

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5995396号
(P5995396)

(45) 発行日 平成28年9月21日(2016.9.21)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/00	(2014.01)	C09D 11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 2/01	501
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E

請求項の数 8 (全 89 頁)

(21) 出願番号	特願2009-168350 (P2009-168350)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年7月17日(2009.7.17)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(65) 公開番号	特開2010-59401 (P2010-59401A)	(74) 代理人	100135987 弁理士 菅野 重慶
(43) 公開日	平成22年3月18日(2010.3.18)	(72) 発明者	藤岡 文章 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
審査請求日	平成24年7月13日(2012.7.13)	(72) 発明者	齋藤 貴史 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
審査番号	不服2014-24542 (P2014-24542/J1)		
審査請求日	平成26年12月2日(2014.12.2)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-205649 (P2008-205649)		
(32) 優先日	平成20年8月8日(2008.8.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット、インクジェット記録方法、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】

第1のインクと第2のインクとを独立して有してなる、複数のインクで構成されるインクジェット用のインクセットであって、

前記第1のインクが、少なくとも、顔料粒子の表面に官能基を有する顔料と、該顔料に対する吸着作用をもつ化合物とを含有してなり、前記官能基が、原子団に少なくともひとつのアニオン性基が結合したものであり、前記顔料粒子の表面における官能基の密度が、 $1.5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以上 $2.5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以下であり、前記顔料の疎水性の高い部分に対する吸着作用をもつ化合物が、界面活性剤、防腐剤、防カビ剤、及び、疎水性ユニットを有する水溶性樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、

前記第2のインクが、少なくとも、樹脂により分散された顔料と、変性シロキサン化合物とを含有してなり、

前記第1のインクが、前記変性シロキサン化合物を含有しないことを特徴とするインクセット。

【請求項2】

前記原子団が、炭素原子数1乃至12の直鎖若しくは分岐のアルキレン基、置換若しくは非置換のフェニレン基、及び、置換若しくは非置換のナフチレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のインクセット。

【請求項3】

前記顔料に対する吸着作用をもつ化合物が、界面活性剤である請求項1又は2に記載の

インクセット。

【請求項 4】

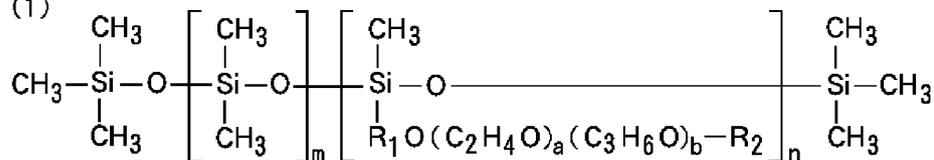
前記界面活性剤の、前記顔料粒子の表面に官能基を有する顔料に対する吸着作用が、前記変性シロキサン化合物の、前記顔料粒子の表面に官能基を有する顔料に対する吸着作用よりも強い請求項 3 に記載のインクセット。

【請求項 5】

前記変性シロキサン化合物が、下記式 (1) で表されるシリコンオイル、下記式 (2) で表されるシリコンオイル、及び下記式 (3) で表されるシリコンオイルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、

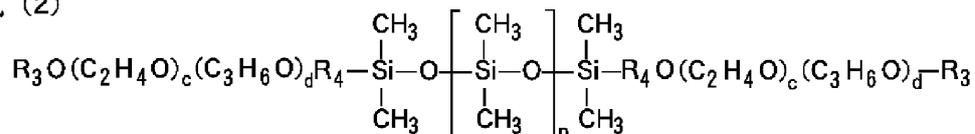
前記第 2 のインクがさらに樹脂を含有してなり、該樹脂が、酸価が 90 mg KOH / g 以上 150 mg KOH / g 以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $3.7 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である樹脂群 A、及び、酸価が 150 mg KOH / g を超えて 200 mg KOH / g 以下であり、かつ、樹脂を構成するモノマーの溶解度パラメーターより算出される樹脂の水素結合項 (h) が $1.0 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以上 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下である樹脂群 B から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

式 (1)



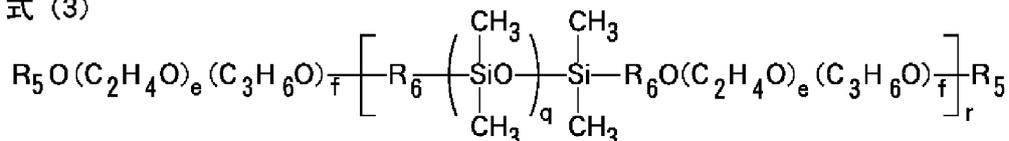
(式 (1) で表されるシリコンオイルの重量平均分子量は 8,000 以上 30,000 以下であり、式 (1) 中、 R_1 は炭素数 1 以上 20 以下のアルキレン基であり、 R_2 は水素原子又は炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基であり、 m は 1 以上 250 以下、 n は 1 以上 100 以下、 a は 1 以上 100 以下、 b は 0 以上 100 以下である。)

式 (2)



(式 (2) で表されるシリコンオイル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 はそれぞれ独立に、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) で表されるシリコンオイルは、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 はそれぞれ独立に、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。)

【請求項 6】

前記変性シロキサン化合物が、下記一般式 (I) で表されるノニオン性ユニット、及び

10

20

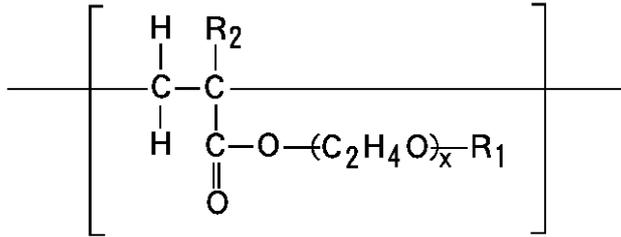
30

40

50

ポリシロキサン構造を有するユニットを少なくとも含んでなるグラフトポリマーである請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

一般式 (1)



10

(一般式 (I) 中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 x は 1 又は 2 である。)

【請求項 7】

記録ヘッドから複数のインクをそれぞれ吐出して、記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法であって、前記複数のインクが、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のインクセットを構成する第 1 のインク及び第 2 のインクの組み合わせを含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 8】

インクカートリッジに収容された複数のインクを記録ヘッドからそれぞれ吐出させて、記録媒体への記録を行うインクジェット記録装置であって、前記複数のインクが、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のインクセットを構成する第 1 のインク及び第 2 のインクの組み合わせを含むことを特徴とするインクジェット記録装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色材として顔料を含有する複数のインクで構成されるインクセット、該インクセットを用いたインクジェット記録方法、及びインクジェット記録装置に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット用のインクでは、色材として顔料を含有する顔料インクが、近年、オフィスやホーム用途に用いられる小型プリンタ用としてだけでなく、ポスターや広告を印刷する用途に用いられる大判プリンタ用としても広く適用されている。大判プリンタに使用される記録媒体は、多岐に渡り、例えば、光沢紙、マット紙、普通紙、さらには、基材の風合いを生かしたアート紙などが挙げられる。

30

【0003】

顔料インクに用いられる顔料としては、疎水部と親水部を有する分散ポリマーによって水性媒体中に分散される樹脂分散型顔料(特許文献 1 参照)や、顔料粒子の表面に親水性基を導入してなる自己分散型顔料(特許文献 2 及び 3 参照)などが挙げられる。樹脂分散型顔料を含有してなるインクを用いて光沢紙に記録した画像は、光沢性に優れる。また、自己分散型顔料を含有してなるインクを用いて、普通紙、マット紙、アート紙などに記録した画像は、画像濃度が高く、さらに耐ブリーディング性や文字品位などにも優れる。さらに、近年では、記録媒体の種類によらずに良好な画像品位を得るため、樹脂分散型顔料を含有してなるインクと自己分散型顔料を含有してなるインクとを併用して、画像を記録することも提案されている(特許文献 4 参照)。

40

【0004】

また、大判プリンタで印刷する際には、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、画像を記録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。すなわち、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が、このと

50

き、顔料インクで記録した画像に傷が付き、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、顔料インクを用いてアート紙などに記録した画像を絵画として壁面に貼るような場合に、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にも、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。以上のように、大判プリンタに用いるインクとして顔料インクを選択した場合には、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、従来よりも格段に高いレベルの耐擦過性を実現することが大きな課題となっている。

【0005】

これに対して、これまでも、顔料インクで記録した画像の耐擦過性は課題となっていたため、かかる課題を解決するために様々な方法が提案されている。しかし、その多くが、オフィスやホームで用いられる小型プリンタ用の顔料インクとして検討が行われているため、従来の技術を用いるだけでは、指で画像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。つまり、今もなお、前記したような、鋭利なものが画像に触れた場合に生じる耐擦過性の課題を解決することはできていないのである。

10

【0006】

無論、鋭利なものが触れるような状況においても耐擦過性を満足し得る画像の提供を可能とすべく、より高いレベルの画像の耐擦過性を得るための方法に関する提案はいくつかある。例えば、インクジェット用インクで記録した画像の上に特定の化合物を付与することで、画像の滑り性を高め、画像の耐擦過性を向上させることに関する提案がある（特許文献5及び6参照）。また、特定の樹脂及び特定のポリエーテル変性オルガノシロキサンを含有するインクを用いることで、画像の耐擦過性及び耐スクラッチ性を向上させることに関する提案がある（特許文献7参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平06-306317号公報

【特許文献2】特開2002-322394号公報

【特許文献3】特開2007-099916号公報

【特許文献4】特開2003-213170号公報

【特許文献5】特開2000-108495号公報

【特許文献6】特開2004-284362号公報

【特許文献7】特開2003-192964号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らは、大判プリンタ用にも適用可能な、複数の顔料インクを独立に組み合わせ得るインクセットを提供するために、以下のような検討を行った。具体的には、爪などの鋭利なもので触れた場合でもできるだけ傷が付かないような画像の記録が可能な顔料インクについて、上記特許文献に記載された技術を中心に検討した。その検討の中で、変性シロキサン化合物を顔料インクに含有させることで、画像に滑り性が付与されるようになり、従来の顔料インクよりも耐擦過性に優れた画像の記録が可能な顔料インクが得られることがわかった。しかし、検討の過程で、自己分散型顔料を含有するインクの場合は、変性シロキサン化合物を含有させると、樹脂分散型顔料を含有するインクの場合と比べて、画像の耐擦過性が向上しにくいという新たな課題が発生することがわかった。特に、高い画像濃度を得るために顔料粒子の表面に導入される親水性基の密度を少なくした場合には、上記の課題がより顕著に生じることもわかった。

40

【0009】

さらに、本発明者らが検討を進めると、自己分散型顔料を含有するインクと、変性シロキサン化合物を含有するインクとを組み合わせたインクセットを用いて画像を記録した場合にも、得られる画像の耐擦過性が低下する現象が起きた。つまり、記録媒体上で、自己

50

分散型顔料と変性シロキサン化合物とが混ざり合うことによっても、先に述べたような、自己分散型顔料と変性シロキサン化合物とを共に含有するインクで発生した現象と同様の現象が起こった。このことは、自己分散型顔料を含有するインクを用いると画像濃度の高い画像の記録が可能であるが、変性シロキサン化合物を含有するインクと組み合わせて記録した画像の耐擦過性を向上させようとした場合には、その効果が十分に得られないことを意味する。

【0010】

したがって、本発明の目的は、自己分散型顔料を含有してなるインクと、変性シロキサン化合物を含有してなるインクとを組み合わせる画像を記録した場合に、画像濃度と耐擦過性とが共に向上した画像とできるインクセットを提供することにある。また、本発明の別の目的は、複数のインクを組み合わせるインクセットを用いることで、高い画像濃度と優れた耐擦過性とを有する画像記録が達成されるインクジェット記録方法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】

【0011】

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、本発明は、第1のインクと第2のインクとを独立して有してなる、複数のインクで構成されるインクジェット用のインクセットであって、前記第1のインクが、少なくとも、顔料粒子の表面に官能基を有する顔料と、該顔料に対する吸着作用をもつ化合物とを含有してなり、前記官能基が、原子団に少なくともひとつのアニオン性基が結合したものであり、前記顔料粒子の表面における官能基の密度が、 $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上 $2.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下であり、前記顔料の疎水性の高い部分に対する吸着作用をもつ化合物が、界面活性剤、防腐剤、防カビ剤、及び、疎水性ユニットを有する水溶性樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種であり、前記第2のインクが、少なくとも、樹脂により分散された顔料と、変性シロキサン化合物とを含有してなり、前記第1のインクが、前記変性シロキサン化合物を含有しないことを特徴とするインクセットである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、自己分散型顔料を含有するインクと、変性シロキサン化合物を含有するインクとの組み合わせを有するにもかかわらず、高い画像濃度と優れた耐擦過性とを両立した画像が得られるインクセットが提供される。また、本発明の別の実施態様によれば、複数のインクを組み合わせるインクセットを用いて記録した画像が、高い画像濃度と優れた耐擦過性とを実現したものとなるインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】耐擦過性試験の概念を示す模式図である。

【図2】インクジェット記録装置の斜視図である。

【図3】インクジェット記録装置の機構部の斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の断面図である。

【図5】ヘッドカートリッジにインクカートリッジを装着する状態の斜視図である。

【図6】ヘッドカートリッジの分解斜視図である。

【図7】ヘッドカートリッジにおける記録素子基板を示す正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。なお、本発明においては、以下、顔料粒子の表面に官能基を有する顔料のことを「自己分散型顔料」ということがある。つまり、第1のインクは、「自己分散型顔料」を含有してなるものである。

【0015】

先ず、本発明に至るまでの経緯を説明する。先ず、本発明者らは、自己分散型顔料を含

10

20

30

40

50

有するインクと、変性シロキサン化合物を含有するインクとを用いて、これらのインクが少なくとも一部で重なるようにして2次色の画像を記録した際に、画像の耐擦過性が低下するという現象についての解明を行った。その結果、これらのインクが付与された記録媒体上においては、以下のような現象が起こっていると本発明者らは推測した。

【0016】

自己分散型顔料を含有するインクと変性シロキサン化合物を含有するインクとを用い、これらのインクが少なくとも一部で重なるようにして2次色の画像を記録すると、記録媒体上において、これらのインクは混ざり合う。この際、変性シロキサン化合物が、自己分散型顔料に吸着することが本発明者らの検討でわかった。このことは以下のような理由によるものと考えられる。すなわち、疎水性が高い変性シロキサン化合物は、インク中において、より疎水的な部位へ配向しようとする。ここで、自己分散型顔料は、樹脂分散型顔料とは異なり、顔料粒子の表面の露出部位が多く、この露出部位は疎水性が高い。したがって、変性シロキサン化合物は、自己分散型顔料の露出部位へ吸着しやすくなり、その結果、自己分散型顔料粒子の表面に変性シロキサン化合物が吸着するようになると考えられる。そして、自己分散型顔料に吸着した変性シロキサン化合物は、その分子構造中にシロキサン結合を有し、滑り性を付与する性質を有するため、画像を構成する該顔料粒子同士にずり現象（互いに擦れ合う現象）を誘発させる。その結果、自己分散型顔料を含有するインクと変性シロキサン化合物を含有するインクとを用いて記録した画像は、その耐擦過性が低下するものと考えられる。

【0017】

そこで、本発明者らは、自己分散型顔料を含有する第1のインクと、変性シロキサン化合物を含有する第2のインクとが記録媒体上で混ざり合う際に、自己分散型顔料に対する変性シロキサン化合物の吸着をできるだけ抑制させることについて検討を行った。その結果、予め、自己分散型顔料粒子の表面の疎水性部位を保護することで、自己分散型顔料への変性シロキサン化合物の吸着を抑制できるという結論に至り、本発明に到達した。具体的には、自己分散型顔料を含有する第1のインク中に、さらに、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物を含有させることで、該吸着作用をもつ化合物は自己分散型顔料に選択的に吸着する。これにより、自己分散型顔料粒子の表面の疎水性部位が、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物により保護され、自己分散型顔料への変性シロキサン化合物の吸着が抑制される。なお、このようなメカニズムを考慮すると、第1のインクは、少なくとも第2のインクに含有させる変性シロキサン化合物を含有しないことが好ましく、さらには、第1のインクはいずれの種類の変性シロキサン化合物も含有しないことがより好ましい。

【0018】

上述したように、本発明の最大のポイントは、第1のインクを、自己分散型顔料と該顔料に対する吸着作用をもつ化合物とを含有する構成とすることで、該自己分散型顔料に、第2のインク中の変性シロキサン化合物を吸着させにくくしたことにある。このように構成することで、自己分散型顔料を含有するインクと、変性シロキサン化合物を含有するインクとを用いて画像を記録した際に生じる、画像の耐擦過性の低下が抑制される。その結果、自己分散型顔料を用いることで高い画像濃度を得ると同時に、自己分散型顔料と変性シロキサン化合物とを用いて画像を記録した際に生じる耐擦過性の低下の抑制を達成する。本発明者らは、上記効果を、より高いレベルで安定して得るためにさらなる検討を行った結果、自己分散型顔料を特定の表面特性を有するものとするのが有効であることも見出した。すなわち、本発明は、第1のインクと第2のインクとを独立に有してなる、複数のインクで構成されるインクジェット用のインクセットであって、これらのインクが以下の構成を有することを特徴とする。第1のインクが、顔料粒子の表面に官能基を有する顔料と、該顔料に対する吸着作用をもつ化合物とを含有してなること。第1のインクに含有される前記顔料の顔料粒子の表面における官能基の密度が、 $1.5 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 以上 $2.6 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ 未満であること。第2のインクが、顔料と、変性シロキサン化合物とを含有してなること。以下、これらの成分について説明する。

【0019】

[インクセットを構成する第1のインク]

以下、本発明のインクセットを構成する第1のインクに含有させる各成分について説明する。第1のインクは、少なくとも、自己分散型顔料と、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物とを含有してなるが、先ず、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物について説明する。

【0020】

<自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物>

自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物としては、本発明の目的を達成させることが可能であり、かつ、自己分散型顔料の分散安定性を低下させないものであれば、どのようなものでも使用することができる。例えば、自己分散型顔料へ吸着する化合物としては、その構造中に疎水性部位を持つ化合物が挙げられる。このようなものの具体例として、界面活性剤、防腐剤、防カビ剤、疎水性ユニットを有する水溶性樹脂などが挙げられる。

10

【0021】

(界面活性剤)

この際に使用できる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などが挙げられる。具体的には、下記に挙げるようなものを使用できる。勿論、本発明は下記に挙げるような界面活性剤に限られるものではない。

20

【0022】

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

【0023】

カチオン性界面活性剤の具体例としては、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ-4-ビニルピリジン誘導体などが挙げられる。

30

【0024】

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

【0025】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアラキルアルキルエーテルなどのエーテル系化合物、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系化合物、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどのアセチレングリコール系化合物が挙げられる。

40

【0026】

(防腐剤・防カビ剤)

50

防腐剤、防カビ剤の具体例としては、有機硫黄系化合物、有機窒素硫黄系化合物、ペンタクロロフェノールナトリウムなどの有機ハロゲン系化合物、ハロアリルスルホン系化合物、ヨードプロパギル系化合物、N - ハロアルキルチオ系化合物、ニトリル系化合物、ピリジン系化合物、8 - オキシキノリン系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンマグネシウムクロライド、5 - クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オンカルシウムクロライドなどのイソチアゾリン系化合物、ジチオール系化合物、2 - ピリジンチオール - 1 - オキサイドナトリウムなどのピリジンオキソ系化合物、ニトロプロパン系化合物、有機スズ系化合物、フェノール系化合物、第4アンモニウム塩系化合物、トリアジン系化合物、チアジアジン系化合物、アニリド系化合物、アダマンタン系化合物、ジチオカーバメイト系化合物、ブロム化インダノン系化合物、ベンジルブロムアセテート系化合物、無水酢酸ソーダなどの無機塩系などの化合物が挙げられる。その他に、プロキセルGXL(S)、プロキセルXL-2(S)(以上、アビシア製)などのソルビン酸ソーダや安息香酸ナトリウムが挙げられる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

【0027】

(疎水性ユニットを有する水溶性樹脂)

本発明で使用できる疎水性ユニットを有する水溶性樹脂の具体例としては、以下に挙げるようなモノマーのうち少なくとも2種類のモノマーで形成された樹脂が挙げられる。該樹脂は、樹脂を構成するユニットのうち少なくともひとつは疎水性ユニットであることを要し、さらに水溶性ユニットを有することが好ましく、樹脂が水溶性を示すものであることを要する。このような水溶性樹脂を合成するために使用することができるモノマーとしては、以下のようなものが挙げられる。スチレン又はその誘導体、ビニルナフタレン又はその誘導体などの疎水性モノマー、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、アクリル酸又はその誘導体、マレイン酸又はその誘導体、イタコン酸又はその誘導体、フマル酸又はその誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミドなどの親水性モノマー。

【0028】

なお、本発明において、第1のインクの構成成分として用いる、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物は、上記で述べた界面活性剤、防腐剤、防カビ剤、水溶性樹脂などに限られるものではない。すなわち、自己分散型顔料へ吸着でき、該化合物を含有するインクを、変性シロキサン化合物を含有するインクと組み合わせて用いて画像を記録した場合に、耐擦過性の低下の抑制と高い画像濃度とを両立した画像を得ることができる化合物であれば、使用できる。

