

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4239152号  
(P4239152)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int. Cl.		F I
<b>B 4 1 M</b> 5/00 (2006.01)		B 4 1 M 5/00 A
<b>B 4 1 J</b> 2/01 (2006.01)		B 4 1 M 5/00 E
<b>C O 9 D</b> 11/00 (2006.01)		B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y
		B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z
		C O 9 D 11/00

請求項の数 22 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-38895 (P2003-38895)  
 (22) 出願日 平成15年2月17日(2003.2.17)  
 (65) 公開番号 特開2004-261975 (P2004-261975A)  
 (43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)  
 審査請求日 平成18年1月23日(2006.1.23)

(73) 特許権者 000002369  
 セイコーエプソン株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
 (74) 代理人 100075812  
 弁理士 吉武 賢次  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100094640  
 弁理士 紺野 昭男  
 (74) 代理人 100107342  
 弁理士 横田 修孝  
 (74) 代理人 100109841  
 弁理士 堅田 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体組成物

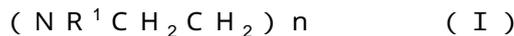
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレンイミンまたはその誘導体と、ポリアリルアミンまたはその誘導体と、水溶性有機溶剤と、水とを含んでなり、かつ着色剤を含まず、インク組成物とともに記録媒体に付着させて用いられる、液体組成物。

【請求項2】

前記ポリエチレンイミンまたはその誘導体が、下記式(I)で表される繰り返し単位を少なくとも一種含んでなる高分子である、請求項1に記載の液体組成物。



(上記式中、

R<sup>1</sup>は、独立して、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、または置換されていてもよいヒドラジノ基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいヒドロキシアルキル基を表す。)

【請求項3】

前記ポリエチレンイミンまたはその誘導体の重量平均分子量(Mw)が、100以上5,000以下である、請求項1または2に記載の液体組成物。

【請求項4】

前記ポリアリルアミンまたはその誘導体が、下記式(II)で表される繰り返し単位を少なくとも一種含んでなる高分子である、請求項1~3のいずれか一項に記載の液体組成

物。



(上記式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は、独立して、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、または置換されていてもよいヒドラジノ基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいヒドロキシアルキル基を表す。)

【請求項 5】

前記ポリアリルアミンまたはその誘導体の重量平均分子量が、5,000以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の液体組成物。

10

【請求項 6】

前記ポリアリルアミンまたはその誘導体の重量平均分子量が、2,000以下である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 7】

ポリマー微粒子をさらに含んでなる、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 8】

前記ポリマー微粒子のガラス転移温度点が50以下である、請求項 7 に記載の液体組成物。

【請求項 9】

前記ポリマー微粒子の最低造膜温度が20以下である、請求項 7 または 8 に記載の液体組成物。

20

【請求項 10】

前記ポリマー微粒子が、アニオン性ポリマー微粒子および/またはノニオン性ポリマー微粒子である、請求項 7～9 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 11】

前記ポリマー微粒子を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンを含んでなる、請求項 7～10 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 12】

前記アニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンが、乳化型エマルジョン、ゾル型エマルジョン、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、アニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 11 に記載の液体組成物。

30

【請求項 13】

前記ゾル型エマルジョンが、アルカリ可溶性エマルジョンおよび/またはスルホン基含有エマルジョンである、請求項 12 に記載の液体組成物。

【請求項 14】

前記アルカリ可溶性エマルジョンが、エチレン性不飽和カルボン酸単量体と、該エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な単量体とを、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物または共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られた重合体を水性媒体中で分散させて得たものである、請求項 13 に記載の液体組成物。

40

【請求項 15】

前記スルホン基含有エマルジョンが、ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンおよび/または非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンである、請求項 13 に記載の液体組成物。

【請求項 16】

前記ノニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンが、ノニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、ノニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物とからなる群から選択されるものである、請求項 11 に記載の液体組成物。

50

## 【請求項 17】

前記水溶性有機溶剤が、グリコールエーテル系化合物、アルキルジオール系化合物、多価アルコール系化合物およびこれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の液体組成物。

## 【請求項 18】

インクジェット記録方法に用いられる、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の液体組成物。

## 【請求項 19】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の液体組成物と、  
着色剤と、水溶性有機溶剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とを備えてなる、インクセット。 10

## 【請求項 20】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の液体組成物と、インク組成物とを記録媒体に付着させて記録を行う、インクジェット記録方法。

## 【請求項 21】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の液体組成物と、インク組成物とを記録媒体に付着させて記録を行う、記録物の製造方法。

## 【請求項 22】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の液体組成物と、インク組成物とを記録媒体に付着させて記録を行い、その後、 20

前記ポリマー微粒子のガラス転移温度以上の温度で記録面を加熱処理することを含んでなる、インクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の分野】

本発明は、着色剤を含んでなるインク組成物とともに用いられる、着色剤を含まない液体組成物に関する。

## 【0002】

## 【背景技術】

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、これを紙等の記録媒体に付着させて記録を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置を用いながら、解像度が高く鮮明な画像を高速に印刷することができるという特徴を有する。従来より、このインクジェット記録方法による記録に用いるためのインク組成物が種々提案されている。近年は、より高品位な記録画像への要求が高まってきており、とりわけ記録画像の発色性および光沢性を一層向上させる種々の工夫がなされている。 30

## 【0003】

高品質の画像を実現するために、インク組成物と共に第二の組成物を記録媒体に付着させて記録を行うことが提案されている。例えば、特開平 9 - 207424 号公報（特許文献 1）および特開平 9 - 286940 号公報（特許文献 2）には、特定組成のインク組成物と、ポリアリルアミンを含んでなる反応液とを記録媒体に付着させるインクジェット記録方法が開示されている。また、特開平 8 - 81611 号公報（特許文献 3）には、カチオン性物質を含んでなる液体組成物組成物を、インク組成物とともに印刷するインクジェット記録方法が開示されている。 40

## 【0004】

## 【特許文献 1】

特開平 9 - 207424 号公報

## 【特許文献 2】

特開平 9 - 286940 号公報

## 【特許文献 3】

特開平 8 - 81611 号公報 50

## 【 0 0 0 5 】

## 【 発明の概要 】

本発明者らは、今般、インク組成物とともに記録媒体に付着させて用いられる液体組成物として良好な性能を有する組成を見出した。とりわけ、良好な発色性および光沢性を維持しながら、クリーニングキャップに液体組成物またはインク組成物が滞留することなく、良好なクリーニング操作を可能とする液体組成物を見出した。

従って、本発明は、良好な性能を有する液体組成物の提供、とりわけ、良好な発色性および光沢性を維持しながら、クリーニングキャップに液体組成物またはインク組成物が滞留することなく、良好なクリーニング操作を可能とする液体組成物の提供をその目的としている。

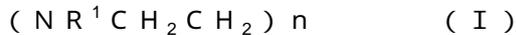
そして、本発明による液体組成物は、少なくともポリエチレンイミンまたはその誘導体と、ポリアリルアミンまたはその誘導体と、水溶性有機溶剤と、水とを含んでなり、かつ着色剤を含まない、インク組成物とともに記録媒体に付着させて用いられるものである。

## 【 0 0 0 6 】

## 【 発明の具体的説明 】

液体組成物( 1 ) ポリエチレンイミンおよびその誘導体

本発明による液体組成物が含むポリエチレンイミンまたはその誘導体の好ましい具体例としては、下記式 ( I ) で表される繰り返し単位を少なくとも一種含んでなる高分子である。



( 上記式中、

R<sup>1</sup>は、独立して、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、または置換されていてもよいヒドラジノ基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいヒドロキシアルキル基を表す。 )

