—	40.0	—
樹脂6を含む樹脂水溶液6	—	—	—	—	—	40.0
FZ-2104(東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

30

40

【0153】

表4-4：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物					
	20	21	22	23	24	25
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂7を含む樹脂水溶液7	40.0	—	—	—	—	—
樹脂8を含む樹脂水溶液8	—	40.0	—	—	—	—
樹脂9を含む樹脂水溶液9	—	—	40.0	—	—	—
樹脂10を含む樹脂水溶液10	—	—	—	40.0	—	—
樹脂11を含む樹脂水溶液11	—	—	—	—	—	40.0
樹脂12を含む樹脂水溶液12	—	—	—	—	40.0	—
FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.0

10

20

【 0 1 5 4 】

表4-5: 液体組成物の組成

(単位: %)

	液体組成物							
	26	27	28	29	30	31	32	33
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	40.0	—	—	—	—
樹脂13を含む樹脂水溶液13	—	—	—	—	40.0	—	—	—
樹脂14を含む樹脂水溶液14	—	—	—	—	—	—	40.0	—
樹脂15を含む樹脂水溶液15	—	—	—	—	—	—	—	40.0
樹脂16を含む樹脂水溶液16	—	—	—	—	—	40.0	—	—
FZ-2104 (東レ・ダウニング製) (MW20,600/HLB9)	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
FZ-2110 (東レ・ダウニング製) (MW7,200/HLB1)	0.5	—	—	—	—	—	—	—
FZ-2162 (東レ・ダウニング製) (MW4,300/HLB15)	—	0.5	—	—	—	—	—	—
KF-354L (信越化学製) (MW7,900/HLB15)	—	—	0.5	—	—	—	—	—
化合物3 (MW7,400/HLB5)	—	—	—	0.5	—	—	—	—
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

10

20

30

【 0 1 5 5 】

表4-6：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物								
	34	35	36	37	38	39	40	41	42
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	25.0	24.0	42.0
BYK333 (ビッケミー製) (MW8,000/HLB10)	0.5	—	2.9	3.0	0.4	1.0	2.9	2.9	1.0
化合物4 (MW47,000/HLB9)	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
水	44.5	44.5	42.1	42.0	44.6	44.0	57.1	58.1	42.0

10

【 0 1 5 6 】

20

表4-7：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物				
	43	44	45	46	47
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂1を含む樹脂水溶液1	40.0	—	—	—	—
樹脂2を含む樹脂水溶液2	—	40.0	—	—	—
樹脂3を含む樹脂水溶液3	—	—	40.0	—	—
樹脂4を含む樹脂水溶液4	—	—	—	40.0	—
樹脂5を含む樹脂水溶液5	—	—	—	—	40.0
BYK333 (ビッケミー製) (MW8,000/HLB10)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0

30

40

【 0 1 5 7 】

表4-8：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物					
	48	49	50	51	52	53
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂6を含む樹脂水溶液6	40.0	—	—	—	—	—
樹脂7を含む樹脂水溶液7	—	40.0	—	—	—	—
樹脂8を含む樹脂水溶液8	—	—	40.0	—	—	—
樹脂9を含む樹脂水溶液9	—	—	—	40.0	—	—
樹脂10を含む樹脂水溶液10	—	—	—	—	40.0	—
樹脂12を含む樹脂水溶液12	—	—	—	—	—	40.0
BYK333 (ビッケミー製) (MW8,000/HLB10)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0	44.0

10

20

【 0 1 5 8 】

表4-9：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物						
	54	55	56	57	58	59	60
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	—	—	—	—
樹脂13を含む樹脂水溶液13	—	—	—	40.0	—	—	—
樹脂14を含む樹脂水溶液14	—	—	—	—	—	40.0	—
樹脂15を含む樹脂水溶液15	—	—	—	—	—	—	40.0
樹脂16を含む樹脂水溶液16	—	—	—	—	40.0	—	—
BYK333 (ビックケミー製) (MW8,000/HLB10)	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
X-22-4272 (信越化学製) (MW4,200/HLB7)	0.5	—	—	—	—	—	—
化合物5 (MW7,700/HLB7)	—	0.5	—	—	—	—	—
化合物6 (MW50,400/HLB7)	—	—	0.5	—	—	—	—
水	44.5	44.5	44.5	44.0	44.0	44.0	44.0