【0029】

本発明においては、第1のインク中における、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物の含有量(質量%)が、顔料の含有量(質量%)に対する質量比率で、0.05倍以下であることが好ましい。すなわち、(自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物の含有量/顔料の含有量) = 0.05以下であることが好ましい。また、上記質量比率の下限は0.00倍を超えることが好ましい。なお、上記の自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物及び顔料の含有量とは、それぞれ、第1のインク全質量中における各成分の含有量のことである。上記質量比率を満足することで、インク中における顔料の分散を妨げることなく、前記顔料粒子の表面を、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物で十分に保護することが可能となる。

【0030】

本発明においては、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物として、界面活性剤を用いることが特に好ましい。これは、界面活性剤は、1つの分子中に疎水性部位と親水性部位とを併せ持ち、上記で述べた、自己分散型顔料粒子の表面を保護する効果が高く、本発明の効果を特に顕著に得ることができるためである。

10

20

30

40

50

【0031】

さらに、本発明者らの検討によると、この場合に使用する界面活性剤としては、自己分散型顔料に対する吸着作用が、第2のインクに含有される変性シロキサン化合物の自己分散型顔料に対する吸着作用より強いものであることが好ましい。このような関係を満足する界面活性剤と自己分散型顔料とを1つのインク中に併存させることで、予め、自己分散型顔料粒子の表面を界面活性剤で特に効果的に保護しておくことができる。本発明では、自己分散型顔料と変性シロキサン化合物とを、それぞれ異なるインク中に含有させている。そして、自己分散型顔料粒子の表面が界面活性剤で保護されていると、記録媒体上で自己分散型顔料と変性シロキサン化合物が混ざり合ったとしても、界面活性剤と変性シロキサン化合物との交換は起こりにくくなる。すなわち、第1のインクと第2のインクが記録媒体に重ねて付与された場合に、インクが記録媒体に浸透し、乾燥するまでの短い時間においては、自己分散型顔料粒子の表面に吸着している界面活性剤と変性シロキサン化合物との交換が起こることはない。このため、上記したような特性の界面活性剤を使用することで、自己分散型顔料を含有するインクに変性シロキサン化合物を用いた場合に生じる、画像の耐擦過性の低下が、特に顕著に抑制される。上記したような関係を満足する界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物や、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどの界面活性剤が挙げられる。アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物の具体例としては、アセチレノール：E40、E100（以上、川研ファインケミカル製）などが挙げられる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの具体例としては、EMALEX：105、110、115、120、125、130、505H、510、515、520、550（以上、日本エマルジョン製）。BC-20、BO-20V、BO-50V（以上、日光ケミカルズ製）などが挙げられる。

10

20

【0032】

（ある化合物が自己分散型顔料に対する吸着作用をもつかを判定する方法）

ある化合物が、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつかどうかを判定する方法の一例を、化合物の具体例として界面活性剤を挙げて説明する。以下、顔料に吸着していない状態の界面活性剤を「フリーの界面活性剤」ということがある。

【0033】

まず、自己分散型顔料と界面活性剤とを含有するインクを400，000G、16時間の条件で遠心分離を行い、上澄み部分の液体を採取する。その後、得られた液体からフリーの界面活性剤を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）などにより分離し、そのピーク面積からフリーの界面活性剤の含有量を算出する。インク中の全ての界面活性剤の含有量と、上記方法により算出したフリーの界面活性剤の含有量との差が、自己分散型顔料に吸着した界面活性剤の含有量となる。そして、上記方法によって得た自己分散型顔料に吸着した界面活性剤の含有量の値によって、自己分散型顔料に対する吸着作用の判定を行う。例えば、自己分散型顔料に吸着した界面活性剤の含有量の割合が、全体の10%以上の場合に、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物であると判定できる。

30

【0034】

なお、上記方法において、遠心分離を行った後に採取する上澄み部分の液体中には微細な顔料が含まれる場合がある。しかし、その顔料は、非常に少なく、無視できる程度の量であるため、上記の手順で算出されるフリーの界面活性剤の含有量を、実質的なフリーの界面活性剤の含有量とすることができる。

40

【0035】

また、自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物がHPLCで定量できない場合は、NMRや酸析など、その化合物に適した分析機器や採取方法を用いて定量する。その他は、上記手順と同様にして自己分散型顔料に対する吸着作用をもつ化合物であるかどうかを判定することができる。

【0036】

（ある化合物の自己分散型顔料に対する吸着作用が、変性シロキサン化合物の吸着作用よりも強いかなかを判定する方法）

50

次に、ある化合物の自己分散型顔料に対する吸着作用が、変性シロキサン化合物の前記自己分散型顔料に対する吸着作用より強いかなかを判定する方法の一例を、化合物の具体例として界面活性剤を挙げて説明する。

【0037】

まず、自己分散型顔料に対して界面活性剤がどの程度吸着しているかは、界面活性剤のみを含有する水溶液の表面張力と、自己分散型顔料及び界面活性剤を含有する水溶液の表面張力との差から見積もることができる。また、自己分散型顔料に対して変性シロキサン化合物がどの程度吸着しているかも、この方法と同様の方法で見積もることができる。

【0038】

自己分散型顔料に対して界面活性剤がどの程度吸着しているかを判定する方法を詳しく説明すると、以下の通りである。まず、界面活性剤のみを所定の濃度で含有する水溶液Aの表面張力と、水溶液Aと同濃度の界面活性剤、及び所定の濃度の自己分散型顔料を含有する水溶液Bの表面張力を比較する。その際、水溶液Bにおいて、自己分散型顔料に対して界面活性剤が殆ど吸着していない場合は、水溶液A及び水溶液Bの表面張力はほぼ等しくなる。逆に、水溶液Bにおいて、自己分散型顔料に対して界面活性剤が吸着している場合は、水溶液Aの表面張力に比べて、水溶液Bの表面張力が高くなる。つまり、このようにして調製した水溶液A及び水溶液Bの表面張力の差が大きいほど、界面活性剤の自己分散型顔料に対する吸着作用が強いことを示している。

【0039】

より具体的には、以下のようにして判定を行うことができる。界面活性剤及び水を含有し、界面活性剤の濃度が 2 mmol/kg である液体〔液体1〕と、界面活性剤、自己分散型顔料、及び水を含有し、界面活性剤の濃度が 2 mmol/kg で、自己分散型顔料の濃度が4質量%である液体〔液体2〕とを調製する。次に、これらの液体の表面張力を測定する。上記のようにして調製した〔液体1〕及び〔液体2〕を十分攪拌した後、室温(25)における〔液体1〕の表面張力A(mN/m)、及び〔液体2〕の表面張力B(mN/m)をそれぞれ測定する。このようにして測定したA及びBの値が、 $B > A$ の関係を満足する場合、界面活性剤は自己分散型顔料に対して吸着していると判断することができる。さらに、 $B - A$ の値が2以上であれば、界面活性剤の自己分散型顔料に対する吸着作用が強いと判断することができる。

【0040】

また、自己分散型顔料に対して変性シロキサン化合物がどの程度吸着しているかについては、界面活性剤に代えて変性シロキサン化合物を用いること以外は、上記と同様にして表面張力A及び表面張力Bをそれぞれ測定することにより行う。さらに、これらの値から、 $B - A$ の値を求め、この値を、界面活性剤を用いた場合の $B - A$ の値と比較することで、界面活性剤の自己分散型顔料に対する吸着作用が、変性シロキサン化合物の自己分散型顔料に対する吸着作用より強いかなかを判定することができる。具体的には、界面活性剤を用いた場合の $B - A$ の値が、変性シロキサン化合物を用いた場合の $B - A$ の値より2以上大きければ、界面活性剤の自己分散型顔料に対する吸着作用が、変性シロキサン化合物の前記自己分散型顔料に対する吸着作用より強いと判断する。

【0041】

なお、上記〔液体2〕を調製する際に、自己分散型顔料をインクから採取する場合には、限外ろ過や遠心分離、減圧・高温環境下による乾燥などにより、自己分散型顔料以外の成分をできるだけ除去しておくことが好ましい。自己分散型顔料以外の成分、例えば、インク中の水溶性有機溶剤、界面活性剤、添加剤などが多く存在していると、それらの成分によって液体の表面張力が変化したり、自己分散型顔料に対する界面活性剤の吸着の程度が変化したりする可能性がある。これにより、正確な判定結果が得られない場合がある。インクから採取した自己分散型顔料及び水を含有し、自己分散型顔料の濃度が4質量%である液体の表面張力が 65 mN/m 以上となるように上記〔液体2〕を調製して、上記判定を行うことが好ましい。

【0042】

< 顔料 >

本発明において、第1のインクに使用する顔料は、顔料粒子の表面に官能基を有したものであり、さらに、前記顔料粒子の表面における官能基密度が、 $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上 $2.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満である自己分散型顔料であることが必要である。前記官能基密度が $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 未満であると、顔料の分散安定性に寄与する官能基の量が十分でないため、インク中における顔料の分散安定性が低下し、インクの保存安定性が十分に得られない。逆に、前記官能基密度が $2.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上であると、顔料の分散安定性が高くなり、インクが記録媒体に付与された際において、顔料が水性媒体と共に記録媒体に浸透しやすくなる。その結果、画像の画像濃度が十分に得られない。

【0043】

本発明において、第1のインクに使用する顔料は、下記に列挙するような無機顔料や有機顔料の粒子の表面に特定量の官能基を結合させた自己分散型顔料である。本発明において、官能基とは、イオン性基や、原子団(-R-)に少なくともひとつのイオン性基が結合したものである。このような自己分散型顔料を用いることにより、顔料をインク中に分散するための分散剤の添加が不要となるか、又は分散剤の添加量を少量とすることができる。

【0044】

上記したイオン性基としては、アニオン性基が特に好適であり、具体的には、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^-$ などが挙げられる。なお、これらの式中、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムである。アルカリ金属の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。また、有機アンモニウムの具体例としては、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メタノールアンモニウム、ジメタノールアンモニウム、トリメタノールアンモニウムなどが挙げられる。なお、インク中の官能基の形態は、その一部が解離した状態、又は完全に解離した状態のいずれの形態であってもよい。

【0045】

また、上記した原子団(-R-)の具体例としては、メチレン基、エチレン基、及びプロピレン基などの炭素原子数1乃至12の直鎖若しくは分岐のアルキレン基、置換若しくは非置換のフェニレン基、置換若しくは非置換のナフチレン基などが挙げられる。フェニレン基及びナフチレン基の置換基としては、例えば、炭素数1乃至6の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。これらの原子団(-R-)と、イオン性基の組み合わせの具体例としては、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COO}^-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3-(\text{COO}^-)_2$ 基など(Mは上記と同様に定義される)が挙げられる。

【0046】

官能基としてアニオン性基を有する自己分散型顔料は、例えば、顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法により製造することができる。この方法によって、顔料粒子の表面に $-\text{COONa}$ 基を化学結合させることができる。また、官能基として原子団に少なくともひとつのアニオン性基が結合した基を有する自己分散型顔料は、例えば、アニオン性基を有する芳香族アミンに亜硝酸を作用させてジアゾニウム塩とし、顔料に結合させる方法により製造することができる。この方法によって、顔料粒子の表面に原子団として芳香環が結合し、該芳香環が少なくともひとつのアニオン性基を有する自己分散型顔料を得ることができる。

【0047】

本発明においては、顔料粒子の表面における官能基密度は以下のようにして算出した値を用いる。まず、必要に応じてインク中の顔料粒子の表面における官能基(イオン性基や原子団に少なくともひとつのイオン性基が結合した基)の対イオンを常法によりナトリウムイオンにイオン交換する。その後、インクから顔料をろ過などにより分離して、顔料を乾燥させる。次に、この顔料をイオン交換水に添加し、この液体についてイオンメーターを用いてナトリウムイオン濃度を測定し、その値から自己分散型顔料の官能基密度(mm

10

20

30

40

50

mol/g)に換算することにより求めることができる。ここで、官能基が、原子団に複数のイオン性基が結合した基である場合には、上記で求めたナトリウムイオン濃度をひとつの原子団当たりのイオン性基の数で割ることで、自己分散型顔料の官能基密度を求めることができる。なお、mmol/gから $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ へは、一般的なBET法などにより測定した顔料の比表面積の値を用いて換算することができる。

【0048】

本発明において、第1のインク中における顔料の含有量(質量%)は、第1の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。

【0049】

(無機顔料)

ブラックインクとする場合、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無機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。

レイヴァン：1170、1190ULTRA-II、1200、1250、1255、1500、2000、3500、5000ULTRA、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)。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

【0050】

また、新たに調製したカーボンブラックをブラックインクとする場合の無機顔料として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。

【0051】

(有機顔料)

カラーインクとする場合、顔料としては、有機顔料を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られるものではない。

【0052】

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、120、125、128など。同：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られるものではない。

10

【0053】

<水性媒体>

本発明において、第1のインクには、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。第1のインク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量%）は、第1の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。

【0054】

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-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-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類。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類。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、sec-ブタノール、tert-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類。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類。アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オンなどのケトン類又はケトアルコール類。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-ヘキサントリオールなどのポリオール類。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。

20

30

【0055】

水は、脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。第1のインク中の水の含有量（質量%）は、第1の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。

40

【0056】

<その他の成分>

本発明において、第1のインクには、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。第1のインク中の保湿性固形分の含有量（質量%）は、第1の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。

【0057】

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

50

、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。

【0058】

[インクセットを構成する第2のインク]

以下、本発明のインクセットを構成する第2のインクに含有させる各成分について説明する。本発明のインクセットを構成する第2のインクは、少なくとも、顔料と変性シロキサン化合物とを含有してなるものであり、上記で説明した構成を有する第1のインクと組み合わせることで、画像の画像濃度と耐擦過性とを向上させることができる。また、第2のインクは、変性シロキサン化合物として後述する群から選択される特定のシリコーンオイルを含有してなり、さらに、後述する特定の樹脂を含有してなる構成のものであることが好ましい。また、本発明において、第2のインクは、変性シロキサン化合物として後述する特定のシリコングラフトポリマーを用いる構成であることも好ましい。

10

【0059】

<シリコーンオイル>

第2のインクに好ましく用いることができる変性シロキサン化合物としては、例えば、以下の特定のシリコーンオイルからなる群から選択されたものが挙げられる。すなわち、下記式(1)で表されるシリコーンオイル、下記式(2)で表されるシリコーンオイル、及び下記式(3)で表されるシリコーンオイルからなる群から選ばれる少なくとも1種のシリコーンオイルが挙げられる。これらのシリコーンオイルは、主鎖にポリシロキサン構造を有する化合物である。また、これらのシリコーンオイルは、後述する特定の樹脂と共に第2のインクの構成成分とされる。このような構成の第2のインクを用いて、例えば、コート層を有する記録媒体に1次色の画像を記録した場合には、画像の耐擦過性を特に顕著に向上させることができる。したがって、第2のインクに上記構成のインクを用いれば、2次色の画像の耐擦過性のみならず、1次色の画像の耐擦過性をも向上させることができるので、より耐擦過性に優れた画像を得ることが可能となる。

20

【0060】

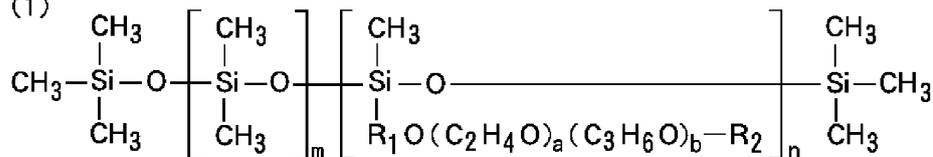
なお、下記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表されるシリコーンオイル中において、(C₂H₄O)はエチレンオキシドユニット、(C₃H₆O)はプロピレンオキシドユニットをそれぞれ示している。また、各シリコーンオイル中において、エチレンオキシドユニットとプロピレンオキシドユニットとがその構造中に存在する形態は、どのような形態であってもよい。しかし、本発明において、これらは、ランダムな形態又はブロックの形態で存在していることが好ましい。ここで、上記した各ユニットが、ランダムな形態で存在することとは、エチレンオキシドユニットとプロピレンオキシドユニットとが不規則に配列していることを意味している。また、上記した各ユニットがブロックの形態で存在することとは、エチレンオキシドユニット又はプロピレンオキシドユニットの繰り返し単位がそれぞれブロックを構成し、このように構成された各ブロックが規則的に配列していることを意味している。

30

【0061】

(式(1)で表されるシリコーンオイル)

式(1)



40

(式(1)で表されるシリコーンオイル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。)

【0062】

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

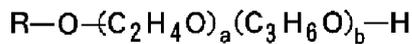
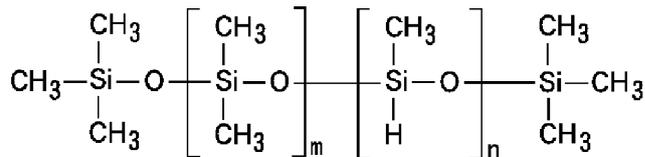
50

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、又はプロピル基が特に好ましい。mは、1以上250以下、さらには1以上100以下、特には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。

【0063】

本発明で使用できる上記式(1)で表されるシリコンオイルは、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の、末端に1のアルケン基とエチレンオキシドユニット及び/又はプロピレンオキシ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。なお、下記式中の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。

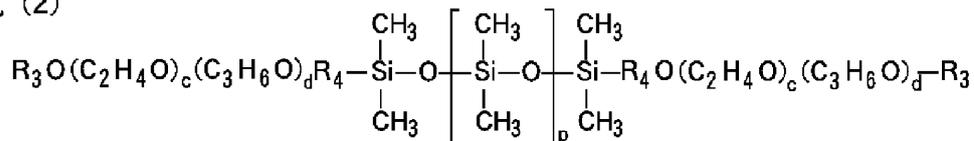
【0064】



【0065】

(式(2)で表されるシリコンオイル)

式(2)



(式(2)で表されるシリコンオイル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はそれぞれ独立に、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。)

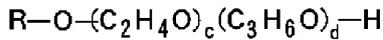
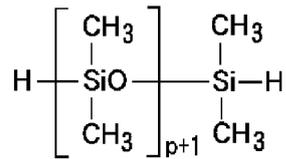
【0066】

R₃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、又はプロピル基が特に好ましい。また、R₄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、特には1以上50以下であることが好ましい。

【0067】

本発明で使用できる上記式(2)で表されるシリコンオイルは、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の、末端に1のアルケン基とエチレンオキシドユニット及び/又はプロピレンオキシ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。

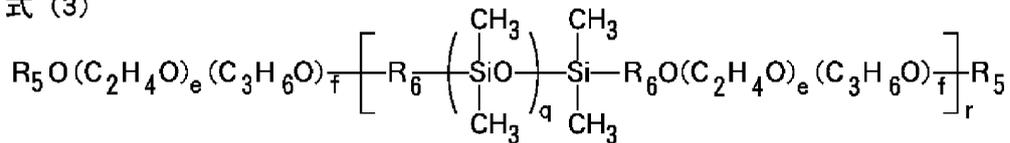
【 0 0 6 8 】



【 0 0 6 9 】

(式(3)で表されるシリコンオイル)

式(3)



(式(3)で表されるシリコンオイルは、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る。R₆はそれぞれ独立に、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。)

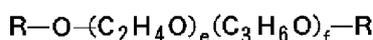
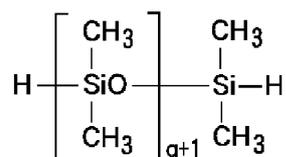
【 0 0 7 0 】

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、又はプロピル基が特に好ましい。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。

【 0 0 7 1 】

本発明で使用できる上記式(3)で表されるシリコンオイルは、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、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。

【 0 0 7 2 】



【 0 0 7 3 】

上記した式中における重量平均分子量の規定は、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シリコンオイルであったとしても、必ずしも1次色の画像の耐擦過性の効果を最適にできない場合があることを意味している。すなわち、例えば、上記し

10

20

30

40

50

た式で表される構造のものであったとしても、重量平均分子量の値が規定した範囲外のシリコーンオイルを含有するインクを用いて1次色の画像を記録した場合には、シリコーンオイルが本来有する特性が十分に得られない場合がある。この理由は明確ではないが、本発明者らは、以下のように推測している。先ず、上記の、式(1)、式(2)及び式(3)で表されるシリコーンオイルと樹脂とを含有するインクが1次色の画像の耐擦過性を顕著に向上させるメカニズムとして、該インク中の樹脂とシリコーンオイルとが吸着することが関係すると考えられる。この関係の詳細は後述する。しかし、例えば、上記式(1)で表されるシリコーンオイル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、樹脂とシリコーンオイル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)で表されるシリコーンオイル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、樹脂とシリコーンオイル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、このような重量平均分子量のシリコーンオイルを含有するインクを記録媒体に付与すると、シリコーンオイルが記録媒体の内部に浸透してしまい、1次色の画像の動摩擦係数を下げることができない場合があると考えられる。一方、上記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表されるシリコーンオイル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シリコーンオイルが少なくなるため、1次色の画像の動摩擦係数を下げられない場合があると考えられる。また、前記重量平均分子量が8,000未満である場合、シリコーンオイルそのものが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られない場合があると考えられる。これに対し、上記の、式(1)、式(2)及び式(3)で表される特定の重量平均分子量のシリコーンオイルを含有するインクであれば、1次色の画像の耐擦過性の向上効果を得ることができる。

【0074】

しかし、本発明者らの検討によれば、1次色の画像の耐擦過性の向上効果を顕著に、かつ、安定して得るためには、特に、その重量平均分子量が下記の範囲内のものを使用することが好ましい。具体的には、上記式(1)で表されるシリコーンオイルの場合、その重量平均分子量(MW)は、8,000以上30,000以下であるが、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)で表されるシリコーンオイルの場合、これらの重量平均分子量(MW)は、8,000以上50,000未満であるが、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、本発明で使用できる上記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表されるシリコーンオイルは、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。このため、これらのシリコーンオイルの分子量は、平均分子量として求められる。