## 【 0 0 0 7 】

本発明の好ましい態様によれば、ポリエチレンイミンまたはその誘導体の重量平均分子量 ( Mw ) が 10,000 以下であり、より好ましくはその下限が 100 であり、その上限が 5,000 である。

## 【 0 0 0 8 】

ポリエチレンイミンは公知の製造法に従って容易に得ることができ、例えば対応する構造のエチレンイミンを二酸化炭素、塩酸、臭化水素酸、p-トルエンスルホン酸、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等を触媒として開環重合させるか、または、塩化エチレンとエチレンジアミン系化合物との重縮合反応等によって得ることができる。

## 【 0 0 0 9 】

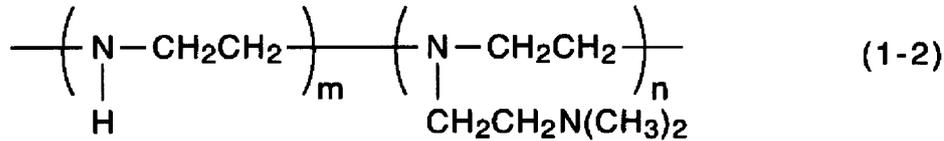
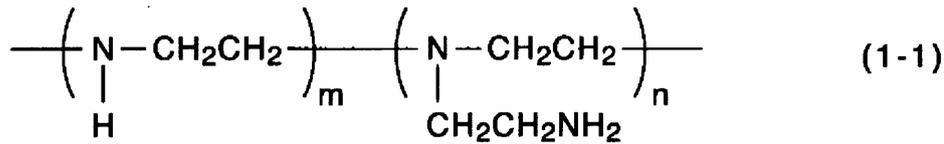
本発明の好ましい態様によれば、前記式 ( I ) で表される繰り返し単位を少なくとも一種含む高分子の例として下記の物が挙げられる。

## 【 化 1 】

10

20

30



(上記式中、

mおよびnはポリエチレンジアミンの重量平均分子量(Mw)が10,000以下となるような数値である。)

本発明において、ポリエチレンジアミンおよびその誘導体は、側鎖または末端の一部がアニオン変性またはカチオン変性の変性がなされたものであってよい。

【0010】

本発明においてポリエチレンジアミンまたはその誘導体の含有量は、発色性および光沢性向上の観点から適宜決定されてよいが、液体組成物全量に対して、好ましくは0.1重量%以上、30.0重量%以下、より好ましくは下限が0.2重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、より好ましくは上限が10.0重量%以下、さらに好ましくは5.0重量%以下である。本明細書中において、ポリエチレンジアミンまたはその誘導体の含有量は固形分換算量である。

【0011】

本発明においてポリエチレンジアミンまたはその誘導体は、二種以上混合して添加してもよい。混合添加する場合には、これらの合計含有量が液体組成物全量に対して、好ましくは0.1重量%以上、30.0重量%以下、より好ましくは下限が0.2重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、より好ましくは上限が10.0重量%以下、さらに好ましくは5.0重量%以下である。

【0012】

(2) ポリアリルアミンおよびその誘導体

本発明による液体組成物が含むポリアリルアミンまたはその誘導体の好ましい具体例としては、下記式(II)で表される繰り返し単位を少なくとも一種含んでなる高分子が挙げられる。



(上記式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、独立して、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいピリジル基、置換されていてもよいアルキルアミノ基、または置換されていてもよいヒドラジノ基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいヒドロキシアルキル基を表す。)

【0013】

本発明の好ましい態様によれば、ポリアリルアミンまたはその誘導体の重量平均分子量(Mw)が5,000以下であり、より好ましくは2,000以下である。

【0014】

本発明において、ポリアリルアミンまたはその誘導体の含有量は、発色性および光沢性向上の観点から適宜決定されてよいが、本発明の好ましい態様によれば、液体組成物全量に対して、好ましくは0.1重量%以上、30.0重量%以下、より好ましくは下限が0.

10

20

30

40

50

2重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、より好ましくは上限が10.0重量%以下、さらに好ましくは5.0重量%以下である。本明細書中において、ポリアリルアミンまたはその誘導体の含有量は固形分換算量である。

【0015】

本発明において、ポリアリルアミンまたはその誘導体は、二種以上混合して添加してもよい。混合添加する場合には、これらの合計含有量が液体組成物全量に対して、好ましくは0.1重量%以上、30.0重量%以下、より好ましくは下限が0.2重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、より好ましくは上限が10.0重量%以下、さらに好ましくは5.0重量%以下である。

【0016】

(3) ポリマー微粒子

本発明の好ましい態様によれば、本発明による液体組成物はポリマー微粒子を含んでなることが好ましい。本発明において、ポリマー微粒子はいずれのものも利用できるが、好ましくはアニオン性ポリマー微粒子および/またはノニオン性ポリマー微粒子が利用でき、より好ましくは一種以上のアニオン性ポリマー微粒子と一種以上のノニオン性ポリマー微粒子との組合せが利用される。

【0017】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を水性媒体中で分散(混合)させて得たエマルジョンで液体組成物に添加されてなることが好ましい。エマルジョンとして添加されることにより、液体組成物の製造時安定性および貯蔵安定性が向上し、より信頼性が高まり、高品位な記録画像が得られる。

【0018】

本発明の好ましい態様によれば、エマルジョンは、乳化型エマルジョン、ゾル型エマルジョン、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、アニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはアニオン性ポリプロピレンエマルジョンは、カルボン酸化、スルホン酸化等の変性体であることが好ましい。

【0019】

ポリマー微粒子は、平均粒子径が10nm以上、200nm以下であり、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>; JIS K6900に従い測定)が50以下であり、最低造膜温度(MFT)が20以下であり、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)が5,000以上、1,000,000以下であり、好ましくは下限が6,000以上であり、上限が600,000以下である。

【0020】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の含有量は、液体組成物全量に対して、好ましくは0.1重量%以上、20.0重量%以下、より好ましくは下限が0.2重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上であり、より好ましくは上限が5.0重量%以下、さらに好ましくは3.0重量%以下である。本明細書中において、ポリマー微粒子の含有量は固形分換算量である。

【0021】

本発明の好ましい態様によれば、上記ポリマー微粒子と、液体組成物全量に対して0.1重量%以上30.0重量%以下のポリエチレンイミンまたはポリアリルアミンとを含んでなる液体組成物によれば、記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を顕著に実現することができる。

【0022】

(A) アニオン性ポリマー微粒子

アニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中で混合分散させて得たエマルジョンの好ましい具体例としては、乳化型エマルジョン、ゾル型エマルジョン、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、アニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0023】

乳化型エマルジョン

乳化型エマルジョンのガラス転移温度（ $T_g$ ；JIS K6900に従い測定）は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点から、好ましくは30以下であり、より好ましくは10以下である。

## 【0024】

乳化型エマルジョンの重量平均分子量（ $M_w$ ）は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは100,000以上、1,000,000以下であり、より好ましくは400,000以上、600,000以下である。重量平均分子量（ $M_w$ ）がこの範囲内であることで、貯蔵安定性が高まり、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

10

## 【0025】

乳化型エマルジョンを構成するアニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径は、70nm以上であることが好ましく、より好ましくは100nm以上、200nm以下であり、特に好ましくは110nm以上、150nm以下である。アニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径がこの範囲内であると、水中においてアニオン性ポリマー微粒子がエマルジョンを形成し易くなり、貯蔵安定性が高まり、高品位な記録画像が得られる。

## 【0026】

乳化型エマルジョンの最低造膜温度（ $MFT$ ）は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは20以下、より好ましくは0以下である。最低造膜温度（ $MFT$ ）がこの範囲内であると、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

20

## 【0027】

ゾル型エマルジョン

ゾル型エマルジョンのガラス転移温度（ $T_g$ ；JIS K6900に従い測定）は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点から、好ましくは50以下であり、より好ましくは30以下であり、さらに好ましくは20以下である。