10

20

30

【 0 1 5 9 】

表4-10：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物					
	61	62	63	64	65	66
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
FZ-2203 (東レ・ダウコーニング製) (MW33,400/HLB1)	0.5	—	—	—	—	—
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)	—	0.5	—	—	—	—
FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製) (MW27,400/HLB5)	—	—	0.5	—	—	—
FZ-2231 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,200/HLB3)	—	—	—	0.5	—	—
化合物7 (MW49,000/HLB6)	—	—	—	—	0.5	—
化合物8 (MW8,800/HLB6)	—	—	—	—	—	0.5
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

【0160】

表4-11：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物					
	67	68	69	70	71	72
グリセリン	—	—	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2-ピロリドン	10.0	10.0	—	—	—	—
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	25.0	24.0	42.0
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)	—	—	—	0.5	0.5	—
FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製) (MW27,400/HLB5)	2.9	3.0	0.4	—	—	0.5
水	37.1	37.0	44.6	59.5	60.5	42.5

【 0 1 6 1 】

表4-12：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物					
	73	74	75	76	77	78
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂1を含む樹脂水溶液1	40.0	—	—	—	—	—
樹脂2を含む樹脂水溶液2	—	40.0	—	—	—	—
樹脂3を含む樹脂水溶液3	—	—	40.0	—	—	—
樹脂4を含む樹脂水溶液4	—	—	—	40.0	—	—
樹脂5を含む樹脂水溶液5	—	—	—	—	40.0	—
樹脂6を含む樹脂水溶液6	—	—	—	—	—	40.0
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

10

20

【 0 1 6 2 】

表4-13：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物						
	79	80	81	82	83	84	85
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂7を含む樹脂水溶液7	40.0	—	—	—	—	—	—
樹脂8を含む樹脂水溶液8	—	40.0	—	—	—	—	—
樹脂9を含む樹脂水溶液9	—	—	40.0	—	—	—	—
樹脂10を含む樹脂水溶液10	—	—	—	40.0	—	—	—
樹脂11を含む樹脂水溶液11	—	—	—	—	—	40.0	40.0
樹脂12を含む樹脂水溶液12	—	—	—	—	40.0	—	—
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	—
化合物11 (MW8,800/HLB1)	—	—	—	—	—	—	0.5
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.0	44.5

10

20

【 0 1 6 3 】

表4-14：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物								
	86	87	88	89	90	91	92	93	94
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	—	—	—	—
樹脂13を含む樹脂水溶液13	—	—	—	—	—	40.0	—	—	—
樹脂14を含む樹脂水溶液14	—	—	—	—	—	—	—	40.0	—
樹脂15を含む樹脂水溶液15	—	—	—	—	—	—	—	—	40.0
樹脂16を含む樹脂水溶液16	—	—	—	—	—	—	40.0	—	—
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
FZ-2250 (東レ・ダウコーニング製) (MW167,500/HLB1)	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
FZ-2208 (東レ・ダウコーニング製) (MW27,500/HLB7)	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
化合物9 (MW49,000/HLB7)	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—
化合物10 (MW55,000/HLB6)	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
化合物12 (MW7,800/HLB6)	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