【0075】

また、本発明者らの検討の結果、上記式(1)で表されるシリコーンオイルの中でも、特定のHLB(グリフィン法により算出された値)を有するシリコーンオイル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)で表されるシリコーンオイルは、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。

【0076】

本発明において、第2のインクに上記式(1)で表されるシリコーンオイルを用いる場合、その重量平均分子量とHLBを上記範囲とすることで、インクが記録媒体に付与された際の記録媒体の内部に浸透するシリコーンオイルの量をより減少させることができる。この結果、上記式(1)で表されるシリコーンオイルが記録媒体上に残りやすくなるため、インク中の上記式(1)で表されるシリコーンオイルの含有量が少ない場合であっても、1次色の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)で表されるシリコーンオイルとしては、下記のもものが挙げられる。例えば、FZ-2104、FZ-2130、FZ-21

10

20

30

40

50

91 (以上、東レ・ダウコーニング製)、KF-615A (信越化学製)、TSF4452 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製)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。

【0077】

本発明において、第2のインクに上記式(2)で表されるシリコンオイルを用いる場合、その重量平均分子量を上記範囲とすることで、インクが記録媒体に付与された際の記録媒体の内部に浸透するシリコンオイルの量をより減少させることができる。この結果、上記式(2)で表されるシリコンオイルが記録媒体上に残りやすくなるため、インク中の上記式(2)で表されるシリコンオイルの含有量が少ない場合であっても、1次色の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)で表されるシリコンオイルとしては、例えば、BYK333 (ビックケミー製)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。

10

【0078】

本発明者らの検討の結果、上記式(3)で表されるシリコンオイルとして、特定のHLB (グリフィン法により算出された値)を有するシリコンオイル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(3)で表されるシリコンオイルは、そのHLBが1以上7未満であるものを使用する。

【0079】

本発明において、第2のインクに上記式(3)で表されるシリコンオイルを用いる場合、その重量平均分子量とHLBを上記範囲とすることでインクが記録媒体に付与された際の記録媒体の内部に浸透するシリコンオイルの量をより減少させることができる。この結果、上記式(3)で表されるシリコンオイルが記録媒体上に残りやすくなるため、インク中の上記式(3)で表されるシリコンオイルの含有量が少ない場合であっても、1次色の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)で表されるシリコンオイルとしては、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。

20

【0080】

上記で述べたように、シリコンオイルの重量平均分子量(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。なお、本発明で使用した測定方法は、以下の通りである。しかし、本発明に適用できる、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。

30

【0081】

先ず、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、溶液を調製する。その後、ポアサイズ0.45 μ 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 μ 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、シリコンオイルの含有量が0.1質量%以上0.5質量%以下になるように調整する。

40

【0082】

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で用いることや、これに相当するものを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1mL/minで流し、上記の試料溶液を約0.1mL注入する。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

50

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。

【0083】

本発明において、第2のインク中における、上記の、式(1)、式(2)、及び式(3)で表されるシリコンオイルの含有量(質量%)は、第2のインク全質量を基準として、0.2質量%以上5.0質量%以下であることが好ましい。さらには0.5質量%以上3.0質量%未満であることがより好ましい。中でも、上記式(2)で表されるシリコンオイルを用いる場合、第2のインク中における、前記シリコンオイルの含有量(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。これらのシリコンオイルの含有量が0.5質量%以上であると、シリコンオイル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、これらのシリコンオイルの含有量が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。

10

【0084】

<シリコンオイルと併用する樹脂>

また、本発明において、第2のインク中に、上記式(1)、式(2)、及び式(3)で表されるシリコンオイルと併用して含有させる樹脂としては、以下の、樹脂群A及び樹脂群Bから選ばれる少なくとも1種の樹脂が挙げられる。樹脂群A：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。樹脂群B：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 $1.5 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ 以下の樹脂。以下、樹脂群Aに該当する樹脂を樹脂Aと呼び、樹脂群Bに該当する樹脂を樹脂Bと呼ぶ。

20

【0085】

ここで、上記特定のシリコンオイルと上記特定の樹脂とを組み合わせることでインク中に含有させることとした理由について説明する。本発明者らは、大判プリンタ用にも適用可能な顔料インクを提供するために、具体的には、爪などの鋭利なもので触れた場合でもできるだけ傷が付かないような1次色の画像を記録可能な顔料インクについて検討を行った。その結果、上記特定のシリコンオイルと上記特定の樹脂とをインク中に含有させることで、画像に滑り性を付与し、従来のインクよりも耐擦過性に優れた画像を記録可能な顔料インクが得られることがわかった。

30

【0086】

本発明者らの検討の結果、1次色の画像における耐擦過性の向上を達成するための、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。

【0087】

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 TYPE 14DR;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。

40

【0088】

摩擦物2-3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2-1を移動させた際の摩擦物2-3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

50

から、摩擦物 2 - 3 に対する画像面の動摩擦係数を測定することができる。

【 0 0 8 9 】

本発明者らは、上記で述べたような方法で、種々の 1 次色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 1 次色の画像を記録する場合、1 次色の画像の動摩擦係数が、0 . 4 0 以下、さらには 0 . 3 5 未満、特に 0 . 3 0 以下であれば、十分に満足できる程度の高いレベルの耐擦過性を有した 1 次色の画像となることがわかった。なお、動摩擦係数の下限は 0 . 0 0 以上である。

【 0 0 9 0 】

本発明者らは、1 次色の画像における耐擦過性の向上を達成するために、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シリコンオイルを含有するインクについて検討を行った。しかし、上記特定のシリコンオイルを含有するインクを用いて記録した 1 次色の画像の動摩擦係数と、上記特定のシリコンオイルを含有しないインクを用いて記録した 1 次色の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シリコンオイルを含有するインクを用いても、それだけでは十分に満足できる程度の 1 次色の画像における耐擦過性の向上は到底達成されず、1 次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合があることがわかった。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上記特定のシリコンオイルを含有するインクを用いたにもかかわらず、1 次色の画像の動摩擦係数に変化が生じない理由を本発明者らは以下のように推測している。すなわち、インク中のシリコンオイルが、同じくインク中の水性媒体と共に記録媒体の内部へ浸透するため、記録媒体上にシリコンオイルの多くが存在しない状態となるためであると推測している。

【 0 0 9 1 】

そこで、本発明者らは、インク中のシリコンオイルの大半を記録媒体上に残すための方法についての検討を行った。そして、先ず、本発明者らは、シリコンオイルと樹脂とを併用し、該シリコンオイルの特性と、これと併用する該樹脂の特性との相乗効果を利用することを考えた。その結果、下記の 2 つの構成のいずれかが、1 次色の画像における耐擦過性の向上を達成するために最適であると考え、検討を進めた。1 つの構成は、記録媒体上に定着し造膜する特性を有する樹脂をインク中に含有させることにより、インク受容層に存在する無数の隙間を目詰まりさせて、シリコンオイルの記録媒体へ浸透を防ぐ構成である。もう 1 つの構成は、疎水性が高い、シリコンオイルの特性を利用して、顔料又は樹脂に該シリコンオイルを吸着させて、樹脂と共に記録媒体上に存在させる構成である。

【 0 0 9 2 】

先ず、本発明者らは、上記の 2 つの構成における共通の要素である樹脂について検討を行った。その際、1 次色の画像における耐擦過性の向上を達成することができる樹脂としては、インクが記録媒体に付与された直後に固液分離を起こし、記録媒体上に顔料と共に定着する特性を有することが必要であると考えた。そこで、このような特性を有する樹脂を選択することを中心に検討を進めた。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 から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂が最適であるという結論に至った。すなわち、樹脂 A は、酸価が 9 0 m g K O H / g 以上 1 5 0 m g K O H / 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 1 5 0 m g K O H / g を超えて 2 0 0 m g K O H / 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。そして、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、これについては後述する。

【 0 0 9 3 】

本発明者らは、次に、上記特性を有する樹脂と、先に検討した上記特定のシリコーンオイルを含有するインクを用いて1次色の画像を記録し、得られた1次色の画像の耐擦過性を調べた。その結果、1次色の画像の動摩擦係数は0.40以下となり、上記特性を有する樹脂のみを含有するインクで記録した1次色の画像の耐擦過性をはるかに上回る耐擦過性を有する1次色の画像が得られることがわかった。

【0094】

以上の結果から、上記で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、上記特定のシリコーンオイルとを共に含有するインク、という構成に至った。より具体的には、下記の実性を有する樹脂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。かかる構成のインクを用いることで、上記特定のシリコーンオイルを記録媒体上に存在させることができる。その結果、上記特定のシリコーンオイルが有する、塗膜表面のスリッ性を向上させる作用が十分に発揮され、優れた耐擦過性を有する1次色の画像が得られるのである。

【0095】

本発明で使用できる前記樹脂を規定する「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。先ず、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(d)、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(p)、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(h)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(h)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(h)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、以下のようなものである。

【0096】

先ず、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_{di} 、モルあたりの極性力パラメーター F_{pi} 、モルあたりの水素結合力パラメーター F_{hi} から、溶解度パラメーターの分散力項(d)、極性項(p)、水素結合項(h)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()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(h)を算出した。

$$\delta d = (\Sigma F_{di}) / V$$

$$\delta p = (\Sigma F_{pi}) / V$$

$$\delta h = (\Sigma F_{hi}) / V$$

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

(Vは求める原子団のモル体積の和である。)

10

20

30

40

50

【0097】

本発明者らは、第2のインク中に含有できる樹脂について、溶解度パラメーター()に寄与する水素結合項(h)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()に寄与する水素結合項(h)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。すなわち、水素結合項(h)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。例えば、インクジェット用のインクのように、水性媒体を主として含有するインクは、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。

10

【0098】

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を第2のインクの構成成分として用いることが好ましい。すなわち、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(h)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(h)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、1次色の画像における耐擦過性の向上を達成することができる樹脂を的確に選択することが可能となる。

20

【0099】

本発明において、第2のインクに使用できる前記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用いることができる。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。

30

【0100】

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 α -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 α -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

40

50

を基準とした -メチルスチレンの質量比率(-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、前記樹脂を構成するモノマーとして、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。

【0101】

本発明において、第2のインクに使用できる樹脂(以下、樹脂A及び樹脂Bのいずれか)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、インク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、樹脂がシリコンオイルと吸着しやすくなり、1次色の画像の動摩擦係数を特に効果的に下げることができる。

10

【0102】

本発明において、第2のインク中の樹脂の含有量(質量%)は、第2のインク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、画像の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、インク滴の飛行曲がりなどの、吐出性の低下が起こりにくい。

【0103】

さらに、コート層を有する記録媒体に、上記特定のシリコンオイルと上記特定の樹脂を含む構成の第2のインクを付与する場合、インク中の顔料は記録媒体の内部に浸透することなく、記録媒体上で凝集物を形成した状態で存在するようになる。このとき、前記凝集物を包含するのに十分な量の樹脂を記録媒体上に残すことで、1次色の画像の耐擦過性を効果的に向上させることができる。このため、第2のインク中の樹脂の含有量(質量%)が、顔料の含有量(質量%)を基準として(樹脂の含有量/顔料の含有量)1.2倍以上であることが好ましい。特に、第2のインク中の顔料の含有量(質量%)が、第2のインク全質量を基準として0.1質量%以上、さらには0.3質量%以上、また1.2質量%未満である場合、樹脂の含有量が顔料の含有量を基準として3.0倍以上であることが特に好ましい。また、第2のインク中の樹脂の含有量(質量%)が、顔料の含有量(質量%)を基準として(樹脂の含有量/顔料の含有量)10.0倍以下であることが好ましい。

20

30

【0104】

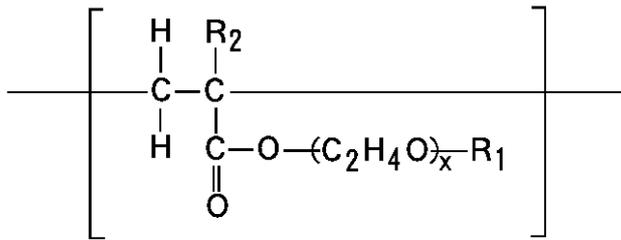
<シリコングラフトポリマー>

本発明において、第2のインクに好ましく用いることができる変性シロキサン化合物としては、下記一般式(I)で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを少なくとも含んでなるグラフトポリマーが挙げられる。このグラフトポリマーを含有するインクを用いて1次色の画像を記録した場合には、1次色の画像の耐擦過性及び光沢性を特に顕著に向上させることができる。したがって、第2のインクに上記グラフトポリマーを含有するインクを用いれば、2次色の画像の耐擦過性のみならず、1次色の画像の耐擦過性をも向上させることができるので、より耐擦過性に優れた画像を得ることが可能となる。

40

【0105】

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 x は 1 又は 2 である。) 10

【0106】

本発明において、第 2 のインクに使用できる上記グラフトポリマーは、上記一般式 (I) で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを有することを特徴とする。なお、本発明において、以下、「ユニット」と記載した場合は、ユニットを構成する繰り返し単位が 1 つ又は複数の場合のどちらも含むものとする。

【0107】

また、本発明におけるグラフトポリマーとは、「一本の幹ポリマー（主鎖）に枝ポリマー（側鎖）が結合した構造を有するポリマー」のことである。そして、あるポリマーの構造がグラフトポリマーとなっているか否かを判別する方法としては、例えば、以下のような方法が挙げられる。すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーと多角度光散乱検出器とを組み合わせ、絶対分子量と分子サイズを測定することにより、あるポリマーの構造がグラフトポリマーとなっていることを判別することができる。具体的には、これらの方法により測定される絶対分子量と分子サイズの測定値が乖離すればするほど、そのポリマーは、分岐度が高いことを示しており、グラフトポリマーの形態をとっていると判断することができる。 20

【0108】

本発明で使用できるグラフトポリマーは、ポリシロキサン構造を有するユニットと上記ノニオン性ユニットにおける各機能が効率よく発揮されるようにするため、その分子中において、明確に機能分離した構造のものであることが好ましい。具体的には、これらのユニットの機能分離をより明確にするために、上記グラフトポリマーは、側鎖にノニオン性ユニットとポリシロキサン構造を有するユニットが含まれた構造であることが好ましい。すなわち、上記ノニオン性ユニットやポリシロキサン構造を有するユニットの片方の末端が、グラフトポリマーの主鎖の一部を構成していることが好ましい。さらには、側鎖が上記ノニオン性ユニットとポリシロキサン構造を有するユニットのみで構成されているグラフトポリマーであることがより好ましい。このような構造のグラフトポリマーを用いることで、ポリシロキサン構造を有するユニットによる耐擦過性の向上と、上記ノニオン性ユニットによる光沢性の向上という効果が特に効率よく得られると考えられる。また、上記ノニオン性ユニットとして、高分子量のユニットではなく低分子量のユニットを用いることが好ましい。具体的には、上記ノニオン性ユニットの分子量が、重量平均分子量で、70 以上 190 以下、さらには 110 以上 190 以下の範囲であることが好ましい。この場合、上記グラフトポリマーの主鎖から上記ノニオン性ユニットをまんべんなく分岐させること、つまりは、該主鎖から分岐する上記ノニオン性ユニットを非局在化させることが可能となり、1 次色の画像の耐擦過性と光沢性と両立に特に有効である。 30 40

【0109】

本発明において、第 2 のインク中の上記グラフトポリマーの含有量（質量%）は、第 2 のインク全質量を基準として、0.1 質量% 以上 10.0 質量% 以下、さらには、0.1 質量% 以上 5.0 質量% 以下であることが好ましい。

【0110】

さらに、本発明者らの検討によると、適切な量のインクが記録媒体に付与され、上記ゲ 50

ラフトポリマーが画像表面に多く配向することが、1次色の画像の耐擦過性を向上させるうえで重要であることがわかった。そして、適切な量のインクが記録媒体に付与されるようにするために、本発明においては、上記グラフトポリマーの重量平均分子量を5,000以上50,000以下の範囲とすることが好ましい。重量平均分子量が50,000より大きいと、インクの粘度が高くなるため、十分な吐出安定性が得られず、適切な量のインクを記録媒体に付与することができず、1次色の画像の耐擦過性も十分に得られない場合がある。また、重量平均分子量が5,000未満であると、インクを構成する水性媒体と共に上記グラフトポリマーも記録媒体の内部に浸透するようになり、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合がある。

【0111】

また、本発明において、上記グラフトポリマーを構成するユニットが、さらに酸性基を有するユニットを含み、かつ、該グラフトポリマーの酸価が、80mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であることが好ましい。酸性基を有するユニットとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸などのカルボキシ基を有するモノマー、スチレンスルホン酸などのスルホン酸基を有するモノマー、ビニルホスホ酸などのリン酸基を有するモノマーなどの酸性基を有するモノマー及びこれらのモノマーの無水物や塩に由来するユニットが挙げられる。そして、上記グラフトポリマーの酸価は、該グラフトポリマーが上述したような酸性基を有するユニットを含むように構成し、さらに、該酸性基を有するユニットの構造や質量比率を適宜に設定することにより調節することができる。本発明者らの検討によると、酸価が150mg KOH/gより大きい上記グラフトポリマーを含有するインクは、以下のような課題が生じる場合がある。すなわち、インクの粘度が高くなるため、吐出安定性が十分に得られず、適切な量のインクを記録媒体に付与することができず、1次色の画像の耐擦過性も十分に得られない場合がある。一方、酸価が80mg KOH/g未満であると、上記グラフトポリマーの水溶性が低くなるため、インクの保存安定性が十分に得られない場合がある。さらに、酸価が80mg KOH/g未満である上記グラフトポリマーを含有するインクを熱エネルギーを利用したインクジェット記録方法により吐出させる際に、吐出安定性を維持することが難しい場合がある。

【0112】

なお、グラフトポリマーに酸性基を有するユニットを含ませる場合には、該ユニットはグラフトポリマーの主鎖に含まれるようにする、すなわち、酸性基を有するユニットが側鎖に含まれないようにすることが好ましい。これは、酸性基を有するユニットが側鎖に含まれると、上記ノニオン性ユニットやポリシロキサン構造を有するユニットの作用が抑制され、1次色の画像の耐擦過性と光沢性が十分に得られない場合があるためである。一方、酸性基を有するユニットが主鎖に含まれると、上記ノニオン性ユニットやポリシロキサン構造を有するユニットの作用が十分に発揮され、1次色の画像の耐擦過性と光沢性を両立させることができる。

【0113】

さらに、本発明においては、第2のインク中における、顔料の含有量(質量%)が、上記グラフトポリマーの含有量(質量%)に対する質量比率で、0.2倍以上2.0倍以下であることが好ましい。すなわち、(顔料の含有量/上記グラフトポリマーの含有量) = 0.2以上2.0以下であることが好ましい。なお、本発明において、顔料及び上記グラフトポリマーの含有量とは、それぞれ、第2のインク全質量中における各成分の含有量のことである。前記質量比率が0.2倍未満であると、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合がある。この理由は、下記のように考えられる。前記質量比率が0.2倍未満であると、顔料に対して、上記グラフトポリマーの量が多くなることから、画像表面だけでなく、画像を構成する顔料層の内部にまで上記グラフトポリマーが存在するようになるおそれがある。この場合には、画像を形成している顔料の粒子間にも上記グラフトポリマーが存在するようになり、顔料の凝集物同士が滑りやすくなる結果、画像の耐擦過性が十分に得られないことがある。一方、前記質量比率が2.0倍を超えると、画像表面に配

10

20

30

40

50

向する上記グラフトポリマーの量が減少するため、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合がある。

【0114】

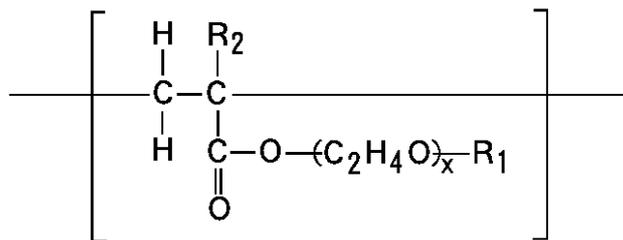
以下、本発明において、第2のインクに使用できる上記グラフトポリマーを構成する各ユニットについてより詳細に説明する。

(ノニオン性ユニット)

本発明において、第2のインクに使用できる上記グラフトポリマーを構成するノニオン性ユニットは、下記一般式(I)で表される構造を有するものである。この構造のノニオン性ユニットは、エチレンオキシド基の繰り返し単位の数が1又は2であり、片方の末端に重合性を持つ官能基を有する、下記一般式(I')のモノマーが共重合されたものである。さらには、本発明に用いるグラフトポリマーは、下記一般式(I')で表されるモノマーのビニル基又はビニリデン基がグラフトポリマーの主鎖の一部となり、エステル結合からR₁までの部分が分岐してグラフトポリマーの側鎖となる構造であることが好ましい。

【0115】

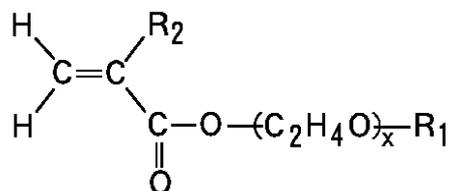
一般式(I)



(一般式(I)中、R₁及びR₂はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、xは1又は2である。)

【0116】

一般式(I')



(一般式(I')中、R₁及びR₂はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、xは1又は2である。)