## 【0028】

ゾル型エマルジョンの重量平均分子量（ $M_w$ ）は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは1,000以上、1,000,000以下であり、より好ましくは3,000以上、500,000以下であり、特に好ましくは5,000以上、15,000以下である。重量平均分子量（ $M_w$ ）がこの範囲内であることで、吐出安定性が高まり、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

30

## 【0029】

ゾル型エマルジョンを構成するアニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径は、70nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは50nm以下である。アニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径がこの範囲内であると、水中においてアニオン性ポリマー微粒子がエマルジョンを形成し易くなりゾル型分散状態が安定化し、貯蔵安定性が高まり、高品位な記録画像が得られる。

## 【0030】

ゾル型エマルジョンの最低造膜温度（ $MFT$ ）は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは20以下、より好ましくは0以下である。最低造膜温度（ $MFT$ ）がこの範囲内であると、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

40

## 【0031】

ゾル型エマルジョンの好ましい具体例としては、アルカリ可溶性エマルジョンまたはスルホン基含有エマルジョンが挙げられる。

(a) アルカリ可溶性エマルジョン

アルカリ可溶性エマルジョンは、塩基、好ましくは無機塩基、より好ましくはアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物により、pHが調整されたものが好ましい。

50

このエマルジョンの酸価は40以下であることが好ましい。アルカリ可溶性エマルジョンは、エチレン性不飽和カルボン酸単量体と、この単量体と共重合可能な単量体とを、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物または共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られた重合体を水性媒体中で分散させてるエマルジョンであることが好ましい。

【0032】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シストラコン酸等の多価カルボン酸無水物等を挙げることができ、これら的一种または二種以上の混合物が利用できる。これらの中では、アクリル酸またはメタクリル酸が特に好ましい。

10

【0033】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な単量体は、特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有エチレン性不飽和単量体；アリルグリシジリエーテル等のエチレン性不飽和グリシジリエーテル単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-プトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体などが挙げられ、これら的一种または二種以上の混合物が利用できる。これらの中でも、画像の耐光性および光沢性に優れる点で、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体が好ましく、特に、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体がより好ましい。

20

【0034】

アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物は、ビニルアルコール系重合体であることが好ましく、具体的には、分子量1,000当たりアルコール性水酸基を5~25個含有しているも水溶性高分子化合物が好ましい。例えば、ポリビニルアルコールやその各種変性物等のビニルアルコール系重合体；酢酸ビニルとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体の鹸化物；アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルヒドロキシアルキルセルロース等のセルロース誘導體；アルキル澱粉、カルボキシメチル澱粉、等の澱粉誘導體；アラビアゴム、トラガントゴム；ポリアルキレングリコール等を挙げることができ、これら的一种または二種以上の混合物を利用できる。

30

【0035】

共重合性界面活性剤は、分子中に1個以上の重合可能なビニル基を有する界面活性剤であり、例えば、プロペニル-2-エチルヘキシルスルホコハク酸エステルナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンエステル燐酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルベンゼンエーテル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(メタ)アクリル酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤を挙げることができ、これら的一种または二種以上の混合物を利用できる。これらの中で、単量体の乳化分散性能および単量体との共重合性のバランスが優れている点で、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩が好ましい。

40

【0036】

50

(b) スルホン酸基含有エマルジョン

スルホン酸基含有エマルジョンは、ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンまたは非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンであることが好ましい。

前記スルホン酸基含有エマルジョンは、後記するモノマーを単独または共重合して得た重合体または共重合体をスルホン化処理して得たもの（特開平11-217525号公報を参照）、またはスルホン化されたモノマーを単独または共重合して得た重合体を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンが挙げられ、ジエン系モノマーを必須成分とするジエン系スルホン酸基含有エマルジョンまたはジエンモノマーを必須成分としない非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンとが挙げられる。

ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンを得るために使用されるモノマーとしては、ジエン系モノマーと、ジエン系モノマーと併用できる他のモノマーが挙げられる。

10

## 【0037】

ジエン系モノマーの具体例としては、炭素数が4～10のジエン系化合物であり、例えば、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,2-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロヘプタジエン等を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物を利用できる。

20

## 【0038】

ジエン系モノマーと併用できる他のモノマーの具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等のモノ或いはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、(メタ)アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられ、これらの一種または二種以上の混合物を利用できる。

30

これらの他のモノマーを併用する場合には、ジエン系モノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上である。

## 【0039】

上記のジエン系モノマーまたはジエン系モノマーと併用できる他のモノマーとを共重合して得られるジエン系共エマルジョンは、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体であっても良い。

好ましい重合体としては、例えば、イソプレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元ブロック共重合体等が挙げられる。より好ましい共重合体としては、例えば、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体等が挙げられる。

40

## 【0040】

本発明で使用されるジエン系スルホン酸基含有重合体は、上記のジエン系重合体および/またはその前駆モノマーに基づく残存二重結合の一部または全部を水添して得られる重合

50

体を、公知のスルホン化方法、例えば、日本化学会編集、新実験化学講座（14巻I I I . 1773頁）または特開平2-227403号公報等に記載された方法によってスルホン化したものであってもよい。

スルホン化剤としては、無水硫酸、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩（Li塩，Na塩，K塩，Rb塩，Cs塩等）等が挙げられる。スルホン化剤の量は、上記重合体1モルに対して、好ましくは、無水硫酸換算で0.005～1.5モル、より好ましくは、0.01～1.0モルである。

#### 【0041】

前記ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、上記のようにしてスルホン化された生成物に水および/または塩基性化合物を作用させて得られた状態で使用されるのが好ましい。塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニア水、有機金属化合物、アミン類などが挙げられる。塩基性化合物は、一種または二種以上を併用して用いることができる。塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは、1.3モル以下である。

10

#### 【0042】

非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンを得るために使用されるモノマーとしては、例えば、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、またはイソブチレンと三酸化イオウとを反応させて得られるメタクリルスルホン酸等のビニルモノマー、あるいはp-スチレンスルホン酸ナトリウム等のスチレン系単量体（例えば、東ソ（株）製、スピロマー）、あるいは一般式 $C H_2 = C ( C H_3 ) - C O O ( A O )_n S O_3 N a$ （A：低級アルキレン基）で表わされるメタクリル酸エステル系単量体（例えば、三洋化成（株）製、エレミノールRS-30）のようなスルホン基を有するモノマー、および前記モノマーのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

20

非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、上記スルホン酸基を有するモノマーにスルホン酸基を含有しないモノマーを共重合させることによっても得られる。

#### 【0043】

共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、エチルビニルベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、フルオロスチレン、ビニルピリン等の芳香族モノビニル化合物、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジエンフタレート、N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアクリル酸エステルモノマー、2-エチルヘキシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステルモノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、シリコン変性モノマー、マクロモノマー等を挙げることができる。更に、ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合化合物や酢酸ビニル等のビニルエステル化合物、4-メチル-1-ペンテン、その他の $\alpha$ -オレフィン化合物が挙げられる。共重合可能なモノマーのうちでは、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルが好ましい。

30

40

共重合可能なモノマーの使用量は、重合性モノマーの通常1～93重量%、好ましくは、5～80重量%である。

#### 【0044】

非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、上記のスルホン酸基含有モノマーまたは、スルホン酸基含有モノマーと共重合可能な他のモノマーとを、例えば、水あるいは有機溶媒などの重合用溶媒の中で、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を使用してラジカル重合する。

#### 【0045】

上記の非ジエン系モノマーを共重合して得られる非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体であっても良い。

50

## 【 0 0 4 6 】

アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、およびアニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物

アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、およびアニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物の融点は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは70度以上である。また、これらの粒子径は200nm以下が好ましく、平均粒子径は160nm以下が好ましい。