10

20

30

【 0 1 6 4 】

表4-15：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物								
	95	96	97	98	99	100	101	102	103
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂17を含む樹脂水溶液17	40.0	—	—	—	—	—	—	—	—
樹脂18を含む樹脂水溶液18	—	40.0	—	—	—	—	—	—	—
樹脂19を含む樹脂水溶液19	—	—	40.0	—	—	—	—	—	—
樹脂20を含む樹脂水溶液20	—	—	—	40.0	—	—	—	—	—
樹脂21を含む樹脂水溶液21	—	—	—	—	40.0	—	—	—	—
樹脂22を含む樹脂水溶液22	—	—	—	—	—	40.0	—	—	—
樹脂23を含む樹脂水溶液23	—	—	—	—	—	—	40.0	—	—
樹脂24を含む樹脂水溶液24	—	—	—	—	—	—	—	40.0	—
樹脂25を含む樹脂水溶液25	—	—	—	—	—	—	—	—	40.0
FZ-2104 (東レ・タコニク製) (MW20,600/HLB9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5

10

20

【 0 1 6 5 】

30

表4-16：液体組成物の組成

(単位：%)

	液体組成物								
	104	105	106	107	108	109	110	111	112
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11	—	—	—	—	—	40.0	40.0	40.0	—
樹脂18を含む樹脂水溶液18	25.0	24.0	42.0	—	—	—	—	—	—
樹脂26を含む樹脂水溶液26	—	—	—	40.0	—	—	—	—	—
樹脂27を含む樹脂水溶液27	—	—	—	—	—	—	—	—	40.0
樹脂28を含む樹脂水溶液28	—	—	—	—	40.0	—	—	—	—
FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—	—	0.5
BYK307 (ビッケミ製) (MW31,500)	—	—	—	—	—	2.9	—	—	—
BYK347 (ビッケミ製) (MW1,500)	—	—	—	—	—	—	2.9	—	—
BYK348 (ビッケミ製) (MW2,800)	—	—	—	—	—	—	—	2.9	—
水	59.5	60.5	42.5	44.5	44.5	42.1	42.1	42.1	44.5

10

20

30

【0166】

<インクの調製>

下記表5に示す各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ2.5μmのフィルター(製品名：HDCII；ボール製)にて加圧ろ過を行い、インク1～3を調製した。

【0167】

表5：インクの組成 (単位：%)

	インク		
	1	2	3
顔料分散液1 (樹脂11、樹脂濃度5%)	40.0	—	—
顔料分散液2 (樹脂13、樹脂濃度5%)	—	40.0	—
顔料分散液3 (樹脂18、樹脂濃度5%)	—	—	40.0
樹脂11を含む樹脂水溶液11 (樹脂濃度10%)	20.0	—	—
樹脂13を含む樹脂水溶液13 (樹脂濃度10%)	—	20.0	—
樹脂18を含む樹脂水溶液18 (樹脂濃度10%)	—	—	20.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール (平均分子量1,000)	5.0	5.0	5.0
1,2-ヘキサンジオール	5.0	5.0	5.0
アセチレノールEH(*1)	1.0	1.0	1.0
水	24.0	24.0	24.0

(*1)アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物
(界面活性剤；川研ファインケミカル製)

【0168】

上記で得られた液体組成物及びインクについて、協和CBVP式表面張力計A-1型(協和科学製)で、25における表面張力を測定した。その結果、全ての液体組成物の表面張力は、全てのインクの表面張力よりも高かった。

【0169】

<評価>

(保存安定性)

上記で得られた各液体組成物をテフロン(登録商標)製の容器に入れ、温度60で1ヶ月保存した。その後、常温に戻した液体組成物の状態と、保存前の液体組成物の状態を目視で確認して、保存安定性の評価を行った。保存安定性の評価基準は下記の通りである。結果を表6-1～6-4に示した。

A：液体組成物の透明度が、保存前後で変化しなかった。

B：液体組成物の透明度が、保存前後で変化しなかったが、保存後の液体組成物に浮遊物が多少あった。

C：保存後に、テフロン(登録商標)製の容器内に析出物が発生した。

【0170】

(吐出特性：フェイス面の状態、吐出安定性)

上記で得られた各液体組成物を、インクジェット記録装置(商品名：PIXUS850i；キヤノン製)用のインクカートリッジに充填し、前記インクジェット記録装置を改造したもののシアンインクの位置にセットした。そして、オフィスプランナー(キヤノン製