【0117】

本発明においては、上記一般式(I)で表されるノニオン性ユニットにおいて、エチレンオキシド基の繰り返し単位の数が1又は2である、すなわち、上記一般式(I)におけるxが1又は2であるものを用いることが好ましい。上記一般式(I)におけるxが3以上であると、ノニオン性ユニットがグラフトポリマーの主鎖から分岐する場合において、ノニオン性を有する部位が局在化して存在する傾向が大きくなり、グラフトポリマーの全体としての親水性が高くなる。このため、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られず、耐水性も不十分となる場合がある。また、上記のように、グラフトポリマーの全体としての親水性が高くなると、インク中でグラフトポリマーが界面活性剤のような作用を有するようになる。この場合、記録媒体へのインクの浸透性が高くなって、画像の最表面に配向するグラフトポリマーの量が減少することとなり、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない。

【0118】

なお、グラフトポリマーに、一般式（I）で表されるノニオン性ユニットとは異なる構造の、エチレンオキサイド基を有するユニットをさらに含ませる場合には、該ユニットにおけるエチレンオキサイド基の繰り返し単位の数を1又は2とすることが好ましい。この理由は、上記で説明した一般式（I）で表されるノニオン性ユニットの場合と同様に、繰り返し単位の数が3以上であると、1次色の画像の耐水性が不十分となる場合があるからである。

【0119】

また、本発明者らの検討の結果、上記ノニオン性ユニットの代わりに、イオン性ユニットを構成成分とするシリコングラフトポリマーをインク中に含有させても、1次色の画像の光沢性を向上する効果が十分には得られないことがわかった。本発明者らは、この理由を以下のように推測している。例えば、上記ノニオン性ユニットを有さず、代わりに、アニオン性ユニットを有するシリコングラフトポリマーを含有するインクを記録媒体に付与すると、以下のような現象が起こる。すなわち、記録媒体に含まれるアルミナ、シリカ、炭酸カルシウムなどのカチオン性の化合物と前記ポリマーの構成の一部であるアニオン性ユニットとが反応して、インクを構成する成分の凝集が促進されるようになる。これにより、顔料や樹脂などの凝集が不均一に起こるようになり、その結果、画像の表面においてレベリング性が発揮されず、1次色の画像の光沢性が十分に得られなくなるものと考えられる。

【0120】

上記一般式（I）で表されるノニオン性ユニットとしては、具体的には、（メタ）アクリレート系モノマーが共重合されたものが挙げられる。また、本発明に使用できる上記グラフトポリマーにおいて、上記ノニオン性ユニットは、1種又は2種以上を組み合わせる構成させてもよい。

【0121】

（メタ）アクリレート系モノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、メトキシジエチレングリコール-モノメタクリレート、メトキシジエチレングリコール-モノアクリレートなど。本発明においては、これらのモノマーの中でも特に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコール-モノメタクリレートをを用いることが好ましい。このような（メタ）アクリレート系モノマーとしては、例えば、ブレンマー：PE-90、AE-90、PME-100（以上、日油製）、BHEA、HEMA（以上、日本触媒製）などの市販品を用いることができる。

【0122】

本発明においては、上記グラフトポリマーの全質量を基準とした、上記一般式（I）で表されるノニオン性ユニットが占める割合が、5.0質量%以上45.0質量%以下であることが好ましい。前記割合が5.0質量%未満であると、レベリング性が低下するため、画像表面が平滑にならず、1次色の画像の光沢性が十分に得られない場合がある。一方、前記割合が45.0質量%より大きいと、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合がある。これは、前記割合が45.0質量%より大きいと、上記グラフトポリマーの親水性が高くなり、インク中において、上記グラフトポリマーが安定に存在するようになる。その結果、上記グラフトポリマーが記録媒体中に浸透しやすくなり、その結果、画像表面に配向する上記グラフトポリマーの量が減少するためである。

【0123】

（ポリシロキサン構造を有するユニット）

本発明において、第2のインクに使用できる上記グラフトポリマーを構成するポリシロキサン構造を有するユニットとしては、ポリシロキサン構造を有するユニットであればいずれのものであってもよい。本発明においては、ポリシロキサン構造を有するユニットの中でも、下記一般式（V）で表されるユニットを用いることが特に好ましい。この一般式（V）で表されるユニットは、片方の末端に重合性を持つ官能基を有する、下記一般式（

10

20

30

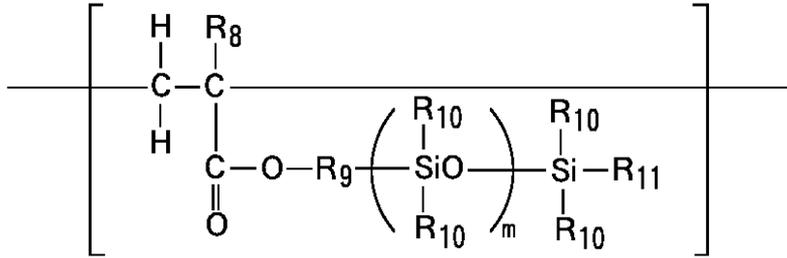
40

50

V')のモノマーが共重合されたものである。さらに本発明に使用できるグラフトポリマーは、下記一般式(V')で表されるモノマーのビニル基又はビニリデン基がグラフトポリマーの主鎖の一部となり、エステル結合からR₁₁までの部分が分岐してグラフトポリマーの側鎖となる構造であることが好ましい。また、本発明に使用できる上記グラフトポリマーにおいて、ポリシロキサン構造を有するユニットは、1種又は2種以上組み合わせて構成させてもよい。

【0124】

一般式(V)



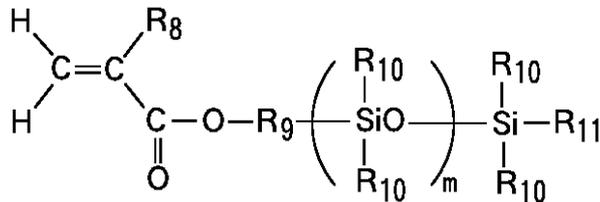
10

(一般式(V)中、R₈は水素原子又はメチル基であり、R₉は炭素数1乃至6のアルキレン基であり、R₁₀はそれぞれ独立にメチル基又はフェニル基であり、R₁₁は炭素数1乃至6のアルキル基又はフェニル基であり、mは1乃至150である。)

【0125】

20

一般式(V')



(一般式(V')中、R₈は水素原子又はメチル基であり、R₉は炭素数1乃至6のアルキレン基であり、R₁₀はそれぞれ独立にメチル基又はフェニル基であり、R₁₁は炭素数1乃至6のアルキル基又はフェニル基であり、mは1乃至150である。)

30

【0126】

また、本発明において、上記一般式(V')で表されるモノマーとしては、例えば、サイラプレーンFM-0711、FM-0721、FM-0725(以上、チッソ製)などの市販品を用いることができる。

【0127】

本発明においては、上記グラフトポリマーの全質量を基準とした、上記ポリシロキサン構造を有するユニットが占める割合が、10.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。前記割合が10.0質量%未満であると、インク中の上記グラフトポリマーの含有量に関わらず、画像表面に配向する上記グラフトポリマーの量が減少してしまい、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合がある。一方、前記割合が40.0質量%より大きいと、1次色の画像の耐擦過性が十分に得られない場合がある。これは、上記とは逆に、画像表面に配向する、上記グラフトポリマーの量が多くなるため、画像表面だけでなく、画像を構成する顔料層の内部にまで上記グラフトポリマーが存在するようになる場合があるためである。すなわち、顔料の粒子間にも上記グラフトポリマーが存在することになり、顔料の凝集物同士が滑りやすくなるためである。

40

【0128】

(その他のユニット)

本発明において、第2のインクに使用できるグラフトポリマーは、上述した、上記一般式(I)で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを少な

50

くとも有し、さらに酸性基を有するユニットを有することが好ましい。また、第2のインクに用いる上記グラフトポリマーは、これらのユニットの他に、その他のユニットをさらに有してもよい。また、本発明においては、上述の酸性基を有するユニットと同様の理由から、上記グラフトポリマーの主鎖にその他のユニットが含まれる構造、すなわち、その他のユニットが側鎖に含まれないようにすることが特に好ましい。

【0129】

その他のユニットとしては、エステル化合物などのノニオン性のモノマーが共重合されたものが挙げられる。また、第2のインクに使用できる上記グラフトポリマーにおいて、上記のその他のユニットは1種又は2種以上を組み合わせて構成させてもよい。

【0130】

その他のユニットとしては、具体的には、例えば、以下のモノマーが共重合したユニットが挙げられる。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸エステル、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル、ビニルホスフェート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェートなど。これらの中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチルが好ましい。なお、インクジェット用のインクの色材として多用される樹脂分散型顔料はアニオン性のポリマー分散剤で分散されたものであることが多い。このような顔料を含有するインクの安定性を考慮すると、グラフトポリマーを構成するユニットとしては、該ポリマーと反応を生じ得るカチオン性モノマーに由来するユニットが含まれないことが好ましい。

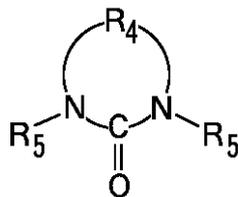
【0131】

<水溶性有機化合物>

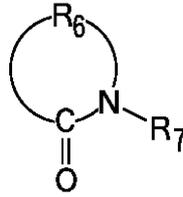
本発明において、第2のインクには、上記グラフトポリマーに加えて、さらに、下記一般式(II)、下記一般式(III)、及び下記一般式(IV)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機化合物を含有させることが好ましい。なお、以下の記載においては、下記一般式(II)、下記一般式(III)、及び下記一般式(IV)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機化合物を、「特定の水溶性有機化合物」と省略して呼ぶことがある。

【0132】

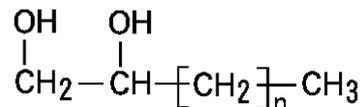
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



(一般式(II)中、 R_4 は置換基を有してもよい炭素数2乃至5のアルキレン基であり、 R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1乃至4のアルキル基である。また、一般式(III)中、 R_6 は置換基を有してもよい炭素数2乃至5のアルキレン基であり、 R_7 は水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1乃至4のアルキル基である。また、一般式(IV)中、 n は1乃至3の数である。)

【0133】

ここで、本発明において、第2のインク中に、上記グラフトポリマーに加えて、さらに、上記特定の水溶性有機化合物を含有させることが好ましい理由について説明する。先ず、1次色の画像の耐擦過性と光沢性とを向上するためには、先に述べたように、適切な量

10

20

30

40

50

のインクが記録媒体に付与され、上記グラフトポリマーが画像表面に多く配向することが重要である。また、本発明において、第2のインクに用いる上記グラフトポリマーを構成する上記ノニオン性ユニットは親水性が高く、また、ポリシロキサン構造を有するユニットは親油性が高い。このため、インク中においては、複数の上記グラフトポリマー分子が会合体を形成していると考えられる。そして、このような状態の上記グラフトポリマーを含有するインクが記録媒体に付与された際に、1次色の画像の耐擦過性と光沢性とを特に顕著に向上させるためには、画像表面に配向する上記グラフトポリマーの量を増やすことが重要である。

【0134】

そこで、本発明者らが検討を行った結果、上記グラフトポリマーと上記特定の水溶性有機化合物とを含有する構成のインクとすることにより、1次色の画像の耐擦過性と光沢性とを特に顕著に向上できることがわかった。かかる構成のインク中においては、上記グラフトポリマー分子の会合体がほどかれた状態となる。ここで、含窒素複素環化合物である一般式(II)や一般式(III)で表される化合物は、親水性のユニット及び親油性のユニットを有する上記グラフトポリマーに対する親和性が高いため、インク中で上記グラフトポリマー分子の会合体をほどく作用を有する。また、1,2-アルカンジオールである一般式(IV)で表される化合物は、その分子構造が親水性の部分と親油性の部分とが明確に分かれた分子構造であるため、界面活性剤のような働きをし、インク中で上記グラフトポリマー分子の会合体をほどく作用を有する。このようなメカニズムにより、かかる構成のインクを記録媒体に付与した際には、会合体を形成していない上記グラフトポリマー分子が画像表面に効率的に均一に配向されるようになるため、1次色の画像の耐擦過性と光沢性とを特に顕著に向上させると考えられる。

【0135】

なお、本発明において、第2のインク中で、上記グラフトポリマー分子の会合体がほどかれた状態にあることは、インクの動的表面張力を測定することにより確認することができる。例えば、上記グラフトポリマーと共に、上記特定の水溶性有機化合物を含有させているインクと、上記特定の水溶性有機化合物を含有させていないインクとについて、ある寿命時間における動的表面張力をそれぞれ測定する。このとき、上記特定の水溶性有機化合物を含有させているために上記グラフトポリマー分子の会合体を形成していないインクは、上記特定の水溶性有機化合物を含有させていないインクと比較して、ある寿命時間における動的表面張力の値が低くなる。これは、上記グラフトポリマー分子の会合体がほどかれた状態のインクでは、該グラフトポリマー分子が界面に相対的に多く配向するため、インクの動的表面張力が下がるからである。つまり、これらのインクの動的表面張力の値を比較して、上記特定の水溶性有機化合物を含有させたインクの動的表面張力の値が低ければ、インク中で上記グラフトポリマー分子の会合体がほどかれた状態にあるといえる。なお、動的表面張力を測定する装置としては、例えば、Bubble Pressure Tensiometer BP2(KRUS製)などを用いることができる。

【0136】

一般式(II)で表される化合物及び一般式(III)で表される化合物は含窒素複素環化合物であり、具体的には、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、エチレン尿素などが挙げられる。また、一般式(IV)で表される化合物は1,2-アルカンジオールであり、具体的には、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオールが挙げられる。これらの化合物の中でも、特に、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、エチレン尿素、及び1,2-ヘキサンジオールから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。さらには、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、エチレン尿素から選ばれる少なくとも1種と、1,2-ヘキサンジオールとを共に含有してなることが特に好ましい。

【0137】

本発明では、第2のインク中における、上記一般式(II)、上記一般式(III)及び上

記一般式(IV)で表される化合物の合計含有量(質量%)が、上記グラフトポリマーの含有量(質量%)に対する質量比率で、2.0倍以上であることが好ましい。すなわち、(上記特定の水性有機化合物の合計含有量/上記グラフトポリマーの含有量) = 2.0以上であることが好ましい。なお、上記の特定の水性有機化合物及び上記グラフトポリマーの含有量とは、それぞれ、第2のインク全質量中における各成分の含有量のことである。前記質量比率が2.0倍未満であると、インク中において上記特定の水性有機化合物の含有量が少なく、上記グラフトポリマー分子の会合体を十分にほどくことができず、1次色の画像の耐擦過性と光沢性を特に向上する効果が得られない場合がある。また、前記質量比率の上限は、40.0倍以下、さらには20.0倍以下、特に10.0倍以下、中でも特に8.0倍以下であることが好ましい。前記質量比率の上限が40.0倍より大きいと、インクの粘度が高くなるため吐出安定性が十分に得られず、したがって適切な量のインクを記録媒体に付与することができない場合があり、1次色の画像の耐擦過性も十分に得られない場合がある。

10

【0138】

また、本発明においては、第2のインク中における、上記一般式(II)、上記一般式(III)、及び上記一般式(IV)で表される化合物の合計含有量(質量%)が、第2のインク全質量を基準として、2.0質量%以上であることが好ましい。この含有量が2.0質量%未満であると、第2のインク中における上記特定の水性有機化合物の含有量が少なくなり、上記グラフトポリマー分子の会合体をほどくことができず、1次色の画像の耐擦過性と光沢性を特に向上する効果が得られない場合がある。また、前記特定の水性有機化合物の合計含有量の上限は、20.0質量%以下であることが好ましい。前記含有量の上限が20.0質量%より大きいと、インクの粘度が高くなるため吐出安定性が十分に得られず、したがって適切な量のインクを記録媒体に付与することができない場合があり、1次色の画像の耐擦過性も十分に得られない場合がある。

20

【0139】

<顔料>

本発明において、第2のインク中の顔料は、樹脂により分散された形態のものであること、すなわち、分散剤によってインク中に分散される樹脂分散型顔料を用いることが好ましい。顔料を分散させるための樹脂(分散剤)としては、水性を有する樹脂であればどのようなものでも用いることができる。特に、顔料を分散させるための樹脂(分散剤)として、上記で説明した特定の樹脂や上記グラフトポリマーとは異なる樹脂を用いることがより好ましい。

30

【0140】

本発明において、顔料を分散させるための樹脂(分散剤)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つはアニオン性のモノマーであることが好ましい。モノマーとしては、例えば、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、又はこれらの誘導体などが挙げられる。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、アルカリ可溶性樹脂である。分散剤として用いる樹脂はその重量平均分子量が、1,000以上30,000以下、さらには3,000以上15,000以下のものであることが好ましく、また、その酸価が、100mg KOH/g以上300mg KOH/g以下のものであることが好ましい。本発明において、第2のインク中における、分散剤として用いる樹脂の含有量(質量%)は、第2のインク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

40

【0141】

本発明において、第2のインクに使用することができる顔料としては、その分散方法が異なること以外は、第1のインクの説明において挙げた無機顔料や有機顔料と同様のもの

50

が挙げられる。本発明において、第2のインク中における、顔料の含有量(質量%)は、第2の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。

【0142】

<水性媒体>

本発明において、第2のインクには、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。第2のインクに使用することができる水溶性有機溶剤としては、第1のインクの説明において挙げた水溶性有機溶剤と同様のものが挙げられる。本発明において、第2のインク中における、水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、第2の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。なお、この水溶性有機溶剤の含有量は、上記で説明した特定の水溶性有機化合物を含む含有量である。また、本発明において、第2のインク中における、水の含有量(質量%)は、第2の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。

10

【0143】

<その他の成分>

本発明において、第2のインクには、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。本発明において、第2のインク中における、保湿性固形分の含有量(質量%)は、第2の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。

20

【0144】

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、防カビ剤、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。

【0145】

[インクジェット記録方法]

本発明のインクジェット記録方法は、記録ヘッドから複数のインクをそれぞれ吐出して、記録媒体に記録を行う場合に、前記複数のインクが、本発明のインクセットを構成する第1のインク及び第2のインクの組み合わせを含むことを特徴とする。また、インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用することによりインクを吐出する記録方法や、インクに熱エネルギーを作用することによりインクを吐出する記録方法などがある。特に、本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を好ましく用いることができる。

30

【0146】

[インクカートリッジ]

本発明のインクセットを構成する各インクは、インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジのインク収容部にそれぞれ収容されることが好ましい。

【0147】

[記録ユニット]

本発明のインクセットを構成する各インクは、インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えた記録ユニットのインク収容部にそれぞれ収容されることが好ましい。特に、前記記録ヘッドが、記録信号に対応した熱エネルギーをインクに作用することによりインクを吐出する記録ユニットにおいて好ましく用いることができる。さらに、本発明においては、金属及び/又は金属酸化物を含有する発熱部接液面を有する記録ヘッドにおいて用いることが特に好ましい。前記発熱部接液面を構成する金属及び/又は金属酸化物は、具体的には、例えば、Ta、Zr、Ti、Ni、若しくはAlなどの金属、又はこれらの金属の酸化物などが挙げられる。

40

【0148】

[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、インクカートリッジに収容された複数のインクを

50

記録ヘッドからそれぞれ吐出させて、記録媒体への記録を行うものであるが、前記複数のインクが、上記第1のインク及び第2のインクの組み合わせを含むことを特徴とする。特に、前記インクを収容するインク収容部を有する記録ヘッドの内部のインクに、記録信号に対応した熱エネルギーを作用することによりインクを吐出するインクジェット記録装置が挙げられる。

【0149】

以下に、インクジェット記録装置の機構部の概略構成を説明する。インクジェット記録装置は、各機構の役割から、給紙部、搬送部、キャリッジ部、排紙部、クリーニング部、及びこれらを保護し、意匠性を持たせる外装部などで構成される。

【0150】

図2は、インクジェット記録装置の斜視図である。また、図3及び図4は、インクジェット記録装置の内部機構を説明する図であり、図3は右上部からの斜視図、図4はインクジェット記録装置の側断面図をそれぞれ示す。

【0151】

給紙を行う際には、給紙トレイM2060を含む給紙部において、記録媒体の所定枚数のみが給紙ローラM2080と分離ローラM2041から構成されるニップ部に送られる。記録媒体はニップ部で分離され、最上位の記録媒体のみが搬送される。搬送部に搬送された記録媒体は、ピンチローラホルダM3000及びペーパーガイドフラッパーM3030に案内されて、搬送ローラM3060とピンチローラM3070とのローラ対に搬送される。搬送ローラM3060とピンチローラM3070とのローラ対は、LFモータE0002の駆動により回転し、この回転により記録媒体がプラテンM3040上を搬送される。

【0152】

記録媒体に画像を記録する際には、キャリッジ部は、記録ヘッドH1001(図5; 詳細な構成は後述する)を目的の画像を記録する位置に配置して、電気基板E0014からの信号にしたがって記録媒体にインクを吐出する。記録ヘッドH1001により記録を行いながらキャリッジM4000が列方向に走査する主走査と、搬送ローラM3060により記録媒体を行方向に搬送する副走査とを交互に繰り返すことにより、記録媒体に画像を記録する。画像が記録された記録媒体は、排紙部において、第1の排紙ローラM3110と拍車M3120とのニップに挟まれた状態で搬送されて、排紙トレイM3160に排出される。