アニオン性ポリエチレンエマルジョンは市販品を利用でき、例えばビックケミー・ジャパン社から、AQUACER507等として入手できる。AQUACER507は、アニオン性の酸化高密度ポリエチレンエマルジョンで、融点が130度、pHが10、粒子径が100nm~200nmであり、平均粒子径は150nmである。

10

## 【 0 0 4 7 】

(B) ノニオン性ポリマー微粒子

ノニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中で混合分散させて得たエマルジョンの具体例としては、ノニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、ノニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

ノニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、あるいはポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物の融点は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは70度以上である。また、粒子径は200nm以下が好ましく、平均粒子径は160nm以下が好ましい。

20

これらのエマルジョンは市販品を利用でき、例えばビックケミー・ジャパン社から、AQUACER513、AQUACER593、AQUACER543等として入手できる。

AQUACER513は、ノニオン性の酸化高密度ポリエチレンエマルジョンで、融点が130度、pHが9、粒子径が100nm~200nmであり、平均粒子径は150nmである。また、AQUACER593は、ノニオン性の酸化高密度ポリプロピレンエマルジョンで、融点が160度、pHが9、粒子径が100nm~200nmであり、平均粒子径は150nmである。また、AQUACER543は、AQUACER593にノニルフェノールが配合されているものである。

30

## 【 0 0 4 9 】

(4) 水、水溶性有機溶剤、およびその他の成分

本発明における液体組成物に含まれる水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水が挙げられる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビや細菌の発生を防止することができるので好適である。

## 【 0 0 5 0 】

本発明による液体組成物に含まれる水溶性有機溶剤としては、グリコールエーテル系化合物、アルキルジオール系化合物、または多価アルコール系化合物等およびこれらの混合物が挙げられる。

これら化合物を水溶性有機溶剤として用いることにより、目詰まりおよび吐出安定性に優れ、発色性および光沢性を維持し、記録画像の画像品質を向上させることができる。水溶性有機溶媒の含有量(複数種を混合する場合にはその総量)は、画像品質の向上の観点から、液体組成物全量に対して、好ましくは1.0重量%以上、70重量%以下であり、より好ましくは10重量%以上、50重量%以下である。

40

## 【 0 0 5 1 】

グリコールエーテル系化合物としては、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。特に、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが好適である。

グリコールエーテル系化合物の含有量は、液体組成物中好ましくは0.1重量%以上、3

50

0.0重量%以下であり、より好ましくは1.0重量%以上、20.0重量%以下であり、特に好ましくは、2.0重量%以上、10.0重量%以下である。

【0052】

アルキルジオール系化合物としては、1,2-ヘキサンジオール、1,2-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール等が挙げられる。特に、1,2-ヘキサンジオールが好適である。

アルキルジオール系化合物の含有量は、液体組成物中好ましくは0.1重量%以上、30.0重量%以下であり、より好ましくは1.0重量%以上、20.0重量%以下であり、特に好ましくは、2.0重量%以上、10.0重量%以下である。

10

【0053】

多価アルコール系化合物としては、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール等の水溶性の水溶性有機溶剤が挙げられる。特に、グリセリンが好適である。

多価アルコール系化合物の含有量は、液体組成物中好ましくは0.1重量%以上、50.0重量%以下であり、より好ましくは1.0重量%以上、40.0重量%以下であり、特に好ましくは、8.0重量%以上、30.0重量%以下である。

【0054】

本発明による液体組成物は、界面活性剤を含むことができ、例えばアセチレングリコール系化合物、アセチレンアルコール系化合物、若しくはポリシロキサン系化合物およびこれらの混合物を含有することができる。これにより、発色性および光沢性を維持しつつ、液体組成物の吐出安定性を高めることができる。

20

【0055】

界面活性剤の含有量は、液体組成物中好ましくは0.1重量%以上、10.0重量%以下であり、より好ましくは0.1重量%以上、3.0重量%以下であり、特に好ましくは、0.3重量%以上、2.0重量%以下である。また、界面活性剤の添加の結果、液体組成物の表面張力は、吐出安定性向上の観点から、好ましくは15 dyn/cm以上、45 dyn/cm以下であり、より好ましくは20 dyn/cm以上、35 dyn/cm以下であり、特に好ましくは、25 dyn/cm以上、30 dyn/cm以下である。

30

【0056】

本発明において好ましく用いられるアセチレングリコール系化合物としては、オルフィンE1010、STG、Y（何れも商品名、日信化学社製）、サーフィノール82、104、440、465、485（何れも商品名、Air Products and Chemicals Inc.製）等の市販品を用いることができる。

【0057】

本発明において好ましく用いられるアセチレンアルコール系化合物としては、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3オール、2,4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、サーフィノール61（商品名、Air Products and Chemicals Inc.製）等を用いることができる。

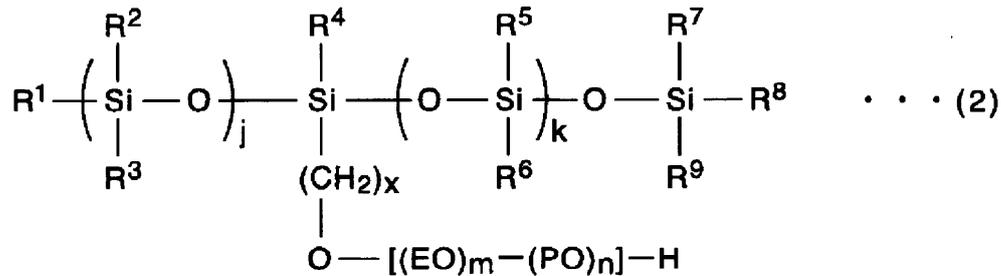
40

【0058】

本発明において好ましく用いられるポリシロキサン系化合物としては、下記の一般式(2)で表わされる化合物等を用いることができる。

【0059】

【化2】



10

(上記式中、 $R^1 \sim R^9$ は、独立して $C_{1-6}$ アルキル基を表し、 $j$ 、 $k$ および $x$ は独立して1以上の整数を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、 $m$ および $n$ は0以上の整数を表すが、 $m+n$ は1以上の整数を表し、EOおよびPOは[ ]内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。)

式(2)の化合物は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社より、BYK-347、BYK-348(商品名)が利用可能である。

#### 【0060】

本発明による液体組成物は、必要に応じてインクジェット記録用の水性インク組成物に一般的に用いられている溶媒をさらに含むことができる。そのような溶媒としては、2-ピロリドン、トリエタノールアミン、糖等が挙げられる。

20

#### 【0061】

糖の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトース、セロピオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、等が挙げられる。ここで多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\gamma$ -シクロデキストリン、セルロース等自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式 $\text{HOC}(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで、 $n=2\sim 5$ の整数を表す)で表わされる)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸等)、アミノ酸、チオ糖等が挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビット等が挙げられる。また市販品としては、HS-300、500(登録商標林原商事)等入手することができる。

30

#### 【0062】

本発明による液体組成物は、ノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤、紫外線吸収剤、キレート剤などをさらに添加することができる。防腐剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン(ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN)などが挙げられる。

40

さらに、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の具体例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物(テトラメチルアンモニウムなど)、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げる

50

ことができる。また、紫外線吸収剤の具体例としては、チバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024、ランタニドの酸化物が挙げられる。キレート剤の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)が挙げられる。

#### 【0063】

本発明による液体組成物は、粘度および記録物上での滲みを調整する目的で、高沸点水溶性有機溶剤を含有しても良い。その具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。

10

高沸点水溶性有機溶剤の含有量は、液体組成物中好ましくは、0.1重量%以上、30.0重量%以下であり、より好ましくは1.0重量%以上、10.0重量%以下であり、特に好ましくは、2.0重量%以上、5.0重量%以下である。