10

20

30

40

50

）に、記録デューティが50%で、18cm×24cmの画像を、デフォルトモードで3枚記録した。この際、1枚記録するごとに1回の割合で、PIXUS 850iのワイパーブレードを用いて、記録ヘッド表面のクリーニング操作を行った。その後、CF102（キヤノン製）に、PIXUS 850iのノズルチェックパターンを記録した。この時の記録ヘッド表面の状態を目視で確認して、フェイス面の状態の評価を行った。フェイス面の状態の評価基準は下記の通りである。結果を表6-1～6-4に示した。また、上記で得られたノズルチェックパターンを目視で確認して、吐出安定性の評価を行った。吐出安定性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表6-1～6-4に示した。

【0171】

〔フェイス面の状態〕

- A：吐出口の周辺に液体組成物がほとんど存在しなかった。
- B：吐出口の周辺に液体組成物の液滴が多少存在していた。
- C：吐出口の周辺に帯状に液体組成物の液膜が存在していた。

10

【0172】

〔吐出安定性〕

- A：ノズルチェックパターンに乱れがなく正常に記録できた。
- B：ノズルチェックパターンに若干の乱れがあったが、不吐出はなかった。
- C：ノズルチェックパターンにはっきりとした不吐出や乱れがあり、正常に記録できなかった。

20

【0173】

〔耐擦過性〕

上記で得られた各液体組成物と各インクとを下記表6-1～6-4に示すように併用して、下記のようにして画像（基準評価画像）を形成した。液体組成物及びインクをそれぞれインクジェット記録装置（商品名：BJF900；キヤノン製）用のインクカートリッジに充填し、液体組成物を前記インクジェット記録装置のイエローインクの位置、また、インクをマゼンタインクの位置にセットした。そして、インクを用いて、吐出量4.5ng、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス片方向記録で記録デューティが100%である画像を形成した。また、上記のようにしてインクを記録媒体に付与した後に、インクで形成した画像の領域及びその周辺に、吐出量4.5ng、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス片方向記録で記録デューティを50%として液体組成物を付与した。得られた記録物を室温で1日放置した後、画像を、記録媒体の非記録部に傷が付く程の強い圧力を加えて爪で引っ掻いた。この記録物を目視で確認して、耐擦過性の評価を行った。耐擦過性の評価基準は下記の通りである。結果を表6-1～6-4に示した。

30

- A：画像の表面に爪跡が残らなかった。
- B：画像の表面に爪跡が残るが、記録媒体から色材が削れ落ちなかった。
- C：画像の表面に爪跡が残り、かつ、記録媒体から色材がわずかに削れ落ちた。
- D：記録媒体の表面が露出することはないが、明らかに色材が削れ落ちた。
- E：画像を軽く触れる程度では問題がないレベルであるが、記録媒体の非記録部に傷が付くほどの強い圧力で引っ掻くと、記録媒体の表面が見える程度に色材が削れ落ちた。

40

【0174】

〔動摩擦係数〕

上記で得られた記録物（基準評価画像）の画像領域における動摩擦係数を、下記のようにして測定した。具体的には、この基準評価画像の画像領域における、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）の樹脂ボールに対する動摩擦係数を、表面性試験機（製品名：ヘイドン トライボギア TYPE14DR；新東科学製）を用いて測定した。PMMA樹脂ボールに付加する垂直荷重を50g、移動速度を2mm/secとし、移動時にPMMA樹脂ボールの移動方向へ作用する水平力をロードセルにより計測し、垂直荷重力に対する水平力の比率を動摩擦係数として算出した。得られた動摩擦係数の値を表6-1～6-4に示した。