【0153】

なお、クリーニング部は、画像を記録する前後の記録ヘッドH1001をクリーニングする。キャップM5010で記録ヘッドH1001の吐出口をキャッピングした状態で、ポンプM5000を作動すると、記録ヘッドH1001の吐出口から不要なインクなどが吸引されるようになっている。また、キャップM5010を開いた状態で、キャップM5010の内部に残っているインクなどを吸引することにより、残インクによる固着やその他の弊害が起こらないようになっている。

【0154】

〔記録ヘッドの構成〕

ヘッドカートリッジH1000の構成について説明する。図5は、ヘッドカートリッジH1000の構成を示した図であり、また、ヘッドカートリッジH1000に、インクカートリッジH1900を装着する様子を示した図である。ヘッドカートリッジH1000は、記録ヘッドH1001と、インクカートリッジH1900を搭載する手段、及びインクカートリッジH1900から記録ヘッドにインクを供給する手段を有しており、キャリッジM4000に対して着脱可能に搭載される。

【0155】

インクジェット記録装置は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、淡マゼンタ、淡シアン、及びグリーンの各インクで画像を記録する。したがって、インクカートリッジH1900も7色分が独立に用意されている。なお、上記において、少なくとも2種のイン

10

20

30

40

50

くに、本発明のインクセットを構成する各インクを用いる。そして、図5に示すように、それぞれのインクカートリッジH1900が、ヘッドカートリッジH1000に対して着脱可能となっている。なお、インクカートリッジH1900の着脱は、キャリッジM4000にヘッドカートリッジH1000を搭載した状態でも行うことができる。

【0156】

図6は、ヘッドカートリッジH1000の分解斜視図である。ヘッドカートリッジH1000は、記録素子基板、プレート、電気配線基板H1300、カートリッジホルダーH1500、流路形成部材H1600、フィルターH1700、シールゴムH1800などで構成される。記録素子基板は第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101で構成され、プレートは第1のプレートH1200及び第2のプレートH1400で構成される。

10

【0157】

第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101はSi基板であり、その片面にインクを吐出するための複数の記録素子（ノズル）がフォトリソグラフィ技術により形成されている。各記録素子に電力を供給するAlなどの電気配線は成膜技術により形成されており、個々の記録素子に対応した複数のインク流路はフォトリソグラフィ技術により形成されている。さらに、複数のインク流路にインクを供給するためのインク供給口が裏面に開口するように形成されている。

【0158】

図7は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101の構成を説明する正面拡大図である。H2000～H2600は、それぞれ異なるインク色に対応する記録素子の列（以下、ノズル列ともいう）である。第1の記録素子基板H1100には、イエローインクのノズル列H2000、マゼンタインクのノズル列H2100、及びシアンインクのノズル列H2200の3色分のノズル列が形成されている。第2の記録素子基板H1101には、淡シアンインクのノズル列H2300、ブラックインクのノズル列H2400、グリーンインクのノズル列H2500、及び淡マゼンタインクのノズル列H2600の4色分のノズル列が形成されている。

20

【0159】

各ノズル列は、記録媒体の搬送方向（副走査方向）に1,200dpi（dot/inch；参考値）の間隔で並ぶ768個のノズルによって構成されている。そして、各ノズルからは、それぞれ約2ピコリットルのインクが吐出される。このため、各吐出口における開口面積は、およそ100 μm^2 に設定されている。

30

【0160】

以下、図5及び図6を参照して説明する。第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101は第1のプレートH1200に接着固定されている。ここには、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101にインクを供給するためのインク供給口H1201が形成されている。さらに、第1のプレートH1200には、開口部を有する第2のプレートH1400が接着固定されている。この第2のプレートH1400は、電気配線基板H1300と第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101とが電氣的に接続されるように、電気配線基板H1300を保持する。

40

【0161】

電気配線基板H1300は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101に形成されている各ノズルからインクを吐出するための電気信号を印加する。この電気配線基板H1300は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101に対応する電気配線と、この電気配線端部に位置し、インクジェット記録装置からの電気信号を受け取るための外部信号入力端子H1301とを有する。外部信号入力端子H1301は、カートリッジホルダーH1500の背面側に位置決め固定されている。

【0162】

インクカートリッジH1900を保持するカートリッジホルダーH1500には、流路形成部材H1600が、例えば、超音波溶着により固定され、インクカートリッジH19

50

00から第1のプレートH1200に通じるインク流路H1501を形成する。インクカートリッジH1900と係合するインク流路H1501のインクカートリッジ側端部には、フィルターH1700が設けられており、外部からの塵埃の侵入を防止し得るようになっている。また、インクカートリッジH1900との係合部にはシールゴムH1800が装着され、係合部からのインクの蒸発を防止し得るようになっている。

【0163】

さらに、上記したように、カートリッジホルダー部と記録ヘッド部H1001とを接着などで結合することで、ヘッドカートリッジH1000が構成される。なお、カートリッジホルダー部は、カートリッジホルダーH1500、流路形成部材H1600、フィルターH1700、及びシールゴムH1800から構成される。また、記録ヘッド部H1001は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101、第1のプレートH1200、電気配線基板H1300及び第2のプレートH1400から構成される。

10

【0164】

なお、ここでは記録ヘッドの一形態として、電気信号に応じた膜沸騰をインクに生じさせるための熱エネルギーを生成する電気熱変換体（記録素子）を用いて記録を行うサーマルインクジェット方式の記録ヘッドについて述べた。この代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4,723,129号明細書、同第4,740,796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は、所謂、オンデマンド型、コンティニューアス型のいずれにも適用することができる。

【0165】

20

サーマルインクジェット方式は、オンデマンド型に適用することが特に有効である。オンデマンド型の場合には、インクを保持する液流路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応して核沸騰を超える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を印加する。このことによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、インクに膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一对一に対応したインク内の気泡を形成できる。この気泡の成長及び収縮により吐出口を介してインクを吐出することで、少なくともひとつの滴を形成する。駆動信号をパルス形状とすると、即時、適切に気泡の成長及び収縮が行われるので、特に応答性に優れたインクの吐出が達成でき、より好ましい。

【0166】

30

また、本発明のインクセットを構成する各インクは、前記のサーマルインクジェット方式に限らず、下記に述べるような、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おいても好ましく用いることができる。かかる形態のインクジェット記録装置は、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備えてなる。そして、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクをノズルから吐出する。

【0167】

インクジェット記録装置は、上記したように、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、それらが分離不能に一体になったものを用いてもよい。さらに、インクカートリッジは、記録ヘッドに対して分離可能又は分離不能に一体化されてカートリッジに搭載されるもの、また、インクジェット記録装置の固定部位に設けられて、チューブなどのインク供給部材を介して記録ヘッドにインクを供給するものでもよい。また、記録ヘッドに対して、好ましい負圧を作用させるための構成をインクカートリッジに設ける場合には、以下の構成とすることができる。すなわち、インクカートリッジのインク収容部に吸収体を配置した形態、又は可撓性のインク収容袋とこれに対してその内容積を拡張する方向の付勢力を作用するばね部とを有した形態などとする事ができる。また、インクジェット記録装置は、上記したようなシリアル型の記録方式を採るもののほか、記録媒体の全幅に対応した範囲にわたって記録素子を整列させてなるラインプリンタの形態をとるものであってもよい。

40

【実施例】

50

【0168】

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」、及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0169】

<顔料分散液の調製>

(顔料分散液Aの調製)

まず、5.5gの水に2.5gの濃塩酸を溶かした溶液に、5℃に冷却した状態でp-アミノ安息香酸0.58gを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に10℃以下に保った状態とし、これに、5℃の水9gに亜硝酸ナトリウム0.9gを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、比表面積が220m²/gでDBP吸油量が105mL/100gであるカーボンブラック6gを攪拌下で加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名:標準用濾紙No.2;アドバンテック製)でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110℃のオーブンで乾燥させ、自己分散型カーボンブラックAを調製した。さらに、上記で得られた自己分散型カーボンブラックAに水を加えて顔料の含有量が10%となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子の表面に-C₆H₄-COONa基が導入されてなる自己分散型カーボンブラックAが水中に分散された状態の顔料分散液Aを得た。上記で調製した自己分散型カーボンブラックAの官能基密度は2.0μmol/m²であった。なお、自己分散型カーボンブラックAの官能基密度は、上記で調製した顔料分散液A中のナトリウムイオン濃度を、イオンメーター(DKK製)を用いて測定し、その測定値から換算することにより得た。

【0170】

(顔料分散液Bの調製)

まず、5.5gの水に5.0gの濃塩酸を溶かした溶液に、5℃に冷却した状態で4-アミノフタル酸1.3gを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に10℃以下に保った状態にし、これに、5℃の水9gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、比表面積が220m²/gでDBP吸油量が105mL/100gであるカーボンブラック6gを攪拌下で加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名:標準用濾紙No.2;アドバンテック製)でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110℃のオーブンで乾燥させ、自己分散型カーボンブラックBを調製した。さらに、上記で得られた自己分散型カーボンブラックBに水を加えて顔料の含有量が10%となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子の表面に-C₆H₃-(COONa)₂基が導入されてなる自己分散型カーボンブラックBが水中に分散された状態の顔料分散液Bを得た。上記で調製した自己分散型カーボンブラックBの官能基密度を、自己分散型カーボンブラックAで行ったのと同様の方法で測定し、原子団あたりのイオン性基の数で割って求めたところ、1.4μmol/m²であった。

【0171】

(顔料分散液Cの調製)

まず、5.5gの水に5.0gの濃塩酸を溶かした溶液に、5℃に冷却した状態で4-アミノフタル酸1.4gを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に10℃以下に保った状態にし、これに、5℃の水9gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、比表面積が220m²/gでDBP吸油量が105mL/100gであるカーボンブラック6gを攪拌下で加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名:標準用濾紙No.2;アドバンテック製)でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110℃のオーブンで乾燥させ、自己分散型カーボンブラックCを調製した。さらに、上記で得られた自己分散型カーボンブラックCに水を加えて顔料の含有量が10%となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子の表面に-

$C_6H_3 - (COONa)_2$ 基が導入されてなる自己分散型カーボンブラックCが水中に分散された状態の顔料分散液Cを得た。上記で調製した自己分散型カーボンブラックCの官能基密度を、自己分散型カーボンブラックAで行ったのと同様の方法で測定し、原子団あたりのイオン性基の数で割って求めたところ、 $1.5 \mu mol / m^2$ であった。

【0172】

(顔料分散液Dの調製)

まず、5.5gの水に5gの濃塩酸を溶かした溶液に、5に冷却した状態でp-アミノ安息香酸1.46gを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に10以下に保った状態とし、これに、5の水9gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、比表面積が $220 m^2 / g$ でDBP吸油量が $105 mL / 100 g$ であるカーボンブラック6gを攪拌下に加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名:標準用濾紙No.2;アドバンテック製)でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110のオープンで乾燥させ、自己分散型カーボンブラックDを調製した。さらに、上記で得られた自己分散型カーボンブラックDに水を加えて顔料の含有量が10%となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子の表面に $-C_6H_4 - COONa$ 基が導入されてなる自己分散型カーボンブラックDが水中に分散された状態の顔料分散液Dを得た。上記で調製した自己分散型カーボンブラックDの官能基密度を、自己分散型カーボンブラックAで行ったのと同様の方法で測定したところ、 $2.5 \mu mol / m^2$ であった。

【0173】

(顔料分散液Eの調製)

まず、5.5gの水に5.0gの濃塩酸を溶かした溶液に、5に冷却した状態でp-アミノ安息香酸1.55gを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に10以下に保った状態とし、これに、5の水9gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、比表面積が $220 m^2 / g$ でDBP吸油量が $105 mL / 100 g$ であるカーボンブラック6gを攪拌下に加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名:標準用濾紙No.2;アドバンテック製)でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110のオープンで乾燥させ、自己分散型カーボンブラックEを調製した。さらに、上記で得られた自己分散型カーボンブラックEに水を加えて顔料の含有量が10%となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子の表面に $-C_6H_4 - COONa$ 基が導入されてなる自己分散型カーボンブラックEが水中に分散された状態の顔料分散液Eを得た。上記で調製した自己分散型カーボンブラックEの官能基密度を、自己分散型カーボンブラックAで行ったのと同様の方法で測定したところ、 $2.6 \mu mol / m^2$ であった。

【0174】

(顔料分散液1~28の調製)

顔料10部、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)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、各分散液をそれぞれ得た。得られた各分散液をポアサイズ $2.5 \mu m$ のフィルター(製品名:HDCCI;日本ポール製)を用いて加圧ろ過した後、水を加えて、顔料の含有量10%、樹脂の含有量5%の顔料分散液1~28をそれぞれ調製した。なお、前記の顔料としては、C.I.ピグメントブルー15:3を用いた。また、前記の各樹脂は、共重合体を10%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。表1中のモノマーは略記したが、それぞれ下記のものを示す。

【0175】

St: スチレン

-MSt: -メチルスチレン

BZMA: ベンジルメタクリレート

nBA : n - ブチルアクリレート

MMA : メチルメタクリレート

MA : メタクリレート

AA : アクリル酸

【 0 1 7 6 】

表 1 : 顔料分散液 1~28 中の樹脂の主特性

	顔料分散液中の樹脂 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	MA	AA		
顔料分散液	1	樹脂 1	5,000	28	—	—	—	58	—	14	10
	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	30
	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 7 7 】

(顔料分散液 29 の調製)

カーボンブラック 10 部、グリセリン 6 部、樹脂 (分散剤) 10 部、及び水 74 部を、0.6 mm 径のジルコニアビーズの充填率を 70% としたサンドミル (金田理化工業製) に仕込み、1,500 rpm で 5 時間分散した。前記カーボンブラックとしては、比表面積が 220 m²/g で DBP 吸油量が 130 ml/100 g であるものを用いた。また、前記樹脂としては、スチレン、アクリル酸メチル、及びアクリル酸の共重合比 (質量比) が 58 : 25 : 17、重量平均分子量 4,000、酸価 130 mg KOH/g のランダム共重合体を用いた。なお、前記樹脂は、予め、上記の酸価と当量の水酸化カリウムと水を加えて温度 80 で攪拌し、水溶液としたものを用いた。その後、5,000 rpm にて 10 分間遠心分離を行って凝集成分を除去し、さらに、顔料の含有量が 2.5%、樹脂の含有量が 2.5% となるように水を用いて調整して、顔料分散液 29 を得た。

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

(顔料分散液 30 の調製)

カーボンブラックに代えてシアン顔料である C . I . ピグメントブルー 15 : 3 を用いた以外は顔料分散液 29 の調製と同様にして、顔料の含有量が 2 . 5 %、樹脂の含有量が 2 . 5 % である顔料分散液 30 を得た。

【 0 1 7 9 】

(顔料分散液 31 の調製)

カーボンブラックに代えてマゼンタ顔料である C . I . ピグメントレッド 122 を用いた以外は顔料分散液 29 の調製と同様にして、顔料の含有量が 2 . 5 %、樹脂の含有量が 2 . 5 % である顔料分散液 31 を得た。

【 0 1 8 0 】

<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) 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ことで、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、顔料分散液 1 ~ 28 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。

【 0 1 8 1 】

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。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。

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

【 0 1 8 2 】

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
メタクリレート	MA	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)

【 0 1 8 3 】

表 3 に、先に調製した顔料分散液 1 ~ 28 中の樹脂について、上記の方法で算出して得た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)

10

20

30

40

50

)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-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-メチルスチレンの質量比率の値もあわせて示す。なお、表3中の、樹脂1~12は、前記で説明した樹脂Aに該当し、樹脂13~16は、その比較化合物である。また、表3中の、樹脂17~25は、前記で説明した樹脂Bであり、樹脂26~28は、その比較化合物である。

【0184】

表3：顔料分散液1~28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}] (*1)	樹脂の酸価 [mgKOH/g]	樹脂の重量平均分子量	nBA/St (*2)	α -MSt/St (*3)	
顔料分散液	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	—
	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 (δh)

(*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

【0185】

<シリコーンオイルの合成>

下記の合成例にしたがって、シリコーンオイルである化合物1~12をそれぞれ合成した。

10

20

30

40

50

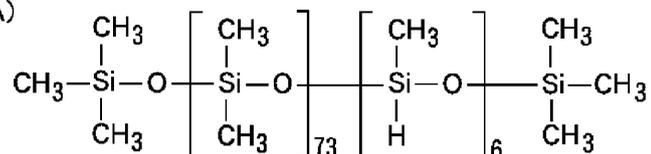
【 0 1 8 6 】

(化合物 1)

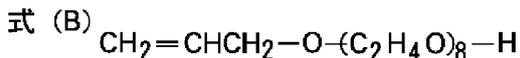
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 1 を合成した。前記容器中で、下記式 (A) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (B) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応を行い、化合物 1 を合成した。得られた化合物 1 は、前記式 (1) で表されるシリコンオイルに該当し、重量平均分子量 8,500、HLB 5 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 1 は、前記式 (1) 中の、 $m = 73$ 、 $n = 6$ 、 $R_1 =$ プロピレン基、 $a = 8$ 、 $b = 0$ 、 $R_2 =$ 水素原子である構造をもつ。

【 0 1 8 7 】

式 (A)



式 (B)



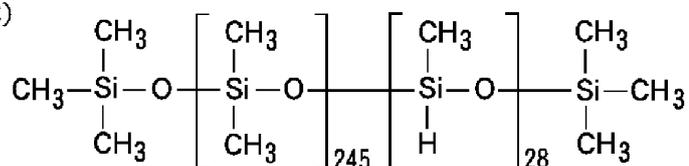
【 0 1 8 8 】

(化合物 2)

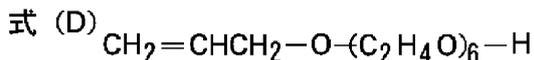
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 2 を合成した。前記容器中で、下記式 (C) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (D) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応を行い、化合物 2 を合成した。得られた化合物 2 は、前記式 (1) で表されるシリコンオイルに該当し、重量平均分子量 29,400、HLB 5 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 2 は、前記式 (1) 中の、 $m = 245$ 、 $n = 28$ 、 $R_1 =$ プロピレン基、 $a = 6$ 、 $b = 0$ 、 $R_2 =$ 水素原子である構造をもつ。

【 0 1 8 9 】

式 (C)



式 (D)



【 0 1 9 0 】

(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、前記式 (1) で表されるシリコンオイル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、前記式 (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。

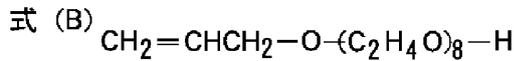
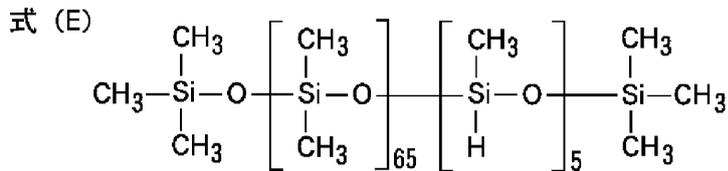
【 0 1 9 1 】

10

20

30

40

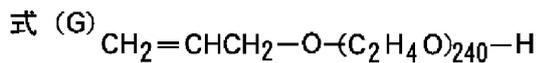
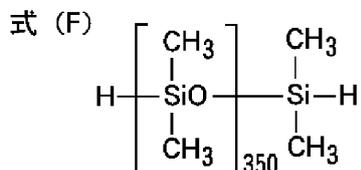


【 0 1 9 2 】

(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、前記式 (2) で表されるシリコンオイルに該当し、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、前記式 (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 9 3 】

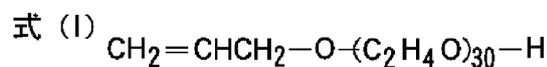
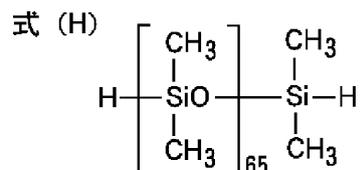


【 0 1 9 4 】

(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、前記式 (2) で表されるシリコンオイルの比較化合物であり、重量平均分子量 7,700、HLB 7 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 5 は、前記式 (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。

【 0 1 9 5 】



【 0 1 9 6 】

(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

10

20

30

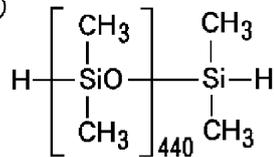
40

50

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、前記式 (2) で表されるシリコンオイルの比較化合物であり、重量平均分子量 50, 400、HLB 7 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 6 は、前記式 (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。

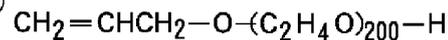
【0197】

式 (J)



10

式 (K)



【0198】

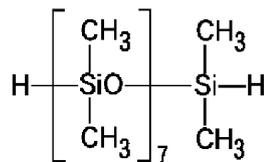
(化合物 7)

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、前記式 (3) で表されるシリコンオイルに該当し、重量平均分子量 49, 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 7 は、前記式 (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。

20

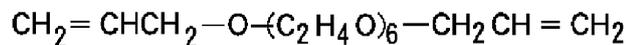
【0199】

式 (L)



30

式 (M)



【0200】

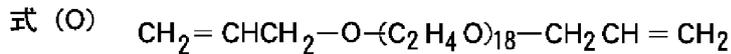
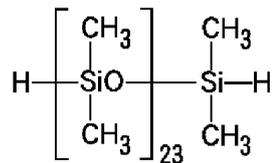
(化合物 8)

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、前記式 (3) で表されるシリコンオイルに該当し、重量平均分子量 8, 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 8 は、前記式 (3) 中の、 $q = 23$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 18$ 、 $f = 0$ 、 $r = 3$ である構造をもつ。

40

【0201】

式 (N)