#### 【0064】

##### インク組成物

本発明による液体組成物は、インク組成物とともに記録媒体に印刷するのに利用され、この場合のインク組成物は着色剤と水と水溶性有機溶媒とを少なくとも含んでなるものである。

##### (1) 着色剤

着色剤としては顔料または染料が用いられ、好ましくは顔料を用いる。顔料としては、無機顔料、有機顔料が利用できる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料を含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、顔料キレート(例えば、塩基性顔料型キレート、酸性顔料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

20

#### 【0065】

黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF 88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、コロソビア社製のRaven57 50, 5250, 5000, 3500, 1255, 700 等が、キャボット社製のRegal 400R, 330R, 660R, Mogul L, Monarch 700, 800, 880, 900, 1000, 1100, 1300, 1400 等が、デグッサ社製のColor Black FW1, FW2, FW2V, FW18, FW200, S150, S160, S170, Printex 35, U, V, 140U, Special Black 6, 5, 4A, 4等が挙げられる。

30

イエローインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメント イエロー1, 2, 3, 12, 13, 14C, 16, 17, 24, 34, 35, 37, 53, 55, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 108, 109, 110, 113, 114, 116, 117, 120, 128, 129, 133, 138, 139, 147, 150, 151, 153, 154, 155, 156, 167, 172, 173, 180, 185, 195等が挙げられる。

マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメント レッド1, 2, 3, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 17, 18, 23, 30, 31, 38, 42, 48(Ca), 48(Mn), 57(Ca), 57:1, 67, 88, 112, 114, 122, 123, 144, 147, 149, 150, 151, 166, 168, 170, 171, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 202, 209, 219, 224, 245, C.I.ピグメント バイオレット19等が挙げられる。

40

シアンインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメント ブルー1, 2, 3, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:5, 15:34, 16, 18, 22, 25, 60, 65, 66, C.I.バット ブルー4, 60等が挙げられる。

レッドインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメント レッド17, 49:2, 112, 149, 177, 178, 188, 255, 264等が挙げられる。

バイオレットインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメント バイオレット3, 9, 1

50

9, 23, 31, 32, 33, 36, 38, 43, 50等が挙げられる。

【0066】

これらの顔料の粒径は、200nm以下が好ましく、さらに好ましくは100nm以下である。

顔料の含有量は、インク組成物中、0.01重量%以上、10重量%以下、好ましくは下限が0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であり、好ましくは上限が6.0重量%以下、より好ましくは4.0重量%以下である。

【0067】

分散剤

着色剤としての顔料は、分散剤を用いて顔料の分散液としてインクに添加されることが好ましい。分散剤としては、天然高分子が挙げられる。その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。

【0068】

また、分散剤としては合成高分子が好ましくは挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。

これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。また、上記重合体の塩としては、ジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリンなどとの塩が挙げられる。これらの共重合体は、重量平均分子量が1,000~100,000程度であり、好ましくは3,000~50,000程度であり、より好ましくは上限が5,000であり、下限が20,000である。

【0069】

分散剤の含有量は、インク組成物全量に対して、0.001重量%以上、14.0重量%以下、好ましくは下限が0.01重量%以上、より好ましくは0.05重量%以上であり、好ましくは上限が9.0重量%以下、より好ましくは6.0重量%以下である。

【0070】

自己分散型顔料

本発明によるインク組成物は、着色剤として、分散剤なしに水に分散および/または溶解が可能なものとされた顔料、即ち、一般に自己分散型顔料と言われるものを好ましくは利用できる。この顔料は、その表面に、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、またはスルホン基の少なくとも一種の官能基またはその塩が結合するような表面処理により、分散剤なしに水に分散および/または溶解が可能とされたものである。具体的には、真空プラズマなどの物理的処理や化学的処理（例えば、次亜塩素酸、スルホン酸などによ

10

20

30

40

50

る酸化処理)により、官能基または官能基を含んだ分子を顔料の表面にグラフトさせることによって得ることができる。本発明において、一つの顔料粒子にグラフトされる官能基は単一でも複数種であってもよい。グラフトされる官能基の種類およびその程度は、インク中での分散安定性、色濃度、およびインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されてよい。自己分散型顔料に利用される顔料は上記した顔料と同様であって良い。

#### 【0071】

本発明において、顔料が分散剤なしに水中に安定に存在している状態を「分散および/または溶解」と表現する。物質が溶解しているか、分散しているのかを明確に区別することが困難な場合も少なくない。本発明にあつては、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料である限り、その状態が分散か、溶解かを問わず、そのような顔料が利用可能である。よって、本明細書において、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料をも着色剤ということがあるが、顔料が分散状態にあるものまでも排除することを意味するものではない。

10

#### 【0072】

##### (2) 水、水溶性有機溶剤、およびその他の成分

本発明におけるインク組成物は、水と水溶性有機溶剤とを含んでなる。

水、水溶性有機溶剤、およびその他の成分は、先の液体組成物と同様であって良い。

#### 【0073】

##### インク組成物の調製

本発明によるインク組成物は、常法によって調製することができ、例えば、前記の各成分を適当な方法で分散、および混合することによって製造することができる。好ましくは、先ず、イオン交換水と、顔料と、分散剤と、水溶性有機溶剤と、および必要に応じて、その他の成分を適当な分散機(例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど)で混合し、均一な顔料分散液を調製する。次いで、イオン交換水と、水溶性有機溶剤と、および必要に応じて、その他の成分を常温で十分に攪拌してインク溶媒を調製する。このインク溶媒を適当な攪拌機で攪拌した状態のところに前記顔料分散液を徐々に滴下して十分に攪拌する。十分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するために濾過を行って目的のインク組成物を得る。

20

また、自己分散型顔料を着色剤として用いる場合には、顔料を表面処理し顔料自体を分散状態とする以外は、上記と同様にしてインク組成物を得ることができる。

30

#### 【0074】

##### インクカートリッジ

本発明の別の態様によれば、液体組成物を収容したインクカートリッジが提供される。このインクカートリッジは、液体組成物のみを単独で収容して構成してもよく、液体組成物とインク組成物との双方を収容して構成されてよい。

#### 【0075】

##### 記録方法

本発明の別の態様によれば、液体組成物と、インク組成物とを記録媒体に付着させて記録を行う方法が提供される。本発明の好ましい態様によれば、液体組成物と、インク組成物との小滴を記録媒体に吐出させて印刷するインクジェット記録方法により記録が行われることが好ましい。

40

#### 【0076】

本発明によるインクジェット記録方法にあつては、液体組成物とインク組成物とを同一処理時に吐出させてもよい。ここで、「同一処理時」とは、1回の記録(1パス)内で、液体組成物およびインク組成物の両者により、一の特定画像を形成するように処理するときをいう。したがって、両者を全く同時に吐出する場合の他、1パス内において、インク組成物を先に吐出した後、液体組成物を吐出する場合、および1パス内において、液体組成物を先に吐出した後、インク組成物を後で吐出する場合も「同一処理時」に含まれる。

#### 【0077】

50

また、本発明のインクジェット記録方法では、上述の液体組成物と、カラーインク組成物とを、それぞれ記録媒体に付着させて記録を行い、次いで、前記ポリマー微粒子のガラス転移温度以上の温度にて記録面を加熱処理してもよい。加熱処理することによって、非印刷部分の光沢性を一層向上させることができる。

【0078】

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物を記録媒体に印刷し、その後または同一処理時に、液体組成物を少なくともインク組成物により印刷を行わない領域に印刷する記録方法が提案される。この記録方法によれば、例えば、セイコーエプソン社製PM写真用紙等のような高光沢度なインクジェット専用紙（以降、光沢紙という）において、インク組成物による印刷部の光沢度と、非印刷部との光沢度とを同程度にし、光沢斑を抑制することを可能とする。