50

【 0 1 7 5 】

表6-1: 評価結果

	組み合わせ		液体組成物の 保存安定性	液体組成物の吐出特性		画像の性状	
	液体組成物の種類	インクの種類		フェイス面の状態	吐出安定性	耐擦過性	動摩擦係数
実施例 1	1	1	A	B	A	B	0.19
実施例 2	2	1	A	B	A	C	0.39
実施例 3	3	1	A	B	A	B	0.29
実施例 4	4	1	A	B	A	B	0.28
実施例 5	5	1	A	B	A	B	0.27
実施例 6	6	1	A	B	A	C	0.35
実施例 7	7	1	A	B	A	C	0.39
実施例 8	8	1	A	B	B	B	0.20
実施例 9	9	1	B	B	B	B	0.21
実施例 10	10	1	A	B	A	C	0.40
実施例 11	11	1	A	B	A	C	0.30
実施例 12	12	1	A	B	A	C	0.34
実施例 13	13	1	A	B	B	B	0.19
実施例 14	14	1	A	A	A	B	0.28
実施例 15	15	1	A	A	A	B	0.29
実施例 16	16	1	A	A	A	B	0.27
実施例 17	17	1	A	A	A	B	0.25
実施例 18	18	1	A	A	A	C	0.39
実施例 19	19	1	A	B	B	A	0.05
実施例 20	20	1	A	A	A	B	0.23
実施例 21	21	1	A	A	A	B	0.21
実施例 22	22	1	A	A	A	B	0.29
実施例 23	23	1	A	B	A	B	0.11
実施例 24	24	1	A	B	A	B	0.16
実施例 25	25	1	A	B	A	B	0.16
実施例 26	1	2	A	B	A	B	0.25
比較例 1	26	1	A	B	A	E	0.78
比較例 2	27	1	A	B	A	E	0.80
比較例 3	28	1	A	B	A	E	0.75
比較例 4	29	1	A	B	A	D	0.43
比較例 5	30	1	A	A	A	E	0.51
比較例 6	31	1	A	A	A	D	0.50
参考例 1	32	1	A	C	C	A	0.05
参考例 2	33	1	C	C	B	B	0.22

10

20

30

40

【 0 1 7 6 】

なお、実施例 8 及び 9 の吐出安定性の評価結果は共に B であるが、実施例 8 の方が、ノ

50

ズルチェックパターンの乱れの状態はやや少なかった。このとき、光学顕微鏡でヒーター上のコゲの状態を観察したところ、実施例 8 の方が、コゲの発生が少なかった。

【 0 1 7 7 】

表 6 - 2 : 評価結果

	組み合わせ		液体組成物の 保存安定性	液体組成物の吐出特性		画像の性状	
	液体組成物の種類	インクの種類		フェイス面の状態	吐出安定性	耐擦過性	動摩擦係数
実施例 27	34	1	A	B	A	C	0.40
実施例 28	35	1	A	B	A	C	0.38
実施例 29	36	1	A	B	B	B	0.12
実施例 30	37	1	B	B	B	A	0.10
実施例 31	38	1	A	B	A	C	0.40
実施例 32	39	1	A	B	A	B	0.23
実施例 33	40	1	A	A	A	C	0.30
実施例 34	41	1	A	A	A	C	0.34
実施例 35	42	1	A	B	B	B	0.21
実施例 36	43	1	A	A	A	C	0.32
実施例 37	44	1	A	A	A	C	0.36
実施例 38	45	1	A	A	A	C	0.34
実施例 39	46	1	A	A	A	C	0.32
実施例 40	47	1	A	A	A	C	0.40
実施例 41	48	1	A	B	B	A	0.09
実施例 42	49	1	A	A	A	B	0.25
実施例 43	50	1	A	A	A	B	0.22
実施例 44	51	1	A	A	A	B	0.29
実施例 45	52	1	A	B	A	B	0.11
実施例 46	53	1	A	B	A	B	0.16
実施例 47	39	2	A	B	A	B	0.29
比較例 7	54	1	A	B	A	E	0.58
比較例 8	55	1	A	B	A	D	0.41
比較例 9	56	1	A	B	B	D	0.45
比較例 10	57	1	A	A	A	D	0.48
比較例 11	58	1	A	A	A	D	0.49
参考例 3	59	1	A	C	C	A	0.08
参考例 4	60	1	C	C	B	B	0.26