【 0 2 0 2 】

10

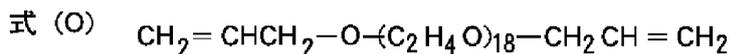
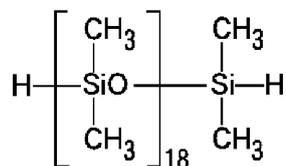
(化合物 9)

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、前記式 (3) で表されるシリコンオイルの比較化合物であり、重量平均分子量 49,000、HLB 7 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 9 は、前記式 (3) 中の、 $q = 18$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 18$ 、 $f = 0$ 、 $r = 21$ である構造をもつ。

【 0 2 0 3 】

20

式 (P)



【 0 2 0 4 】

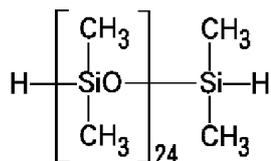
30

(化合物 10)

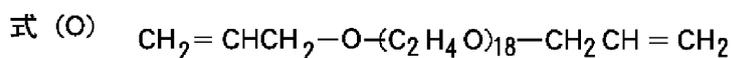
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 10 を合成した。前記容器中で、下記式 (Q) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (O) で表されるポリオキシエチレン化合物を主原料として、白金触媒の存在下で付加反応して、化合物 10 を合成した。得られた化合物 10 は、前記式 (3) で表されるシリコンオイルの比較化合物であり、重量平均分子量 55,000、HLB 6 (理論値)、水に対する溶解度が 1% 以下であった。化合物 10 は、前記式 (3) 中の、 $q = 24$ 、 $R_5 =$ プロピレン基、 $R_6 =$ プロピレン基、 $e = 18$ 、 $f = 0$ 、 $r = 20$ である構造をもつ。

【 0 2 0 5 】

式 (Q)



40



【 0 2 0 6 】

(化合物 11)

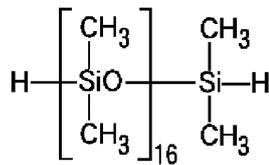
温度計及び攪拌手段を備えたガラス製の容器を用いて、下記のようにして化合物 11 を合成した。前記容器中で、下記式 (R) で表されるポリシロキサン化合物及び下記式 (S

50

)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、前記式(3)で表されるシリコンオイルに該当し、重量平均分子量8,800、HLB1(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物11は、前記式(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。

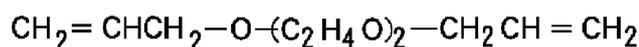
【0207】

式(R)



10

式(S)



【0208】

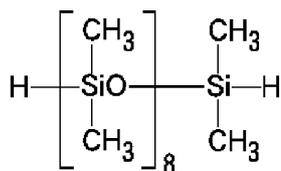
(化合物12)

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、前記式(3)で表されるシリコンオイルの比較化合物であり、重量平均分子量7,800、HLB6(理論値)、水に対する溶解度が1%以下であった。化合物12は、前記式(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。

20

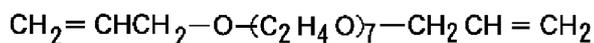
【0209】

式(T)



30

式(U)



【0210】

<シリコングラフトポリマーの合成>

以下の手順にしたがって、シリコングラフトポリマーであるグラフトポリマー1~23をそれぞれ合成した。なお、合成方法としては公知の重合方法を用いることができる。本実施例においては、グラフトポリマー1~23は、以下の重合方法を用いてそれぞれ合成した。まず、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに、表4に示す組成で、各モノマーとアゾビスイソブチロニトリルを仕込み、溶媒として1-メトキシ-2-プロパノール500部を用いて、窒素ガス還流下、温度110で4時間重合反応を行った。このようにして得られた共重合体を含む溶液を減圧乾燥させて、共重合体を得た。得られた共重合体に、溶媒としてメチルエチルケトン25部を加えて溶解させた後、30%の水酸化カリウム水溶液2部を加えて共重合体の塩生成基の一部を中和し、さらにイオン交換水300部を加えて攪拌した。その後、減圧下、温度60で溶媒を除去し、さらに水の一部を除去することにより濃縮して、固形分濃度が20.0%の、グラフトポリマーの水溶液を得た。このようにしてそれぞれ得られたグラフトポリマー1~23について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(島津製作所製)と多角度光散乱検出器(昭光通商製)とを組み合わせ、絶対分子量と分子サイズを測定した。その結果、絶対分子量と分子サ

40

50

イズの測定値は大きく乖離しており、また、使用したモノマーの構造から、主鎖からポリシロキサン構造を有するユニットとノニオン性ユニットが分岐して側鎖となっている構造のグラフトポリマーであることが確認できた。なお、得られた、グラフトポリマー 1 ~ 19 は、前記で説明した一般式 (I) で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを含んでなるグラフトポリマーに該当し、グラフトポリマー 20 ~ 23 は、その比較化合物である。

【 0 2 1 1 】

なお、表 4 中、(* 1) ~ (* 6) はそれぞれ以下のモノマーを示す。

(* 1) サイラプレーン F M - 0 7 1 1 (チッソ製 ; 前記一般式 (V ') に示されるポリシロキサン構造を有するモノマー、数平均分子量約 1 , 0 0 0)

(* 2) B H E A (製品名 : 日本触媒製 ; 一般式 (I ') における R₁ 及び R₂ が水素原子、x が 1 であるノニオン性モノマー)

(* 3) H E M A (製品名 : 日本触媒製 ; 一般式 (I ') における R₁ が水素原子、R₂ がメチル基、x が 1 であるノニオン性モノマー)

(* 4) プレンマー P M E - 1 0 0 (製品名 : 日油製 ; 一般式 (I ') における R₁ 及び R₂ がメチル基、x が 2 であるノニオン性モノマー)

(* 5) プレンマー P M E - 2 0 0 (製品名 : 日油製 ; 一般式 (I ') における R₁ 及び R₂ がメチル基、x が約 4 であるノニオン性モノマー)

(* 6) プレンマー P M E - 1 0 0 0 (製品名 : 日油製 ; 一般式 (I ') における R₁ 及び R₂ がメチル基、x が約 2 3 であるノニオン性モノマー)

【 0 2 1 2 】

表 4-1 : シリコーングラフトポリマーの組成、特性

		グラフトポリマーの番号					
		1	2	3	4	5	6
モノマー [部]	ポリシロキサン構造を有するモノマー (* 1)	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	40.0
	2-ヒドロキシエチルアクリレート (* 2)	25.0					
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート (* 3)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	メトキシジエチレングリコール-モノメタクリレート (* 4)		24.0	25.0	26.0	26.0	24.0
	メトキシポリエチレングリコール-モノメタクリレート (* 5)						
	メトキシポリエチレングリコール-モノメタクリレート (* 6)						
	アクリル酸	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	メタクリル酸メチル	19.0	19.0	19.0	18.0	23.0	9.0
	メタクリル酸ブチル	18.0	19.0	18.0	18.0	23.0	9.0
重合開始剤 [部]	アゾビスイソブチロニトリル	4.0	4.0	1.5	6.0	4.0	4.0
特性	重量平均分子量	15,500	15,800	50,000	5,000	15,500	15,900
	酸価 [mgKOH/g]	100	99	98	100	98	99
	ポリシロキサン構造を有するユニットの割合 [%]	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	40.0
	ノニオン性ユニットの割合 [%]	30.0	29.0	30.0	31.0	31.0	29.0

【 0 2 1 3 】

表4-2 : シリコングラフトポリマーの組成、特性

		グラフトポリマーの番号					
		7	8	9	10	11	12
モノマー [部]	ポリシロキサン構造を有する モノマー (*1)	20.0	20.0	20.0	20.0	50.0	20.0
	2-ヒドロキシエチル アクリレート (*2)						
	2-ヒドロキシエチル メタクリレート (*3)	0.8	7.5	5.0	5.0	7.0	5.0
	メトキシジエチレングリコール -モノメタクリレート (*4)	4.2	37.5	26.0	25.0	30.0	24.0
	メトキシポリエチレングリコール -モノメタクリレート (*5)						
	メトキシポリエチレングリコール -モノメタクリレート (*6)						
	アクリル酸	13.0	13.0	10.0	22.0	13.0	13.0
	メタクリル酸メチル	30.0	12.0	20.0	14.0		19.0
	メタクリル酸ブチル	32.0	10.0	19.0	14.0		19.0
重合開始剤 [部]	アゾビスイソブチロニトリル	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	6.5
特性	重量平均分子量	15,100	15,000	15,500	15,600	15,500	4,000
	酸価 [mgKOH/g]	98	100	80	150	100	99
	ポリシロキサン構造を有する ユニットの割合 [%]	20.0	20.0	20.0	20.0	50.0	20.0
	ノニオン性ユニットの割合 [%]	5.0	45.0	31.0	30.0	37.0	29.0

10

20

【 0 2 1 4 】

表4-3 : シリコングラフトポリマーの組成、特性

		グラフトポリマーの番号					
		13	14	15	16	17	18
モノマー [部]	ポリシロキサン構造を有する モノマー (* 1)	20.0	44.0	7.0	20.0	20.0	20.0
	2-ヒドロキシエチル アクリレート (* 2)						
	2-ヒドロキシエチル メタクリレート (* 3)	5.0	5.0	5.0	0.7	8.0	5.0
	メトキシジエチレングリコール -モノメタクリレート (* 4)	27.0	23.0	23.0	3.3	40.0	26.0
	メトキシポリエチレングリコール -モノメタクリレート (* 5)						
	メトキシポリエチレングリコール -モノメタクリレート (* 6)						
	アクリル酸	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	9.0
	メタクリル酸メチル	18.0	8.0	26.0	31.0	10.0	20.0
	メタクリル酸ブチル	17.0	7.0	26.0	32.0	9.0	20.0
重合開始剤 [部]	アゾビスイソブチロニトリル	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
特性	重量平均分子量	55,000	15,300	15,000	14,900	15,100	15,300
	酸価 [mgKOH/g]	102	102	101	99	102	70
	ポリシロキサン構造を有する ユニットの割合 [%]	20.0	44.0	7.0	20.0	20.0	20.0
	ノニオン性ユニットの割合 [%]	32.0	28.0	28.0	4.0	48.0	31.0

10

20

【 0 2 1 5 】

表4-4：シリコングラフトポリマーの組成、特性

		グラフトポリマーの番号				
		19	20	21	22	23
モノマー [部]	ポリシロキサン構造を有する モノマー (*1)	20.0	20.0	20.0	20.0	
	2-ヒドロキシエチル アクリレート (*2)					
	2-ヒドロキシエチル メタクリレート (*3)	5.0				5.0
	メトキシジエチレングリコール -モノメタクリレート (*4)	27.0				27.0
	メトキシポリエチレングリコール -モノメタクリレート (*5)		30.0			
	メトキシポリエチレングリコール -モノメタクリレート (*6)			30.0		
	アクリル酸	15.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	メタクリル酸メチル	16.0	19.0	19.0	33.0	28.0
	メタクリル酸ブチル	17.0	18.0	18.0	34.0	27.0
重合開始剤 [部]	アゾビスイソブチロニトリル	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
特性	重量平均分子量	15,500	15,300	15,200	15,400	15,500
	酸価 [mgKOH/g]	160	104	104	97	101
	ポリシロキサン構造を有する ユニットの割合 [%]	20.0	20.0	20.0	20.0	0.0
	ノニオン性ユニットの割合 [%]	32.0	30.0	30.0	0.0	32.0

【0216】

< 重量平均分子量の測定 >

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。測定対象の樹脂、シリコーンオイル又はシリコングラフトポリマー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。

- ・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。)

【0217】

< 樹脂水溶液の調製 >

(樹脂水溶液A1の調製)

スチレン、 -メチルスチレン、及びアクリル酸の共重合比 (質量比) が72:10:

10

20

30

40

50

18、重量平均分子量9,000、酸価160mg KOH/gのランダム共重合体である樹脂A1を常法により合成した。得られた樹脂A1を、上記の酸価と当量の水酸化カリウムを用いて中和し、水を加えて固形分の含有量が20%となるように調整して、樹脂A1を含有する樹脂水溶液A1を得た。樹脂A1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A1の水素結合項(h)は $1.046 \text{ cal}^{0.5} / \text{cm}^{1.5}$ であった。

【0218】

<化合物が自己分散型顔料に対する吸着作用をもつかの判定>

下記の各化合物が、上記で得られた自己分散型顔料に対する吸着作用をもつかどうかを以下の手順で判定した。以下、顔料に吸着していない状態の樹脂や防カビ剤を「フリーの樹脂」や「フリーの防カビ剤」という。

10

【0219】

(樹脂又は防カビ剤の自己分散型顔料に対する吸着作用)

まず、自己分散型顔料に対して樹脂、又は防カビ剤が吸着しているかの判定方法について説明する。上記で得た自己分散型カーボンブラックAの含有量が4.0%で、さらに、上記で得た樹脂A1を1.0%(20%水溶液に換算した値)又は防カビ剤(プロキセルGXL、アビシア製を用いた)を0.2%含有する水溶液をそれぞれ調製した。次に、これらの水溶液を、それぞれ、400,000G、16時間の条件で遠心分離を行い、上澄み部分の液体を採取した。その後、得られた各液体からフリーの樹脂又はフリーの防カビ剤を分取した。この際、フリーの樹脂は酸析により分取した後に固形分を定量し、また、フリーの防カビ剤はHPLCにより分取した後に含有量を定量した。その後、得られた各液体から、樹脂A1の場合は酸析により、また、防カビ剤の場合はHPLCにより、フリーの樹脂又はフリーの防カビ剤をそれぞれ分取した。さらに、樹脂A1の場合は、得られたフリー樹脂を乾固し、固形分を定量した。水溶液中の樹脂A1の仕込み量とフリー樹脂の含有量との差が、自己分散型顔料に吸着した樹脂A1の含有量となる。なお、遠心分離を行った後に採取した上澄み部分の液体中には微細な顔料が含まれていたが、その顔料は非常に少なかったため、上記の手順で酸析して得られた樹脂固形分を実質的なフリー樹脂の含有量とした。また、防カビ剤の場合は、遠心分離前後の液体について、防カビ剤に由来するピークのエリア面積比を求める。

20

【0220】

なお、HPLCの分析条件は、以下の通りである。遠心分離前の水溶液、又は遠心分離後の上澄み部分の液体を純水で約50倍に希釈し、下記の条件で高速液体クロマトグラフィーでの分析を行い、メインピークの保持時間(retention time)、及び、ピークの最大吸収波長を測定する。

30

- ・カラム：Symmetry C₁₈ 2.1mm×150mm
- ・カラム温度：40
- ・流速：0.2mL/min
- ・PDA：210nm~700nm
- ・移動相及びグラジエント条件：表5

【0221】

表5：移動相及びグラジエント条件

40

	0~5分	5~40分	40~45分
A. 水	85%	85%→0%	0%
B. メタノール	10%	10%→95%	95%
C. 0.02mol/L 酢酸アンモニウム水溶液	5%	5%	5%

【0222】

表6に、前記方法で測定した樹脂A1又は防カビ剤の吸着量(質量%)を示した。

【0223】

表6：自己分散型カーボンブラックAに対する樹脂又は防カビ剤の吸着量比

添加した樹脂水溶液 又は防カビ剤	遠心分離前 の含有量 (質量%)	遠心分離後 の含有量 (質量%)	仕込み量に対する 吸着量比 (質量%)
樹脂水溶液 A 1	1.0 (*1)	0.8 (*1)	20
プロキセル G X L (*2)	0.2	0.15	25

(*1) 20%水溶液に換算した値

(*2) 防カビ剤 (アビシア製)

【0224】

(界面活性剤又はシリコンオイルの自己分散型顔料に対する吸着作用)

次に、自己分散型顔料に対して、界面活性剤又はシリコンオイルが吸着しているかの判定方法について説明する。まず、表7に記載の界面活性剤又はシリコンオイル、及び水含有し、界面活性剤又はシリコンオイルの濃度が2 mmol/kgである液体〔液体1〕をそれぞれ調製した。また、表7に記載の界面活性剤又はシリコンオイル、上記で得た顔料分散液A、B、C、D又はE、及び水含有し、界面活性剤又はシリコンオイルの濃度が2 mmol/kgで、自己分散型顔料の濃度が4.0%である液体〔液体2〕をそれぞれ調製した。具体的には、〔液体1〕及び〔液体2〕は、各成分を混合し、室温で約30分間攪拌することによりそれぞれ調製した。なお、上記で用いた自己分散型顔料は、各々の顔料分散液に含まれる自己分散型カーボンブラックA、B、C、D又はEである。表7に、室温(25℃)における前記した〔液体1〕及び〔液体2〕のそれぞれについての表面張力の測定結果、及び〔液体2〕と〔液体1〕との表面張力の差を示した。なお、表面張力の測定は、自動表面張力計CBVP-Z(協和界面科学製)を用いて行った。また、上述したように、界面活性剤におけるB-Aの値が、変性シロキサン化合物におけるB-Aの値より2以上大きい場合には、界面活性剤の自己分散型顔料に対する吸着作用が、変性シロキサン化合物の自己分散型顔料に対する吸着作用より強いと判断できる。

【0225】

10

20

表7：〔液体1〕と〔液体2〕の表面張力の測定結果

顔料分散液の種類	化合物	〔液体1〕の表面張力A [mN/m]	〔液体2〕の表面張力B [mN/m]	B-A [mN/m]
A	ドデシル硫酸ナトリウム (純正化学製)	57	63	6
	アセチレノールE100 (川研ファインケミカル製)	37	45	8
	FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製)	42	48	6
	BYK333 (ビッケミー製)	30	35	5
	FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製)	40	45	5
B	ドデシル硫酸ナトリウム (純正化学製)	57	68	11
	アセチレノールE100 (川研ファインケミカル製)	37	56	19
	FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製)	42	53	11
	BYK333 (ビッケミー製)	30	39	9
	FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製)	40	48	8
C	ドデシル硫酸ナトリウム (純正化学製)	57	66	9
	アセチレノールE100 (川研ファインケミカル製)	37	54	17
	FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製)	42	51	9
	BYK333 (ビッケミー製)	30	37	7
	FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製)	40	46	6
D	ドデシル硫酸ナトリウム (純正化学製)	57	60	3
	アセチレノールE100 (川研ファインケミカル製)	37	41	4
	FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製)	42	45	3
	BYK333 (ビッケミー製)	30	32	2
	FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製)	40	42	2
E	ドデシル硫酸ナトリウム (純正化学製)	57	59	2
	アセチレノールE100 (川研ファインケミカル製)	37	40	3
	FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製)	42	44	2
	BYK333 (ビッケミー製)	30	31	1
	FZ-2222 (東レ・ダウコーニング製)	40	41	1

・界面活性剤：ドデシル硫酸ナトリウム、アセチレノールE100

・シリコンオイル：FZ-2104、BYK333、FZ-2222

【0226】

<インクの調製>

上記で調製した顔料分散液、樹脂水溶液、合成したシリコンオイル又は市販のシリコンオイル、及び界面活性剤などを含む表8-1～8-14の上段に示す各成分を用いて、各インクを調製した。具体的には、表8-1～8-14の上段に示す各成分を各表に示した組成で混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ1.2μm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インクを調製した。表8-1～8-14の下段には、各インクの特性をそれぞれ示した。なお、表8-2～8-12中、MWとあるのは、重量平均分子量のことである。また、表8-13及び8-14中、「特定の水溶性有機化合物」とは、前記一般式(II)、前記一般式(III)、及び、前記一般式(IV)で表される化合物からなる群の水溶性有機化合物のことを示す。また、表8-13及び8-14中、「特定のグラフトポリマー」とは、前記一般式(I)で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを含んでなるグラフトポリマーのことである

10

20

30

40

50

【0227】

[1] 表8-1中、インク2~5、7、8は、本発明で規定する第1のインクに該当する実施例で用いた第1のインクであり、インク1、6、9は、規定外の、比較例で第1のインクとして用いたインクである。

[2] 表8-2~8-14に示す組成のインクは、実施例、比較例又は参考例において、第2のインクとして用いたインクである。表8-2~8-3に示す組成のインクは、前記式(1)で表されるシリコンオイルと、前記樹脂Aとを含有するインクである。表8-4に示す組成のインクは、前記式(1)で表されるシリコンオイル又はその比較化合物と、前記樹脂A又はその比較化合物とを含有するインクである。表8-5~8-6に示す組成のインクは、前記式(2)で表されるシリコンオイルと、前記樹脂Aとを含有するインクである。表8-7に示す組成のインクは、前記式(2)で表されるシリコンオイル又はその比較化合物と、前記樹脂A又はその比較化合物とを含有するインクである。表8-8~8-9に示す組成のインクは、前記式(3)で表されるシリコンオイルと、前記樹脂Aとを含有するインクである。表8-10に示す組成のインクは、前記式(3)で表されるシリコンオイル又はその比較化合物と、前記樹脂A又はその比較化合物とを含有するインクである。表8-11に示す組成のインクは、前記式(1)で表されるシリコンオイルと前記樹脂Bとを含有するインクである。表8-12に示す組成のインクは、前記式(1)で表されるシリコンオイル又はその比較化合物と、前記樹脂B又はその比較化合物とを含有するインクである。表8-13に示す組成のインクは、前記一般式(I)で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを含んでなるグラフトポリマーを含有するインクである。表8-14に示す組成のインクは、前記一般式(I)で表されるノニオン性ユニット及びポリシロキサン構造を有するユニットを含んでなるグラフトポリマーの比較化合物を含有するインクである。