10

【0079】

また、本発明の別の態様によれば、液体組成物をインク組成物の印刷領域にも印刷する方法も提案される。これにより、光沢紙において、インク組成物による印刷部の光沢度と、非印刷部との光沢度とをさらに同程度にし、光沢斑を抑制することを可能とする。また、普通紙において、インク組成物の発色向上および着色斑を抑制することができ、特に再生紙、官製はがきのような高撥水性・高耐水性な紙において、この利点が著しい。

【0080】

本発明による液体組成物を用いた記録方法によれば、記録媒体が光沢紙の場合、光沢向上と光沢斑の抑制という利点を享受することができ、一方、記録媒体が普通紙の場合、発色向上と着色斑の抑制という利点を享受することができる。従って、本発明の液体組成物を用いた記録方法によれば、記録媒体の種類に特に限定されることなく、記録媒体の影響による斑を抑制することが可能となる。

20

【0081】

また、本発明の好ましい別の態様によれば、本発明によるインクジェット記録方法により、記録媒体の印刷領域と非印刷領域における光沢性を実質的に均一にするように、液体組成物の吐出量とインク組成物の吐出量とを調整して記録媒体に印刷する方法が提案される。この記録方法は国際公開W002/08788号パンフレットに詳細に記載されているものと同様のものである。この方法によれば、印刷物におけるデューティーの高低差に依存する光沢度比を最小（最大光沢度/最小光沢度が1またはその近傍）にすることができ、光沢ムラのない高品位な画像を実現することができる。

30

【0082】

上記した液体組成物の吐出量とインク組成物の吐出量とを調整する手段の好ましい態様としては、インク組成物のデューティーの値により応じて行うことが好ましい。具体的には、インク組成物のデューティーが低い場合、液体組成物の吐出量を多くし、インク組成物のデューティーが高い場合、液体組成物の吐出量を少なくするという手段が挙げられる。好ましくは、インク組成物のデューティーが20～60%、とりわけ30～50%の範囲の場合、液体組成物の吐出量を調整することが望ましい。

【0083】

また、別の好ましい手段としては、インク組成物のデューティーが低い場合、インク組成物と液体組成物との吐出量の合計を一定量に調整し、インク組成物のデューティーが高い場合、インク組成物のデューティーに拘わらず液体組成物の吐出量を一定の少量に調整するというものが挙げられる。例えば、インク組成物のデューティーが低い場合、インク組成物と液体組成物との吐出量の合計をデューティーの合計で20～60%の範囲に調整し、インク組成物のデューティーが高い場合、液体組成物の吐出量をデューティーで1～20%の範囲内で一定になるように調整する場合が挙げられる。

40

【0084】

インクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録方法を実施可能なインクジェット記録装置について、以下、図面を用いて説明する。

50

図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および液体組成物をタンクに収納し、インク組成物および液体組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、液体組成物の部屋とが設けられてなる。

【0085】

記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引された液体組成物およびインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。本発明にあつては、キャップ10に液体組成物が滞留することなく、良好なクリーニング操作が可能となる。

10

【0086】

キャップ10の内部に、クリーニング操作時の廃液インクの泡を抑制する目的で、例えば不織布のような多孔質物質が備えられることがある。この多孔質物質の設置は、クリーニング方法または使用されるインク組成物および液体組成物の種類により発生する泡の状況に応じて任意に行うことが可能であるが、目詰まり防止の観点から設置されることが好ましい。

【0087】

記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が液体組成物のノズル面であつて、液体組成物が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であつて、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

20

【0088】

さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより液体組成物が吐出され、記録媒体7上に帯状の液体組成物付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に液体組成物が付着している液体組成物付着領域にインク組成物を印刷し、印刷領域32を形成する。

30

【0089】

また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは液体組成物の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印刷が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印刷が期待できる。

40

【0090】

さらに液体組成物とインク組成物の表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の印刷がより一定して得られる。この場合液体組成物の吐出ノズルを1つとすることもでき(例えば図中で41bのノズルを省くことができる)、さらなるヘッドの小型化と印刷の高速化が達成できる。

【0091】

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであつてもよい。

【0092】

50

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および液体組成物を吐出するものとする。印刷方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をとともに移動する。

#### 【0093】

さらに、印刷がなされた記録媒体を加熱するヒータが設けられてなる、インクジェット記録装置の好ましい例を図6に示す。図6は、ヒータ14を設けた点以外は図1に示したものと同様なものである。このヒータ14は、記録媒体に接触してそれを加熱するものであっても、赤外線などを照射しまたは熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せずに加熱するものであってもよい。

#### 【0094】

##### 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 【0095】

##### (1) エマルジョンの調整

下記に従い、各エマルジョンを調製した。ポリマー微粒子のガラス転移温度 $T_g$ はJIS K 6900に従い測定し、濁度は濁度計(日本電色工業製WATER-ANALYZER 2000)を用いて、セル幅10mmにて測定した。

#### 【0096】

##### 乳化型エマルジョン

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水900gおよびラウリル硫酸ナトリウム3gを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら70度まで昇温した。内温を70度に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム4gを添加し、溶解後、予め、イオン交換水450g、ラウリル硫酸ナトリウム3gにアクリルアミド20gにスチレン300g、ブチルアクリレート640g、およびメタクリル酸30gを攪拌下に加えて作成した乳化物を、反応溶液内に連続的に4時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間の熟成を行った。得られた乳化型エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化ナトリウム水溶液を添加して固形分40重量%、pH8に調整した。この乳化型エマルジョン中のポリマー微粒子について、ガラス転移温度 $T_g$ が15、平均粒子径が130nm、重量平均分子量(Mw)が50万、最低造膜温度(MFT)が0、濁度が30mg/L以上であった。

#### 【0097】

##### ゾル型エマルジョン(アルカリ可溶性エマルジョン)

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水130部と過硫酸カリウム2部を仕込み、80に昇温した。予め、イオン交換水280部、エチルアクリレート55部、メチルアクリレート37部、メタクリル酸6部、分子量調整剤としてチオグリコール酸オクチル3部、およびポリビニルアルコール2.5部を攪拌下に加えて作成した単量体混合物の分散物を4時間かけて連続添加して重合させた。連続添加終了後、80で30分間反応を行った。

次いで、仕込みのメタクリル酸と当モルの水酸化ナトリウムに相当する量の10%水酸化ナトリウム水溶液を反応器に添加し、さらに80で1時間熱処理した後に、適量のイオン交換水を加えて固形分濃度15%のアルカリ可溶性エマルジョンを得た。このアルカリ可溶性エマルジョンの酸価は40、pHは9.2であった。

このアルカリ可溶性エマルジョン中のポリマー微粒子は、ガラス転移温度 $T_g$ (JIS K 6900に従い測定)が25、平均粒子径が50nm以下、重量平均分子量(Mw)が1.1万、最低造膜温度(MFT)が15、濁度が30mg/L以下であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 8 】

ゾル型エマルジョン（スルホン基含有エマルジョン）

ガラス製反応容器にジオキサン 100 g を入れ、これに無水硫酸 11.8 g を 25 の内温を保ちながら添加し、2 時間攪拌して、無水硫酸 - ジオキサン錯体を得た。

次に、スチレン/イソブレン/スチレン 3 元ブロック共重合体（10/80/10 重量比、 $M_w = 100000$ ）100 g の THF 溶液（濃度 = 15%）中に上記で得た錯体全量を、内温 25 に保ちながら添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて溶液とした。

水 1200 g、水酸化ナトリウム 7.1 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 g をフラスコに入れ、内温を 40 に保った。この中に、上記溶液の全量を 40 に内温を保ちつつ 1 時間で滴下した。滴下後、40 で 2 時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度 15% のスルホン基含有エマルジョンを得た。固形分中のスルホン酸含量は 1.2 mmol/g であった。