【 0 1 7 8 】

なお、実施例 29 及び 30 における吐出安定性の評価結果は共に B ランクであるが、実施例 29 のインクの方が、チェックパターンの乱れがやや良好であった。良好な理由としては、ヒーター上のコゲの状態が光学顕微鏡で確認した際、実施例 29 の方が良好であったことが挙げられる。

【 0 1 7 9 】

表6-3: 評価結果

	組み合わせ		液体組成物の 保存安定性	液体組成物の吐出特性		画像の性状	
	液体組成物の種類	インクの種類		フェイス面の状態	吐出安定性	耐擦過性	動摩擦係数
実施例 48	61	1	B	B	A	B	0.15
実施例 49	62	1	A	B	A	B	0.14
実施例 50	63	1	A	B	A	C	0.36
実施例 51	64	1	A	B	A	B	0.13
実施例 52	65	1	A	B	A	C	0.39
実施例 53	66	1	A	B	A	C	0.37
実施例 54	67	1	A	B	B	B	0.17
実施例 55	68	1	B	B	B	B	0.16
実施例 56	69	1	A	B	A	C	0.40
実施例 57	70	1	A	A	A	B	0.30
実施例 58	71	1	A	A	A	C	0.33
実施例 59	72	1	A	B	B	C	0.33
実施例 60	73	1	A	A	A	B	0.24
実施例 61	74	1	A	A	A	C	0.32
実施例 62	75	1	A	A	A	B	0.20
実施例 63	76	1	A	A	A	B	0.18
実施例 64	77	1	A	A	A	C	0.38
実施例 65	78	1	A	B	B	A	0.03
実施例 66	79	1	A	A	A	B	0.14
実施例 67	80	1	A	A	A	B	0.13
実施例 68	81	1	A	A	A	B	0.20
実施例 69	82	1	A	B	A	A	0.05
実施例 70	83	1	A	B	A	A	0.06
実施例 71	84	1	A	B	A	A	0.08
実施例 72	62	2	A	B	A	B	0.21
実施例 73	85	1	B	B	A	C	0.32
比較例 12	86	1	A	B	A	D	0.46
比較例 13	87	1	A	B	A	D	0.45
比較例 14	88	1	A	B	A	D	0.43
比較例 15	89	1	A	B	A	D	0.44
比較例 16	91	1	A	A	A	E	0.51
比較例 17	92	1	A	A	A	D	0.50
比較例 18	90	1	A	B	A	D	0.45
参考例 5	93	1	A	C	C	A	0.04
参考例 6	94	1	C	C	B	B	0.12

【 0 1 8 0 】

なお、実施例 5 4 及び 5 5 の吐出安定性の評価結果は共に B であるが、実施例 5 4 の方が、ノズルチェックパターンの乱れの状態はやや少なかった。このとき、光学顕微鏡でヒ

10

20

30

40

50

ーター上のコゲの状態を観察したところ、実施例54の方が、コゲの発生が少なかった。

【0181】

表6-4：評価結果

	組み合わせ		液体組成物の 保存安定性	液体組成物の吐出特性		画像の性状	
	液体組成物の種類	インクの種類		フェイス面の状態	吐出安定性	耐擦過性	動摩擦係数
実施例74	95	3	A	A	A	C	0.31
実施例75	96	3	A	B	A	B	0.25
実施例76	97	3	A	A	A	C	0.36
実施例77	98	3	A	A	A	C	0.33
実施例78	99	3	A	B	A	B	0.22
実施例79	100	3	A	B	A	B	0.29
実施例80	101	3	A	A	A	C	0.38
実施例81	102	3	A	B	A	B	0.29
実施例82	103	3	A	B	A	B	0.27
実施例83	104	3	A	A	A	B	0.30
実施例84	105	3	A	A	A	C	0.36
実施例85	106	3	A	B	B	B	0.22
比較例19	107	3	A	A	A	D	0.43
比較例20	108	3	A	A	A	D	0.47
比較例21	109	1	A	B	A	E	0.55
比較例22	110	1	A	B	A	E	0.65
比較例23	111	1	A	B	A	E	0.64
参考例7	112	3	A	C	C	B	0.21