【0228】

10

20

表 8-1 : 第 1 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
グリセリン	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(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
顔料分散液A	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0				
顔料分散液B						40.0			
顔料分散液C							40.0		
顔料分散液D								40.0	
顔料分散液E									40.0
樹脂水溶液A 1		1.0							
プロキセルGXL(*2)			0.2						
ドデシル硫酸 ナトリウム(*3)				0.2					
アセチレノール E100(*4)					0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
水	50.00	49.00	49.80	49.80	49.82	49.82	49.82	49.82	49.82
顔料の含有量P [%]	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
顔料粒子の表面における 官能基密度	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.4	1.5	2.5	2.6
自己分散型顔料に対する 吸着作用をもつ化合物の 含有量A [%]	0.00	0.20	0.20	0.20	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
A/Pの値	0.000	0.050	0.050	0.050	0.045	0.045	0.045	0.045	0.045

(*1) 平均分子量 1,000

(*2) 防カビ剤 (アビシア製)

(*3) 界面活性剤 (純正化学製)

(*4) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 2 9 】

10

20

30

表 8-2-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号							
	10	11	12	13	14	15	16	17
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
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
樹脂 11	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
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				2.9
TSF4452 (モンテック・パフォーマンス・マテリアルズ製) (MW26,000/HLB11)					0.5			
化合物 1 (MW8,500/HLB5)						0.5		
化合物 2 (MW29,400/HLB5)							0.5	
水	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	51.5
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

【 0 2 3 0 】

表 8-2-2: 第2のインクの組成

(上段の単位: %)

	インクの番号						
	18	19	20	21	22	23	24
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
顔料分散液11	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	30.0	30.0
樹脂11	2.6	2.6	1.1	1.0	2.8	1.8	2.1
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
FZ-2130 (東レ・ダウコーニング製) (MW21,500/HLB7)		0.4					
FZ-2191 (東レ・ダウコーニング製) (MW18,000/HLB5)							
KF-615A (信越化学製) (MW18,000/HLB10)	3.0						
TSF4452 (モルテン・パフォーマンス・マテリアル製) (MW26,000/HLB11)							
化合物1 (MW8,500/HLB5)							
化合物2 (MW29,400/HLB5)							
水	51.4	54.0	55.4	55.5	53.7	52.7	52.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	3.0	3.0
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	2.5	2.4	4.2	3.3	3.6
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	0.89	0.86	1.5	1.1	1.2

10

20

【 0 2 3 1 】

表 8-3-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	25	26	27	28	29	30
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
顔料分散液 1	28.0					
顔料分散液 2		28.0				
顔料分散液 3			28.0			
顔料分散液 4				28.0		
顔料分散液 5					28.0	
顔料分散液 6						28.0
顔料分散液 7						
顔料分散液 8						
顔料分散液 9						
顔料分散液 10						
顔料分散液 12						
樹脂 1	2.6					
樹脂 2		2.6				
樹脂 3			2.6			
樹脂 4				2.6		
樹脂 5					2.6	
樹脂 6						2.6
樹脂 7						
樹脂 8						
樹脂 9						
樹脂 10						
樹脂 12						
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	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 3 2 】

表 8-3-2 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号				
	31	32	33	34	35
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
顔料分散液 1					
顔料分散液 2					
顔料分散液 3					
顔料分散液 4					
顔料分散液 5					
顔料分散液 6					
顔料分散液 7	28.0				
顔料分散液 8		28.0			
顔料分散液 9			28.0		
顔料分散液 10				28.0	
顔料分散液 12					28.0
樹脂 1					
樹脂 2					
樹脂 3					
樹脂 4					
樹脂 5					
樹脂 6					
樹脂 7	2.6				
樹脂 8		2.6			
樹脂 9			2.6		
樹脂 10				2.6	
樹脂 12					2.6
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
水	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 3 3 】

表 8-4 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号							
	36	37	38	39	40	41	42	43
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
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	28.0				
顔料分散液 13					28.0			
顔料分散液 14							28.0	
顔料分散液 15								28.0
顔料分散液 16						28.0		
樹脂 11	2.6	2.6	2.6	2.6				
樹脂 13					2.6			
樹脂 14							2.6	
樹脂 15								2.6
樹脂 16						2.6		
FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)					0.5	0.5	0.5	0.5
FZ-2110 (東レ・ダウコーニング製) (MW7,200/HLB1)	0.5							
FZ-2162 (東レ・ダウコーニング製) (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	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

【 0 2 3 4 】

30

表 8-5-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	44	45	46	47	48	49
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
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
樹脂 11	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
BYK333 (ビックケミー製) (MW8,000/HLB10)	0.5		2.9	3.0	0.4	1.0
化合物 4 (MW47,000/HLB9)		0.5				
水	53.9	53.9	51.5	51.4	54.0	53.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

40

【 0 2 3 5 】

表 8-5-2 : 第 2 のインクの組成 (上段の単位 : %)

	インクの番号				
	50	51	52	53	54
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
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	30.0	30.0
樹脂 11	1.1	1.0	2.8	1.8	2.1
BYK333 (ビツケミー製) (MW8,000/HLB10)	2.9	2.9	1.0	1.0	1.0
化合物 4 (MW47,000/HLB9)					
水	53.0	53.1	53.2	52.2	51.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	3.0	3.0
樹脂の含有量 [質量%]	2.5	2.4	4.2	3.3	3.6
樹脂/顔料 [倍]	0.89	0.86	1.5	1.1	1.2

【 0 2 3 6 】

表 8-6-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	55	56	57	58	59	60
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
顔料分散液 1	28.0					
顔料分散液 2		28.0				
顔料分散液 3			28.0			
顔料分散液 4				28.0		
顔料分散液 5					28.0	
顔料分散液 6						28.0
顔料分散液 7						
顔料分散液 8						
顔料分散液 9						
顔料分散液 10						
顔料分散液 12						
樹脂 1	2.6					
樹脂 2		2.6				
樹脂 3			2.6			
樹脂 4				2.6		
樹脂 5					2.6	
樹脂 6						2.6
樹脂 7						
樹脂 8						
樹脂 9						
樹脂 10						
樹脂 12						
BYK333 (ビツケミー製) (MW8,000/HLB10)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 3 7 】

表 8-6-2 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号				
	61	62	63	64	65
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
顔料分散液 1					
顔料分散液 2					
顔料分散液 3					
顔料分散液 4					
顔料分散液 5					
顔料分散液 6					
顔料分散液 7	28.0				
顔料分散液 8		28.0			
顔料分散液 9			28.0		
顔料分散液 10				28.0	
顔料分散液 12					28.0
樹脂 1					
樹脂 2					
樹脂 3					
樹脂 4					
樹脂 5					
樹脂 6					
樹脂 7	2.6				
樹脂 8		2.6			
樹脂 9			2.6		
樹脂 10				2.6	
樹脂 12					2.6
BYK333 (ビツケミー製) (MW8,000/HLB10)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 3 8 】

表 8-7 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	66	67	68	69	70	71	72
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
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0				
顔料分散液 13				28.0			
顔料分散液 14						28.0	
顔料分散液 15							28.0
顔料分散液 16					28.0		
樹脂 11	2.6	2.6	2.6				
樹脂 13				2.6			
樹脂 14						2.6	
樹脂 15							2.6
樹脂 16					2.6		
BYK333 (ビツケミー製) (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	53.9	53.9	53.9	53.4	53.4	53.4	53.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

【 0 2 3 9 】

表 8-8-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	73	74	75	76	77	78	79
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	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
2-ピロリドン						10.0	10.0
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
樹脂 11	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
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			2.9	3.0
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		
水	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	46.5	46.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

30

40

50

【 0 2 4 0 】

表 8-8-2 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	80	81	82	83	84	85
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
2-ピロリドン						
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	28.0	30.0	30.0
樹脂 11	2.6	1.1	1.0	2.8	1.8	2.1
FZ-2203 (東レ・ダウコーニング製) (MW33,400/HLB1)						
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)	0.4			0.5	0.5	0.5
FZ-2231 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,200/HLB3)						
化合物 7 (MW49,000/HLB6)						
水	54.0	55.4	55.5	53.7	52.7	52.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	3.0	3.0
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	2.5	2.4	4.2	3.3	3.6
樹脂/顔料 [倍]	1.4	0.89	0.86	1.5	1.1	1.2

10

20

【 0 2 4 1 】

表 8-9-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	86	87	88	89	90	91	92
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
顔料分散液 1	28.0						
顔料分散液 2		28.0					
顔料分散液 3			28.0				
顔料分散液 4				28.0			
顔料分散液 5					28.0		
顔料分散液 6						28.0	
顔料分散液 7							28.0
顔料分散液 8							
顔料分散液 9							
顔料分散液 10							
顔料分散液 11							
顔料分散液 12							
樹脂 1	2.6						
樹脂 2		2.6					
樹脂 3			2.6				
樹脂 4				2.6			
樹脂 5					2.6		
樹脂 6						2.6	
樹脂 7							2.6
樹脂 8							
樹脂 9							
樹脂 10							
樹脂 11							
樹脂 12							
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	0.5
化合物 8 (MW8,800/HLB6)							
化合物 11 (MW8,800/HLB1)							
水	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

【 0 2 4 2 】

表 8-9-2 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	93	94	95	96	97	98
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
顔料分散液 1						
顔料分散液 2						
顔料分散液 3						
顔料分散液 4						
顔料分散液 5						
顔料分散液 6						
顔料分散液 7						
顔料分散液 8	28.0					
顔料分散液 9		28.0				
顔料分散液 10			28.0			
顔料分散液 11					28.0	28.0
顔料分散液 12				28.0		
樹脂 1						
樹脂 2						
樹脂 3						
樹脂 4						
樹脂 5						
樹脂 6						
樹脂 7						
樹脂 8	2.6					
樹脂 9		2.6				
樹脂 10			2.6			
樹脂 11					2.6	2.6
樹脂 12				2.6		
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)	0.5	0.5	0.5	0.5		
化合物 8 (MW8,800/HLB6)					0.5	
化合物 11 (MW8,800/HLB1)						0.5
水	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

40

【 0 2 4 3 】

表 8-10-1 : 第 2 のインクの組成 (上段の単位 : %)

	インクの番号				
	99	100	101	102	103
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
顔料分散液 11	28.0	28.0	28.0	28.0	28.0
顔料分散液 13					
顔料分散液 14					
顔料分散液 15					
顔料分散液 16					
樹脂 11	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
樹脂 13					
樹脂 14					
樹脂 15					
樹脂 16					
FZ-2207 (東レ・ダウコーニング製) (MW29,300/HLB3)					
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	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 4 4 】

表 8-10-2 : 第 2 のインクの組成 (上段の単位 : %)

	インクの番号			
	104	105	106	107
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
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
顔料分散液 11				
顔料分散液 13	28.0			
顔料分散液 14			28.0	
顔料分散液 15				28.0
顔料分散液 16		28.0		
樹脂 11				
樹脂 13	2.6			
樹脂 14			2.6	
樹脂 15				2.6
樹脂 16		2.6		
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)				
FZ-2208 (東レ・ダウコーニング製) (MW27,500/HLB7)				
化合物9 (MW49,000/HLB7)				
化合物10 (MW55,000/HLB6)				
化合物12 (MW7,800/HLB6)				
水	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 4 5 】

表 8-11-1 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	108	109	110	111	112	113	114
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
顔料分散液 17	28.0						
顔料分散液 18		28.0					
顔料分散液 19			28.0				
顔料分散液 20				28.0			
顔料分散液 21					28.0		
顔料分散液 22						28.0	
顔料分散液 23							28.0
顔料分散液 24							
顔料分散液 25							
樹脂 17	2.6						
樹脂 18		2.6					
樹脂 19			2.6				
樹脂 20				2.6			
樹脂 21					2.6		
樹脂 22						2.6	
樹脂 23							2.6
樹脂 24							
樹脂 25							
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	0.5
水	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

30

【 0 2 4 6 】

表 8-11-2 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	115	116	117	118	119	120	121
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
顔料分散液 17							
顔料分散液 18			28.0	28.0	28.0	30.0	30.0
顔料分散液 19							
顔料分散液 20							
顔料分散液 21							
顔料分散液 22							
顔料分散液 23							
顔料分散液 24	28.0						
顔料分散液 25		28.0					
樹脂 17							
樹脂 18			1.1	1.0	2.8	1.8	2.1
樹脂 19							
樹脂 20							
樹脂 21							
樹脂 22							
樹脂 23							
樹脂 24	2.6						
樹脂 25		2.6					
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	0.5
水	53.9	53.9	55.4	55.5	53.7	52.7	52.4
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	3.0	3.0
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	2.5	2.4	4.2	3.3	3.6
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	0.89	0.86	1.5	1.1	1.2

10

20

30

【 0 2 4 7 】

表 8-12 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	122	123	124	125	126	127
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
顔料分散液 1 1			28.0	28.0	28.0	
顔料分散液 2 6	28.0					
顔料分散液 2 7						28.0
顔料分散液 2 8		28.0				
樹脂 1 1			2.6	2.6	2.6	
樹脂 2 6	2.6					
樹脂 2 7						2.6
樹脂 2 8		2.6				
FZ-2104 (東レ・ダウコーニング製) (MW20,600/HLB9)	0.5	0.5				0.5
BYK307 (ビツケミー製) (MW31,500)			2.9			
BYK347 (ビツケミー製) (MW1,500)				2.9		
BYK348 (ビツケミー製) (MW2,800)					2.9	
水	53.9	53.9	51.5	51.5	51.5	53.9
顔料の含有量 [質量%]	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
樹脂の含有量 [質量%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
樹脂/顔料 [倍]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

10

20

【 0 2 4 8 】

表 8-13-1: 第2のインクの組成

(上段の単位: %)

	インクの番号						
	128	129	130	131	132	133	134
顔料分散液29	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
顔料分散液30							
顔料分散液31							
グラフトポリマー1	2.0						
グラフトポリマー2		2.0					
グラフトポリマー3			2.0				
グラフトポリマー4				2.0			
グラフトポリマー5					2.0		
グラフトポリマー6						2.0	
グラフトポリマー7							2.0
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノールE100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素							
2-ピロリドン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N-メチル-2-ピロリドン							
1, 2-ヘキサンジオール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
純水	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
顔料の含有量[%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量[%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
特定の水溶性有機化合物の含有量[%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

(*1) 平均分子量 1, 000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 4 9 】

10

20

30

表 8-13-2 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	135	136	137	138	139	140	141
顔料分散液 29	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
顔料分散液 30							
顔料分散液 31							
グラフトポリマー 8	2.0						
グラフトポリマー 9		2.0					
グラフトポリマー 10			2.0				
グラフトポリマー 11				2.0			
グラフトポリマー 12					2.0		
グラフトポリマー 13						2.0	
グラフトポリマー 14							2.0
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノール E100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素							
2-ピロリドン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N-メチル-2-ピロリドン							
1, 2-ヘキサジオール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
純水	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
顔料の含有量[%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量[%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
特定の水溶性有機化合物の含有量[%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

(*1) 平均分子量 1, 000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 5 0 】

10

20

30

表 8-13-3 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号						
	142	143	144	145	146	147	148
顔料分散液 29	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
顔料分散液 30							
顔料分散液 31							
グラフトポリマー 2						0.5	5.0
グラフトポリマー 15	2.0						
グラフトポリマー 16		2.0					
グラフトポリマー 17			2.0				
グラフトポリマー 18				2.0			
グラフトポリマー 19					2.0		
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノール E100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素							
2-ピロリドン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N-メチル-2-ピロリドン							
1, 2-ヘキサンジオール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
純水	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	34.5	30.0
顔料の含有量[%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量[%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	5.0
特定の水溶性有機化合物の含有量[%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.2
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	8.0	0.8

(*1) 平均分子量 1, 000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 5 1 】

10

20

30

表 8-13-4 : 第 2 のインクの組成 (上段の単位 : %)

	インクの番号						
	149	150	151	152	153	154	155
顔料分散液 29	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
顔料分散液 30							
顔料分散液 31							
グラフトポリマー 2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノール E100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素	4.0						
2-ピロリドン		4.0				6.0	2.0
N-メチル-2-ピロリドン			4.0				
1, 2-ヘキサジオール				4.0		10.0	
純水	33.0	33.0	33.0	33.0	37.0	21.0	36.5
顔料の含有量[%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量[%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5
特定の水溶性有機化合物の含有量[%]	4.0	4.0	4.0	4.0	0.0	16.0	2.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	2.0	2.0	2.0	2.0	0.0	8.0	4.0

(*1) 平均分子量 1,000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 5 2 】

表 8-13-5 : 第 2 のインクの組成 (上段の単位 : %)

	インクの番号						
	156	157	158	159	160	161	162
顔料分散液 29	40.0	40.0	40.0	40.0			40.0
顔料分散液 30					40.0		
顔料分散液 31						40.0	
グラフトポリマー 2	0.5	0.5	0.5	3.0	2.0	2.0	0.4
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノール E100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素							
2-ピロリドン	2.5	5.0	10.0	3.0	2.0	2.0	2.0
N-メチル-2-ピロリドン							
1, 2-ヘキサジオール	2.5	5.0	10.0	3.0	2.0	2.0	2.0
純水	33.5	28.5	18.5	30.0	33.0	33.0	34.6
顔料の含有量[%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量[%]	0.5	0.5	0.5	3.0	2.0	2.0	0.4
特定の水溶性有機化合物の含有量[%]	5.0	10.0	20.0	6.0	4.0	4.0	4.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	2.0	2.0	2.0	0.3	0.5	0.5	2.5
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	10.0	20.0	40.0	2.0	2.0	2.0	10.0

(*1) 平均分子量 1,000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 5 3 】

表 8-13-6 : 第 2 のインクの組成 (上段の単位 : %)

	インクの番号				
	163	164	165	166	167
顔料分散液 29	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
顔料分散液 30					
顔料分散液 31					
グラフトポリマー 2	10.0	2.0	2.0	0.5	3.0
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノール E100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素					
2-ピロリドン	2.0	1.5	8.0	1.0	11.0
N-メチル-2-ピロリドン					
1, 2-ヘキサジオール	2.0	1.5	8.0	0.5	11.0
純水	25.0	34.0	21.0	37.0	14.0
顔料の含有量 [%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量 [%]	10.0	2.0	2.0	0.5	3.0
特定の水溶性有機化合物の含有量 [%]	4.0	3.0	16.0	1.5	22.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	0.1	0.5	0.5	2.0	0.3
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	0.4	1.5	8.0	3.0	7.3

(*1) 平均分子量 1, 000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 5 4 】

10

20

表 8-14 : 第 2 のインクの組成

(上段の単位 : %)

	インクの番号					
	168	169	170	171	172	173
顔料分散液 29	40.0	40.0	40.0	40.0		
顔料分散液 30					40.0	
顔料分散液 31						40.0
グラフトポリマー 20	2.0				2.0	2.0
グラフトポリマー 21		2.0				
グラフトポリマー 22			2.0			
グラフトポリマー 23				2.0		
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ポリエチレングリコール(*1)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノール E100(*2)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エチレン尿素						
2-ピロリドン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N-メチル-2-ピロリドン						
1, 2-ヘキサンジオール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
純水	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0	33.0
顔料の含有量[%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
特定のグラフトポリマーの含有量[%]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
特定の水溶性有機化合物の含有量[%]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
顔料の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	-	-	-	-	-	-
特定の水溶性有機化合物の含有量 /特定のグラフトポリマーの含有量	-	-	-	-	-	-

(*1) 平均分子量 1, 000

(*2) 界面活性剤 (川研ファインケミカル製)

【 0 2 5 5 】

< インクセットの構成 >

上記で得られた各インクを表 9 に示す組み合わせで用いて、各インクセットとした。これらのインクセットを構成する各インクをインクカートリッジに充填して、以下の評価を行った。なお、実施例 1 ~ 90、比較例 1 ~ 9、参考例 1 ~ 30 のインクセットでは、第 2 のインクとして、シリコーンオイルを含有するインクが用いられている。また、実施例 91 ~ 130、比較例 10 ~ 18、参考例 31 ~ 36 のインクセットでは、第 2 のインクとして、シリコーングラフトポリマーを含有するインクが用いられている。

【 0 2 5 6 】

< 評価 >

(2 次色の画像の耐擦過性)

上記で得られた各インクセットを構成する第 1 のインク及び第 2 のインクを、インクジェット記録装置 (商品名 : B J F 9 0 0 ; キヤノン製) の P B k インクの位置及び P C インクの位置にそれぞれセットした。ファインアートペーパー・プレミアムマット (キヤノン製) に、解像度 1, 2 0 0 d p i × 1, 2 0 0 d p i、4 パス双方向記録で、2 次色の画像を記録した。なお、P B k インクの位置にセットしたインクの記録デューティを 5 0 %、また、P C インクの位置にセットしたインクの記録デューティを 5 0 % として、合計の記録デューティを 1 0 0 % とした 2 次色の画像を記録した。得られた記録物を室温で 1 日放置した後、画像の上にシルボン紙を置き、さらに、その上から面圧 4 0 g / c m² の分銅を置き、画像とシルボン紙とを擦り合わせた。その後、シルボン紙及び分銅を取り除き、ベタ画像や非記録部の汚れの程度を目視で確認して、2 次色の画像の耐擦過性の評価を行った。2 次色の画像の耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表 9 に示した。下記の評価基準で C 以上を許容できる 2 次色の画像の耐擦過性のレベル、その中でも A が最も優れている 2 次色の画像の耐擦過性のレベルとした。