このスルホン基含有エマルジョンエマルジョン中のポリマー微粒子は、ガラス転移温度  $T_g$  が 25、平均粒子径が 50 nm 以下、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 1 万、最低造膜温度 (MFT) が 15、濁度が 30 mg/L 以下であった。

## 【 0 0 9 9 】

(2) 液体組成物の調製

例中、ポリエチレンイミンまたはその誘導体の含有量、ポリアリルアミンまたはその誘導体の含有量、ポリマー微粒子（エマルジョン）の含有量は、それぞれ固形分換算量である。

液体組成物 1

下記組成の各成分を含んでなる液体組成物 1 を調製した。

ポリエチレンイミン (分子量 1,000)	0.25 重量%
ポリアリルアミン (分子量 5,000)	0.25 重量%
スルホン基含有エマルジョン	2.0 重量%
グリセリン	25.0 重量%
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	3.0 重量%
オルフィン E1010	0.3 重量%
水	残量

## 【 0 1 0 0 】

液体組成物 2

液体組成物 2 において、ポリアリルアミン（分子量 5,000）を、ポリアリルアミン（分子量 1,000）に代えた以外は、液体組成物 1 と同様にして液体組成物 2 を得た。

## 【 0 1 0 1 】

液体組成物 3

液体組成物 2 において、ポリアリルアミン（分子量 1,000）の添加量を 0.25 重量% から 4.75 重量% とし、グリセリンの添加量を 25.0 重量% から 20.0 重量% に変更した以外は、液体組成物 2 と同様にして液体組成物 3 を得た。

## 【 0 1 0 2 】

液体組成物 4

液体組成物 3 において、スルホン基含有エマルジョンを乳化型エマルジョンに代えた以外は、液体組成物 3 と同様にして液体組成物 4 を得た。

## 【 0 1 0 3 】

液体組成物 5

液体組成物 3 において、スルホン基含有エマルジョンをアルカリ可溶エマルジョンに代え

10

20

30

40

50

た以外は、液体組成物 3 と同様にして液体組成物 5 を得た。

【0104】

液体組成物 6

液体組成物 3 において、スルホン基含有エマルジョンを変性ポリプロピレンエマルジョンである A Q A C E R 5 9 3 に代えた以外は、液体組成物 3 と同様にして液体組成物 6 を得た。

【0105】

液体組成物 7

下記組成の各成分を含んでなる液体組成物 7 を調製した。

ポリエチレンイミン (分子量 5, 000)	0.25 重量%	10
ポリアリルアミン (分子量 2, 000)	4.75 重量%	
グリセリン	25.0 重量%	
トリエチレングリコール		
モノブチルエーテル	3.0 重量%	
オルフィン E1010	0.3 重量%	
水	残量	20

【0106】

液体組成物 8

液体組成物 8 は、下記組成の各成分を含んでなるものであり、ポリアリルアミンを含有しない液体組成物として調製した。

ポリエチレンイミン (分子量 1, 000)	5.0 重量%	
グリセリン	25.0 重量%	
トリエチレングリコール		
モノブチルエーテル	3.0 重量%	30
オルフィン E1010	0.3 重量%	
水	残量	

【0107】

液体組成物 9

液体組成物 9 は、下記組成の各成分を含んでなるものであり、ポリエチレンイミンおよびポリアリルアミンを含有しない液体組成物として調製した。

グリセリン	30.0 重量%	
トリエチレングリコール		40
モノブチルエーテル	3.0 重量%	
オルフィン E1010	0.3 重量%	
水	残量	

【0108】

上記液体組成物 1 ~ 9 の表面張力を協和界面科学社製 C B V P - Z により測定したところ、いずれも 25 ~ 35 dyn/cm の値であった。

【0109】

(3) インクの調製

表 2 の組成を有するインク組成物を次の操作によって調製した。まず、顔料と分散液（スチレン - アクリル酸共重合体）とを混合し、サンドミル（安川製作所製）中でガラスビーズ（直径 1.7 mm、混合物の 1.5 倍量（重量））とともに 2 時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の添加物を加え、常温で 20 分間攪拌した。5 μm のメンブランフィルターでろ過し、顔料インクを得た。

【 0 1 1 0 】

表 1 および表 2 中の略記等は下記の通りである。

P A A : ポリアリルアミン

P E I : ポリエチレンイミン

G l y : グリセリン

T E G m B E : トリエチレングリコールモノブチルエーテル

1 , 2 - H D : 1 , 2 - ヘキサンジオール

B Y K - 3 4 7 : ポリシロキサン系化合物の商品名

オルフィン E 1 0 1 0 : アセチレングリコール系界面活性剤の商品名

T E A : トリエタノールアミン

A Q A C E R 5 9 3 : 変性ポリプロピレンエマルジョンの商品名

【 0 1 1 1 】

評価試験

評価 1 : 光沢度試験

液体組成物 1 ~ 9 のいずれかとインクセットをインクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；MC - 2 0 0 0）に充填し、インクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製；PM 写真用紙）に、720 × 720 dpi にて印刷を行った。

印刷パターンはカラーおよびブラックの各インクの単色および二種以上の混合色を合計の duty が 0 %（非印字部）、10 %、15 %、40 %、100 % になるように調整したものをを用いた。

また、液体組成物は、インク組成物の合計 duty が 20 % 以下の部分に、インク組成物の合計 duty と液体組成物の総合計 duty が、一律 20 % duty になるように印刷を行った。

なお、「duty」とは、下式で算出される値である。

$$duty (\%) = \text{実印刷ドット数} / (\text{縦解像度} \times \text{横解像度}) \times 100$$

（式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100 % duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。）

光沢度測定評価 1 - 1

得られたそれぞれの記録物の光沢度を次のようにして試験した。村上色材研究社製「GP - 2 0 0」を用い、12V 50W、入射光束絞り直径 1 mm、反射光絞り直径 1.5 mm、ND 10 フィルター、入射角度 45 度、煽り角度 0 度で、標準鏡面板を 42.5 として、光沢度の最高値を測定した。測定した値を下記の基準で評価し、その結果を表 3 に示した。光沢度の最高値が高いほど、光沢付与性が高いことを示す。

評価基準

S : 最高光沢度が 50 以上であった。

AA : 最高光沢度が 45 以上であった。

A : 最高光沢度が 40 以上であった。

B : 最高光沢度が 30 以上、40 未満であった。

C : 最高光沢度が 20 以上、30 未満であった。

D : 最高光沢度が 10 以上、20 未満であった。

E : 最高光沢度が 10 未満であった。

光沢度目視評価 1 - 2

上記と同様な印刷方法で、ISO 400 で規定されている人物画像を印刷し、記録媒体の光沢の状態を目視で下記の評価基準で評価し、その結果を下記表 3 に示した。

10

20

30

40

50

評価基準

AA：均一で高い光沢感が得られた。

A：ほぼ均一な光沢感が得られるが、一部光沢の低い部分が存在し、若干の違和感があった。

B：光沢が一定でなく、違和感があった。

【0112】

表3に示される通り、インク組成物の合計 duty が20%以下の部分の光沢度は高くなることが理解され、インク組成物の合計 duty の20%以上の部分の光沢度と同程度またはそれ以上であることが理解された。

【0113】

評価2 発色性試験

液体組成物1～9のいずれかとインクセットをインクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；MC-2000）に充填し、普通紙（Xerox 4024）に、720×720 dpi で印刷した。このとき、インク組成物を70% duty で、これとほぼ同時に液体組成物を10% duty で印刷した。

得られた記録物の光学濃度を測定した。光学濃度は、グレッグ社製グレッグ・マクベスSPM50を用いて、D50光源、フィルターなし、視野角2°にて測定し、下記の評価基準で評価し、その結果を下記表4に示した。