【0182】

上記で得られた各液体組成物と各インクとを下記表7に示すように併用して、下記のようにして画像（基準評価画像）を形成した。液体組成物及びインクをそれぞれインクジェット記録装置（商品名：BJF900；キヤノン製）用のインクカートリッジに充填し、液体組成物を前記インクジェット記録装置のイエローインクの位置、また、インクをマゼンタインクの位置にセットした。そして、インクを用いて、吐出量4.5ng、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス片方向記録で記録デューティが100%である画像を形成した。また、上記のようにしてインクを記録媒体に付与した後に、インクで形成した画像の領域及びその周辺に、吐出量4.5ng、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス片方向記録で記録デューティを25%として液体組成物を付与した。得られた記録物について、上記と同様の方法及び評価基準で、耐擦過性及び動摩擦係数の評価を行った。結果を表7に示した。

【0183】

表7：評価結果

	液体組成物の種類	インクの種類	耐擦過性	動摩擦係数
実施例86	25	1	B	0.20
実施例87	39	1	C	0.28
実施例88	84	1	B	0.15
実施例89	96	1	C	0.30

10

【0184】

上記で得られた各液体組成物と各インクとを下記表8に示すように併用して、下記のようにして画像（基準評価画像）を形成した。液体組成物及びインクをそれぞれインクジェット記録装置（商品名：BJF900；キヤノン製）用のインクカートリッジに充填し、液体組成物を前記インクジェット記録装置のマゼンタインクの位置、また、インクをイエローインクの位置にセットした。そして、インクを記録媒体に付与する前に、インクで形成する画像の領域及びその周辺に、吐出量4.5ng、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス片方向記録で50%デューティとして液体組成物を付与した。また、上記のようにして液体組成物を記録媒体に付与した後に、インクで、吐出量4.5ng、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス片方向記録で、記録デューティが100%である画像を形成した。得られた記録物について、上記と同様の方法及び評価基準で、耐擦過性及び動摩擦係数の評価を行った。結果を表8に示した。

20

【0185】

表8：評価結果

	液体組成物の種類	インクの種類	耐擦過性	動摩擦係数
実施例90	25	1	C	0.35
実施例91	39	1	C	0.31
実施例92	84	1	C	0.32
実施例93	96	1	C	0.39

30

【図面の簡単な説明】

40

【0186】

【図1】耐擦過性試験の概念を示す模式図である。

【図2】記録ヘッドの縦断面図である。

【図3】記録ヘッドの横断面図である。

【図4】図1に示した記録ヘッドをマルチ化した記録ヘッドの斜視図である。

【図5】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図6】インクカートリッジの縦断面図である。

【図7】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図8】記録ヘッドの構成の一例を示す模式図である。