A：非記録部の汚れやベタ画像の削れがなかった。

B：非記録部の汚れ、又は、ベタ画像の削れが若干見られた。

C：非記録部の汚れ及びベタ画像の削れが若干見られたが、許容できるレベルであった。

D：非記録部の汚れ及びベタ画像の削れがかなり見られた。

【0257】

(第1のインクで記録した1次色の画像の画像濃度)

上記で得られた各インクセットを構成する第1のインクに該当する各インクを、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、このインクジェット記録装置のPBkインクの位置にセットした。ファインアートペーパー・プレミアムマット(キヤノン製)に、解像度1,200dpi×1,200dpi、4パス双方向記録で、記録デューティが100%である1次色の画像を記録した。得られた記録物を室温で1日放置した後、分光光度計(商品名：スペクトロリノ；グレッタグマクベス製)を用いて画像の画像濃度を測定して、画像の画像濃度の評価を行った。画像の画像濃度の評価基準は下記の通りである。評価結果を表9に示した。下記の評価基準でAを許容できる画像濃度のレベルとした。

A：画像濃度が1.38以上である。

B：画像濃度が1.38未満である。

【0258】

(保存安定性)

上記で得られた各インクセットを構成する第1のインクと、第2のインク(変性シロキサン化合物としてシリコンオイルを含有するインクのみ)に該当する各インクをテフロン(登録商標)製の容器にそれぞれ入れ、温度60℃で1ヶ月保存した。保存前後のインク中の顔料の粒径を、レーザーゼータ電位計(商品名：ELS8000；大塚電子製)を用いてそれぞれ測定し、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。評価結果を表9に示した。下記の評価基準でB以上を許容できる保存安定性のレベル、その中でもAが優れている保存安定性のレベルとした。

A：保存後の顔料の粒径が、保存前の顔料粒径の1.1倍未満であった。

B：保存後の顔料の粒径が、保存前の顔料粒径の1.1倍以上であったが、容器内に顔料の凝集物は発生していなかった。

C：保存後の顔料の粒径が、保存前の顔料粒径の1.1倍以上であり、かつ、容器内に顔料の凝集物が発生した。

【0259】

(第2のインクで記録した1次色の画像の光沢性)

上記で得られた各インクセットを構成する第2のインク(変性シロキサン化合物としてシリコングラフトポリマーを含有するインク)に該当する各インクを、インクジェット記録装置(商品名：BJF900；キヤノン製)のCインクの位置にセットした。三菱フोट光沢紙(三菱製)に、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス双方向記録で、記録デューティが100%である1次色の画像を記録した。得られた記録物を室温で1日放置した後、記録物の画像領域における光沢性(20°グロス値)を、マイクロヘイズメーター(ビック-ガートナー製)を用いて測定し、光沢性の評価を行った。光沢性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表9に示した。本発明においては、下記の評価基準でA以上が許容できる光沢性のレベル、その中でもAAが優れている光沢性のレベルとした。

AA：20°グロス値が40以上であった。

A：20°グロス値が35以上40未満であった。

B：20°グロス値が30以上35未満であった。

C：20°グロス値が30未満であった。

【0260】

(第2のインクで記録した1次色の画像の耐擦過性)

上記で得られた各インクセットを構成する第2のインクに該当する各インクを、インクジェット記録装置（商品名：BJF900；キヤノン製）のPCインクの位置にセットした。三菱フォト光沢紙（三菱製）に、解像度1,200dpi×1,200dpi、8パス双方向記録で、記録デューティが100%である1次色の画像を記録した。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、1次色の画像の耐擦過性の評価を行った。1次色の画像の耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表9に示した。下記の評価基準でC以上を許容できる1次色の画像の耐擦過性のレベル、その中でもAAAが最も優れている1次色の画像の耐擦過性のレベルとした。

AAA：画像の表面に爪跡が残らなかった。

AA：画像の表面に爪跡がほとんど残らなかった。

A：画像の表面に若干爪跡が残ったものの、記録媒体から色材が削れ落ちることはなかった。

B：画像の表面に爪跡が残ったものの、記録媒体から色材が削れ落ちることはなかった。

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：記録媒体の表面は露出しなかったが、色材が明らかに削れ落ちた。

E：画像を軽く触れる程度には問題のないレベルであったが、記録媒体に傷が付く程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。

【0261】

（第2のインクの吐出特性：フェイス面の状態、吐出安定性）

上記で得られた各インクセットを構成する第2のインクに該当する各インクを、改造したインクジェット記録装置（商品名：PIXUS850i；キヤノン製）のCインクの位置にセットした。オフィスプランナー（キヤノン製）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、PIXUS850i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、PIXUS850i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。評価結果を表9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9に示した。下記の評価基準でB以上を許容できる吐出特性のレベル、その中でもAが優れている吐出特性のレベルとした。

【0262】

〔フェイス面の状態〕

A：吐出口の周辺にインクがほとんど存在しなかった。

B：吐出口の周辺にインク滴が多少存在していた。

C：吐出口の周辺に帯状にインクの液膜が存在していた。

【0263】

〔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。

【0264】

10

20

30

40

表 9 - 1 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	保存 安定性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
実施例 1	C	2	A	A	10	B	A	B	A
実施例 2	C	3	A	A	11	C	A	B	A
実施例 3	B	4	A	A	12	B	A	B	A
実施例 4	A	5	A	A	13	B	A	B	A
実施例 5	A	5	A	A	14	B	A	B	A
実施例 6	A	5	A	A	15	C	A	B	A
実施例 7	A	5	A	A	16	C	A	B	A
実施例 8	A	5	A	A	17	B	A	B	B
実施例 9	A	5	A	A	18	B	B	B	B
実施例 10	A	5	A	A	19	C	A	B	A
実施例 11	A	5	A	A	20	B	A	B	A
実施例 12	A	5	A	A	21	C	A	B	A
実施例 13	A	5	A	A	22	B	A	B	B
実施例 14	A	5	A	A	23	C	A	B	A
実施例 15	A	5	A	A	24	B	A	B	A
実施例 16	A	5	A	A	25	B	A	A	A
実施例 17	A	5	A	A	26	C	A	A	A
実施例 18	A	5	A	A	27	B	A	A	A
実施例 19	A	5	A	A	28	B	A	A	A
実施例 20	A	5	A	A	29	C	A	A	A
実施例 21	A	5	A	A	30	A A A	A	B	B
実施例 22	A	5	A	A	31	B	A	A	A
実施例 23	A	5	A	A	32	B	A	A	A
実施例 24	A	5	A	A	33	B	A	A	A
実施例 25	A	5	A	A	34	B	A	B	A
実施例 26	A	5	A	A	35	B	A	B	A
実施例 27	A	5	A	A	44	C	A	B	A
実施例 28	A	5	A	A	45	C	A	B	A
実施例 29	A	5	A	A	46	A A A	A	B	B
実施例 30	A	5	A	A	47	A A A	B	B	B

10

20

30

【 0 2 6 5 】

表9-2: 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	保存 安定性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
実施例31	A	5	A	A	48	C	A	B	A
実施例32	A	5	A	A	49	B	A	B	A
実施例33	A	5	A	A	50	B	A	A	A
実施例34	A	5	A	A	51	C	A	A	A
実施例35	A	5	A	A	52	B	A	B	B
実施例36	A	5	A	A	53	C	A	B	A
実施例37	A	5	A	A	54	B	A	B	A
実施例38	A	5	A	A	55	C	A	A	A
実施例39	A	5	A	A	56	C	A	A	A
実施例40	A	5	A	A	57	C	A	A	A
実施例41	A	5	A	A	58	B	A	A	A
実施例42	A	5	A	A	59	C	A	A	A
実施例43	A	5	A	A	60	B	A	B	B
実施例44	A	5	A	A	61	B	A	A	A
実施例45	A	5	A	A	62	B	A	A	A
実施例46	A	5	A	A	63	B	A	A	A
実施例47	A	5	A	A	64	B	A	B	A
実施例48	A	5	A	A	65	B	A	B	A
実施例49	A	5	A	A	73	B	B	B	A
実施例50	A	5	A	A	74	A A A	A	B	A
実施例51	A	5	A	A	75	C	A	B	A
実施例52	A	5	A	A	76	B	A	B	A
実施例53	A	5	A	A	77	C	A	B	A
実施例54	A	5	A	A	78	B	A	B	B
実施例55	A	5	A	A	79	B	B	B	B
実施例56	A	5	A	A	80	C	A	B	A
実施例57	A	5	A	A	81	B	A	A	A
実施例58	A	5	A	A	82	C	A	A	A
実施例59	A	5	A	A	83	C	A	B	B
実施例60	A	5	A	A	84	C	A	B	A

10

20

30

【 0 2 6 6 】

表 9 - 3 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	保存 安定性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
実施例 61	A	5	A	A	85	C	A	B	A
実施例 62	A	5	A	A	86	B	A	A	A
実施例 63	A	5	A	A	87	C	A	A	A
実施例 64	A	5	A	A	88	B	A	A	A
実施例 65	A	5	A	A	89	B	A	A	A
実施例 66	A	5	A	A	90	C	A	A	A
実施例 67	A	5	A	A	91	A A A	A	B	B
実施例 68	A	5	A	A	92	B	A	A	A
実施例 69	A	5	A	A	93	B	A	A	A
実施例 70	A	5	A	A	94	B	A	A	A
実施例 71	A	5	A	A	95	A A A	A	B	A
実施例 72	A	5	A	A	96	A A A	A	B	A
実施例 73	A	5	A	A	97	C	A	B	A
実施例 74	A	5	A	A	98	C	B	B	A
実施例 75	A	5	A	A	108	C	A	A	A
実施例 76	A	5	A	A	109	B	A	B	A
実施例 77	A	5	A	A	110	C	A	A	A
実施例 78	A	5	A	A	111	C	A	A	A
実施例 79	A	5	A	A	112	B	A	B	A
実施例 80	A	5	A	A	113	C	A	B	A
実施例 81	A	5	A	A	114	C	A	A	A
実施例 82	A	5	A	A	115	C	A	B	A
実施例 83	A	5	A	A	116	C	A	B	A
実施例 84	A	5	A	A	117	C	A	A	A
実施例 85	A	5	A	A	118	C	A	A	A
実施例 86	A	5	A	A	119	B	A	B	B
実施例 87	A	5	A	A	120	C	A	A	A
実施例 88	A	5	A	A	121	C	A	A	A
実施例 89	A	7	A	A	10	B	A	B	A
実施例 90	A	8	A	A	11	C	A	B	A

10

20

30

【 0 2 6 7 】

表 9 - 4 - 1 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	光沢性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
実施例 91	C	2	A	A	128	AA	AA	A	A
実施例 92	C	3	A	A	129	AA	AA	A	A
実施例 93	B	4	A	A	130	AA	AA	B	B
実施例 94	A	5	A	A	131	A	A	A	A
実施例 95	A	5	A	A	132	A	A	A	A
実施例 96	A	5	A	A	133	AAA	A	A	A
実施例 97	A	5	A	A	134	AA	AA	B	A
実施例 98	A	5	A	A	135	A	AA	A	A
実施例 99	A	5	A	A	136	AAA	A	B	A
実施例 100	A	5	A	A	137	AA	AA	B	A
実施例 101	A	5	A	A	138	C	AA	B	A
実施例 102	A	5	A	A	139	C	A	A	A
実施例 103	A	5	A	A	140	C	A	B	B
実施例 104	A	5	A	A	141	C	A	B	A
実施例 105	A	5	A	A	142	C	A	A	A
実施例 106	A	5	A	A	143	A	A	A	A
実施例 107	A	5	A	A	144	C	AA	A	A
実施例 108	A	5	A	A	145	B	A	B	B
実施例 109	A	5	A	A	146	C	A	B	B
実施例 110	A	5	A	A	147	A	A	A	A

10

20

【 0 2 6 8 】

表 9 - 4 - 2 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	光沢性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
実施例111	A	5	A	A	148	C	A	B	A
実施例112	A	5	A	A	149	A	A	A	A
実施例113	A	5	A	A	150	A	A	A	A
実施例114	A	5	A	A	151	A	A	A	A
実施例115	A	5	A	A	152	A	A	A	A
実施例116	A	5	A	A	153	C	A	B	A
実施例117	A	5	A	A	154	A A	A A	B	A
実施例118	A	5	A	A	155	B	A	B	A
実施例119	A	5	A	A	156	A A	A	B	A
実施例120	A	5	A	A	157	B	A	B	B
実施例121	A	5	A	A	158	C	A	B	B
実施例122	A	5	A	A	159	A	A	A	A
実施例123	A	5	A	A	160	A	A	A	A
実施例124	A	5	A	A	161	A	A	A	A
実施例125	A	5	A	A	162	C	A	A	A
実施例126	A	5	A	A	163	C	A	B	A
実施例127	A	5	A	A	164	B	A	A	A
実施例128	A	5	A	A	165	A	A	A	A
実施例129	A	5	A	A	166	C	A	A	A
実施例130	A	5	A	A	167	A	A	B	B

10

20

【 0 2 6 9 】

表 9 - 5 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	保存 安定性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
比較例 1	D	1	A	A	10	B	A	B	A
比較例 2	A	6	A	B	11	C	A	B	A
比較例 3	A	9	B	A	12	B	A	B	A
比較例 4	D	1	A	A	13	B	A	B	A
比較例 5	A	6	A	B	14	B	A	B	A
比較例 6	A	9	B	A	15	C	A	B	A
比較例 7	D	1	A	A	16	C	A	B	A
比較例 8	A	6	A	B	17	B	A	B	B
比較例 9	A	9	B	A	18	B	B	B	B

30

40

【 0 2 7 0 】

表 9-6 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	光沢性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
比較例10	D	1	A	A	128	AA	AA	A	A
比較例11	A	6	A	B	129	AA	AA	A	A
比較例12	A	9	B	A	130	AA	AA	B	B
比較例13	D	1	A	A	131	A	A	A	A
比較例14	A	6	A	B	132	A	A	A	A
比較例15	A	9	B	A	133	AAA	A	B	A
比較例16	D	1	A	A	134	AA	AA	B	A
比較例17	A	6	A	B	135	A	AA	A	A
比較例18	A	9	B	A	136	AAA	A	B	A

10

【 0 2 7 1 】

表 9-7 : 評価結果

	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	保存 安定性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
参考例1	A	5	A	A	36	E	A	B	A
参考例2	A	5	A	A	37	E	A	B	A
参考例3	A	5	A	A	38	E	A	B	A
参考例4	A	5	A	A	39	D	A	B	A
参考例5	A	5	A	A	40	D	A	A	A
参考例6	A	5	A	A	41	D	A	A	A
参考例7	A	5	A	A	42	AAA	A	C	C
参考例8	A	5	A	A	43	C	C	C	B
参考例9	A	5	A	A	66	E	A	B	A
参考例10	A	5	A	A	67	D	A	B	A
参考例11	A	5	A	A	68	D	A	B	B
参考例12	A	5	A	A	69	D	A	A	A
参考例13	A	5	A	A	70	D	A	A	A
参考例14	A	5	A	A	71	B	A	C	C
参考例15	A	5	A	A	72	B	C	C	B
参考例16	A	5	A	A	99	D	A	B	A
参考例17	A	5	A	A	100	D	A	B	A
参考例18	A	5	A	A	101	D	A	B	A
参考例19	A	5	A	A	102	D	A	B	A
参考例20	A	5	A	A	103	D	A	B	A
参考例21	A	5	A	A	104	D	A	A	A
参考例22	A	5	A	A	105	D	A	A	A
参考例23	A	5	A	A	106	AAA	A	C	C
参考例24	A	5	A	A	107	C	C	C	B
参考例25	A	5	A	A	122	D	A	A	A
参考例26	A	5	A	A	123	D	A	A	A
参考例27	A	5	A	A	124	E	A	B	A
参考例28	A	5	A	A	125	E	A	B	A
参考例29	A	5	A	A	126	E	A	B	A
参考例30	A	5	A	A	127	B	A	C	C

20

30

40

50

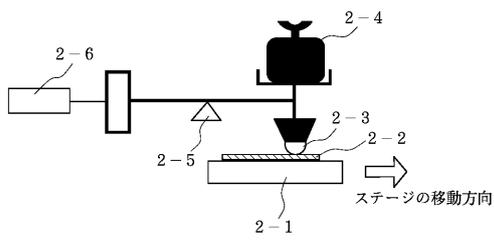
【 0 2 7 2 】

表9-8：評価結果

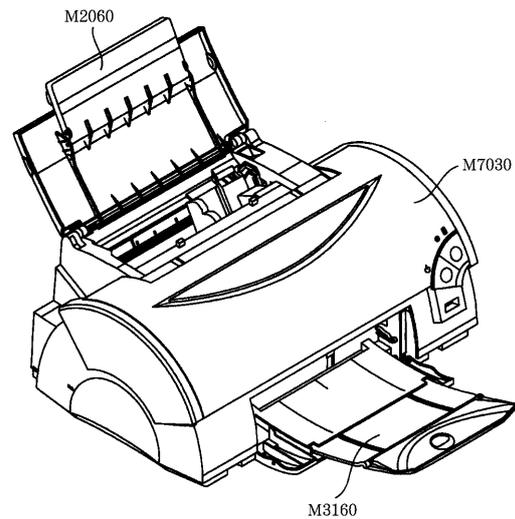
	2次色の 画像の 耐擦過性	第1のインク			第2のインク				
		インク の番号	画像 濃度	保存 安定性	インク の番号	画像の 耐擦過性	光沢性	吐出特性	
								フェイス面 の状態	吐出 安定性
参考例31	A	5	A	A	168	D	A	A	A
参考例32	A	5	A	A	169	D	A	A	A
参考例33	A	5	A	A	170	A	C	B	A
参考例34	A	5	A	A	171	E	A	A	A
参考例35	A	5	A	A	172	D	B	A	A
参考例36	A	5	A	A	173	D	B	A	A

10

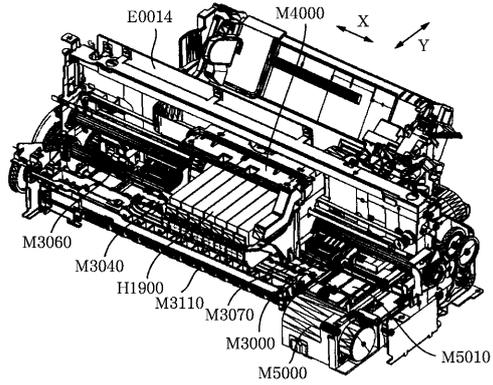
【 図 1 】



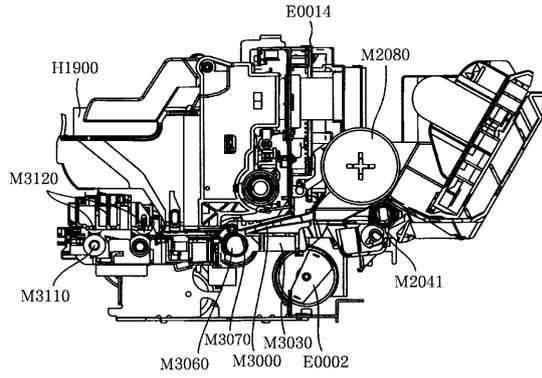
【 図 2 】



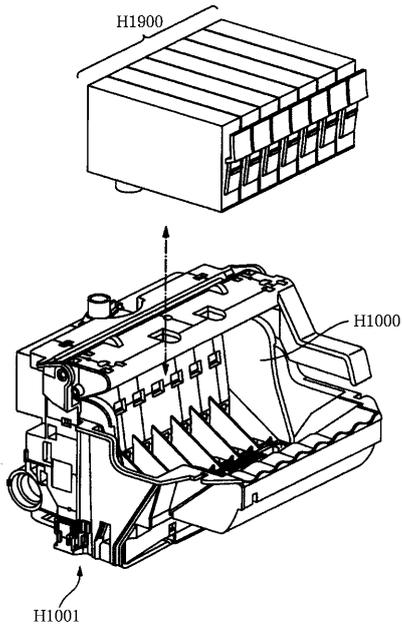
【 図 3 】



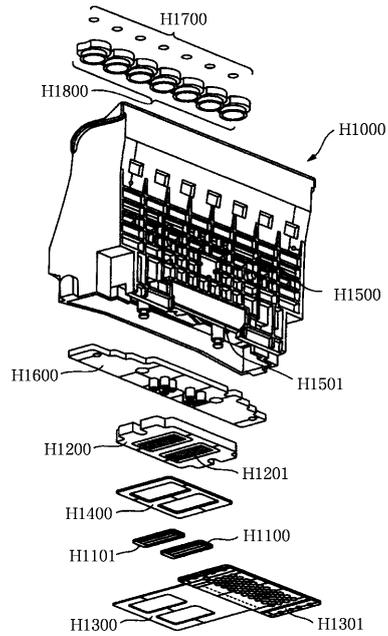
【 図 4 】



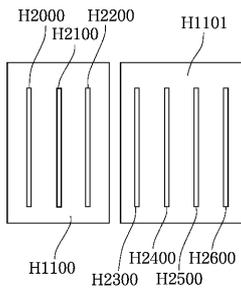
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 城田 勝浩
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 一ノ瀬 博文
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 岸 宏光
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 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 迎 文彦
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 鈴木 克彦
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 永島 紗世子
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

合議体

審判長 國島 明弘
審判官 原 賢一
審判官 岩田 行剛

- (56)参考文献 特開2005-264115号公報
特開2002-079659号公報
特開2000-319572号公報
特開平9-194782号公報
国際公開第2008/047592号
特開2002-338863号公報

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D11/00-11/20
B41J2/01
B41M5/00