評価基準

AA：着色されていない部分が目視により確認し難く、液体組成物を印字しない場合よりもOD値の増加が0.06以上あった。

A：着色されていない部分が目視により確認し難く、液体組成物を印字しない場合よりもOD値の増加が0.03以上あった。

B：着色されていない部分が目視により容易に確認でき、液体組成物を印字しない場合よりもOD値の増加が0.03以上でなかった。

【0114】

評価3：廃液処理性能試験

液体組成物1～10のいずれかとインクセットとを、不織布を備えていないキャップを有するインクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；MC-2000）に充填した後、記録ヘッドのクリーニング（プリンタのクリーニングボタンを1回押す）、ノズルチェックパターンの印刷を繰り返した。この作業を10回行い、ノズルチェックパターンが正常に印刷されているかを評価した。また、キャップ内の廃液の状態を観察した。その結果を下記の評価基準で評価し、その結果を表4に示した。

評価基準

A：10回全てにおいて、チェックパターンが正常に印刷されており、キャップ内に廃液の滞留が認められなかった。

B：10回全てにおいて、チェックパターンが正常に印刷されているが、キャップ内に廃液の滞留が若干認められた。

C：チェックパターンが正常に印刷できないときがあり、キャップ内に廃液の滞留が認められた。

【0115】

評価4：廃液処理性能試験

評価3において、不織布を備えたキャップを有するインクジェットプリンタを用いた以外は、評価3と同様にして評価し、その結果を表4に示した。

【表1】

10

20

30

40

表 1

液体組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P E I	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	5.00	
							0.25		
P A A	0.25						4.75		
							4.75		
		0.25	4.75	4.75	4.75	4.75			
乳化型エマルジョン				2.0					
アルカリ可溶型エマルジョン					2.0				
スルホン基含有エマルジョン	2.0	2.0	2.0						
AQACER593						2.0			
G l y	25	25	25	25	25	25	25	25	25
T E G m B E	3	3	3	3	3	3	3	3	3
オルフィンE1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	残量	残量							
合 計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【表 2】

10

20

30

40

表 2

インク組成物	イエロー	マゼンタ	シアン	ブラック
C.I.ピグメントイエロー 74	3.0			
C.I.ピグメントバイオレット 19		1.5		
C.I.ピグメントブルー 15:3			1.5	
カーボンブラック				2.0
スチレンアクリル酸共重合体	1.0	0.5	0.5	2.0
BYK-347	0.5	0.5	0.5	0.5
Gly	15	15	15	20
TEGmBE	5	5	5	10
1,2-HD	10	10	10	5
TEA	0.9	0.9	0.9	0.9
水	残量	残量	残量	残量
合 計	100	100	100	100

【 表 3 】

10

20

30

表 3

	液体組成物	評価 1 - 1 (duty)					評価 1 - 2
		0 %	10 %	15 %	40 %	100 %	
実施例 1	液体組成物 1	AA	AA	A	A	A	AA
実施例 2	液体組成物 2	AA	AA	A	A	A	AA
実施例 3	液体組成物 3	AA	AA	A	A	A	AA
実施例 4	液体組成物 4	AA	AA	A	A	A	AA
実施例 5	液体組成物 5	AA	AA	A	A	A	AA
実施例 6	液体組成物 6	AA	AA	A	A	A	AA
実施例 7	液体組成物 7	C	A	A	A	A	A
比較例 1	液体組成物 8	C	A	A	A	A	A
比較例 2	液体組成物 9	E	B	B	A	A	B

10

20

30

40

表4

	液体組成物	評価2	評価3	評価4
実施例 1	液体組成物 1	A	A	B
実施例 2	液体組成物 2	A	A	A
実施例 3	液体組成物 3	AA	A	A
実施例 4	液体組成物 4	AA	A	A
実施例 5	液体組成物 5	AA	A	A
実施例 6	液体組成物 6	AA	A	A
実施例 7	液体組成物 7	AA	A	A
比較例 1	液体組成物 8	A	A	C
比較例 2	液体組成物 9	B	A	A

10

20

30

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による記録方法を実現できるインクジェット記録装置の概略図である。

【図2】図2は、インクジェット記録装置の記録ヘッドの概略図である。

【図3】図3は、インクジェット記録装置による印刷パターンの模擬図である。

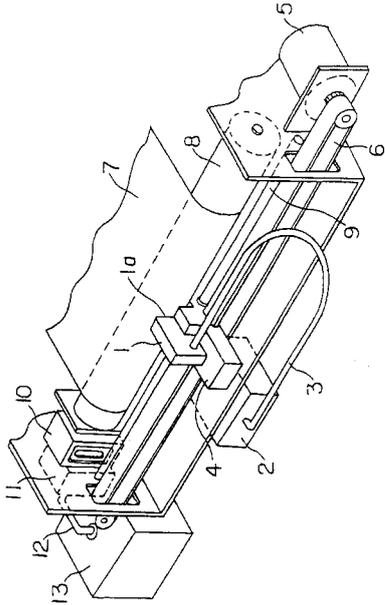
【図4】図4は、記録ヘッドのノズルの構成の概略図である。

【図5】図5は、本発明による記録方法を実現できるインクジェット記録装置の概略図である。

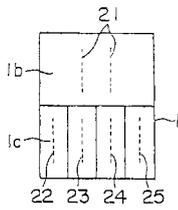
40

【図6】図6は、記録媒体を加熱する手段を備えた、本発明による記録方法を実現できるインクジェット記録装置の概略図である。

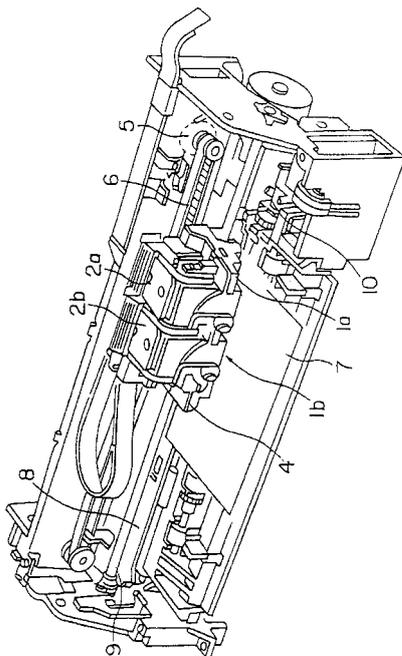
【 図 1 】



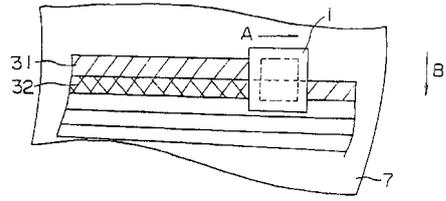
【 図 2 】



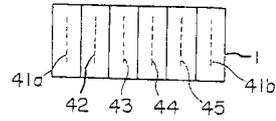
【 図 5 】



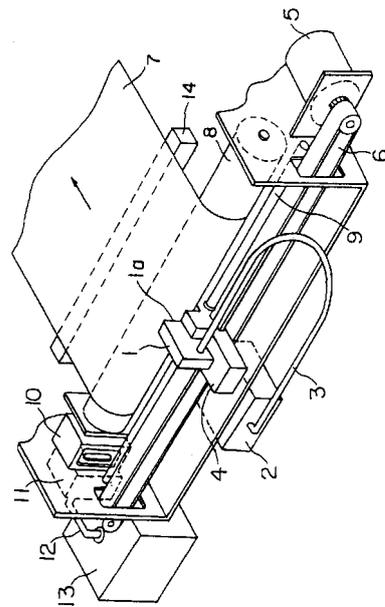
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 片岡 修一  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- (72)発明者 竹本 清彦  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開2002-337442(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41M 5/00、5/50、5/52