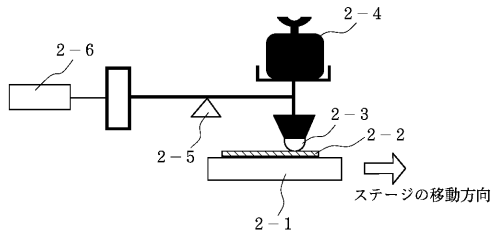
【符号の説明】

50

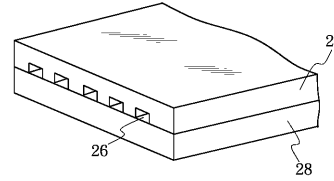
【 0 1 8 7 】

2 - 1 : サンプル固定稼働ステージ	
2 - 2 : サンプル	
2 - 3 : 摩擦物	
2 - 4 : 分銅	
2 - 5 : 天秤機構	
2 - 6 : ロードセル	
1 3 : 記録ヘッド	
1 4 : ノズル	
1 5 : 発熱素子基板	10
1 6 : 保護層	
1 7 - 1、1 7 - 2 : 電極	
1 8 : 発熱抵抗体層	
1 9 : 蓄熱層	
2 0 : 基板	
2 1 : インク	
2 2 : 吐出口	
2 3 : メニスカス	
2 4 : インク滴	
2 5 : 記録媒体	20
2 6 : マルチノズル	
2 7 : ガラス板	
2 8 : 記録ヘッド	
4 0 : インク袋	
4 2 : 栓	
4 4 : インク吸収体	
4 5 : インクカートリッジ	
5 1 : 給紙部	
5 2 : 紙送りローラー	
5 3 : 排紙ローラー	30
6 1 : ブレード	
6 2 : キャップ	
6 3 : インク吸収体	
6 4 : 吐出回復部	
6 5 : 記録ヘッド	
6 6 : キャリッジ	
6 7 : ガイド軸	
6 8 : モーター	
6 9 : ベルト	
7 0 : 記録ユニット	40
7 1 : 記録ヘッド	
7 2 : 大気連通口	
8 0 : インク流路	
8 1 : オリフィスプレート	
8 2 : 振動板	
8 3 : 圧電素子	
8 4 : 基板	
8 5 : 吐出口	

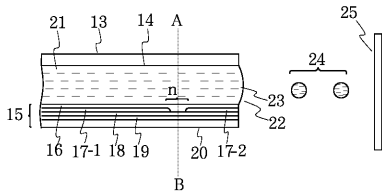
【図1】



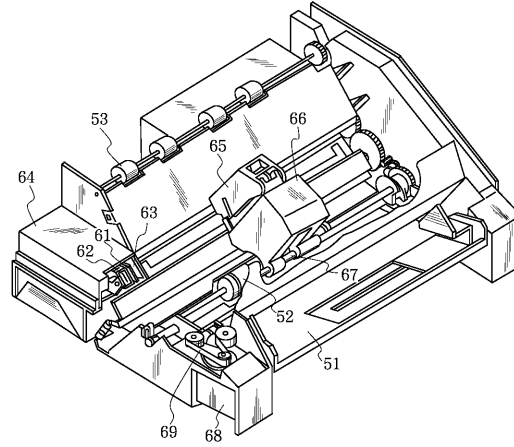
【図4】



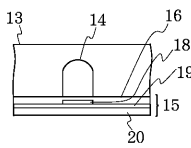
【図2】



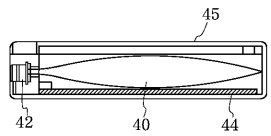
【図5】



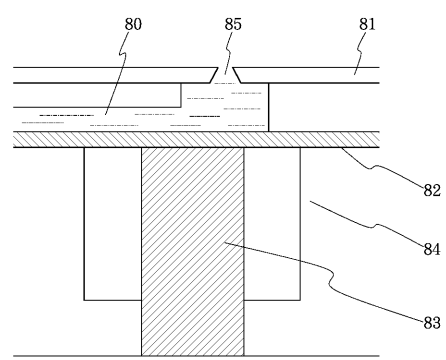
【図3】



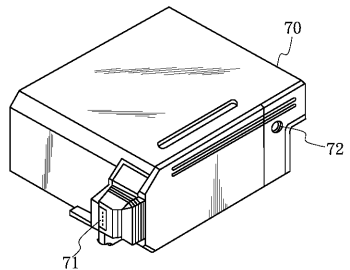
【図6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

- (72)発明者 辻村 政史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 袴田 慎一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 高田 祐子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 山田 麻衣子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 特開2002-030237(JP,A)
特開2003-253166(JP,A)
国際公開第2004/092285(WO,A1)
特開2003-238857(JP,A)
特表2008-508120(JP,A)
特開平09-194782(JP,A)
特開2006-022328(JP,A)
特開2000-044858(JP,A)
特開平11-043639(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K	3/00 - 13/08
C08L	1/00 - 101/14
B41J	2/01
B41J	2/165 - 2/185
B41J	2/21 - 2/215
B41M	5/00
B41M	5/50 - 5/52