

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-24830

(P2008-24830A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

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

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2006-199192 (P2006-199192)
 (22) 出願日 平成18年7月21日 (2006.7.21)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 (72) 発明者 大久保 賢一
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タ I J 株式会社内

F ターム (参考) 2C056 EA13 FC00
 2H186 AB11 BA11 DA12 FB11 FB15
 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29
 FB30 FB36 FB44 FB46 FB48
 FB50 FB54
 4J039 AD09 AD10 AD14 BC35 BE01
 BE03 BE04 BE06 BE08 CA03
 CA06 EA04 FA02 GA24

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク、インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 様々な記録媒体への印字適性を有し、出射性が良好で、カラーブリード耐性、ピーディング耐性、画像光沢及び耐水性に優れた画像が得られるインクジェット用インクとそれらを用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも水、有機溶媒、アミンと、高分子化合物とを含有し、該高分子化合物が、A) 活性エネルギー線を照射することにより、架橋結合が可能な側鎖を有し、B) モノマーユニットとして、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸から選ばれる少なくとも1種の酸性基を含有し、C) 酸価が、50以上、250未満であり、かつD) 重量平均分子量が、5000以上、100000未満であることを特徴とするインクジェット用インク。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも水、有機溶媒、アミンと、高分子化合物とを含有し、該高分子化合物が、下記 A ~ D に記載の全ての要件を満たす化合物であることを特徴とするインクジェット用インク。

A . 活性エネルギー線を照射することにより、架橋結合が可能な側鎖を複数有する

B . モノマーユニットとして、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸から選ばれる少なくとも 1 種の酸性基を含む

C . 酸価が、50 以上、250 未満である

D . 重量平均分子量が、5000 以上、100000 未満である

10

【請求項 2】

前記アミンの沸点が、100 以上、200 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 3】

前記高分子化合物の重量平均分子量が、10000 以上、60000 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット用インク。

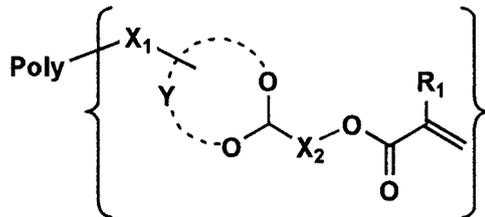
【請求項 4】

前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式 (A) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【化 1】

20

一般式(A)



30

〔式中、Poly は高分子化合物の主鎖を表す。{ } は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、X₁ は二価の連結基、X₂ は二価の連結基を表し、R₁ は水素原子またはメチル基を表す。Y は二個または三個の炭素原子で構成された置換基を表し、Y は一般式 (A) 中の二個の酸素原子と一個の炭素原子と共に五員環または六員環を形成し、Y の炭素原子のいずれか 1 つは X₁ に結合している。〕

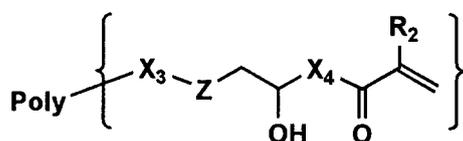
【請求項 5】

前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式 (B) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【化 2】

40

一般式(B)



50

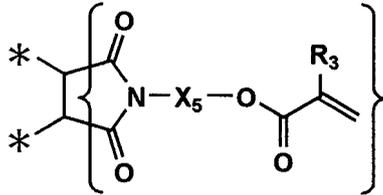
〔式中、P o l y は高分子化合物の主鎖を表す。{ } は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、 X_3 は二価の連結基、 X_4 は二価の連結基を表し、 R_2 は水素原子またはメチル基を表す。 Z は二級もしくは三級アミン、または酸素原子を表す。〕

【請求項 6】

前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式 (C) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【化 3】

一般式(C)



10

〔式中、* は高分子化合物の主鎖への結合点を表し、二つの* の間のエチレンも主鎖の一部を構成している。{ } は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、 X_5 は二価の連結基を表し、 R_3 は水素原子またはメチル基を表す。〕

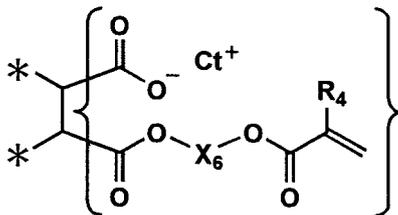
20

【請求項 7】

前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式 (D) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【化 4】

一般式(D)



30

〔式中、* は高分子化合物の主鎖への結合点を表し、二つの* の間のエチレンも主鎖の一部を構成している。{ } は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、 X_6 は二価の連結基を表し、 R_4 は水素原子またはメチル基を表す。 Ct は水素原子またはアミンを表す。〕

40

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクを記録媒体上に吐出し、該インクジェット用インクに活性エネルギー線を照射した後、乾燥させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】

前記記録媒体が、印刷用塗工紙であることを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 10】

前記記録媒体が、非吸収性記録媒体であることを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェ

50

ット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線架橋性高分子化合物を含むインクジェット用インクとそれを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、比較的簡単な装置で、高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。また、使用される用途も多岐にわたり、それぞれの目的にあった記録媒体あるいはインクが使用される。

10

【0003】

特に、近年では記録速度の大幅な向上がみられ、軽印刷用途にも耐え得る性能を持つプリンタの開発も行われている。しかしながら、インクジェットプリンタにおいて、その性能を引き出すためにはインクの吸収性を付与したインクジェット専用紙が必要である。

【0004】

インクの吸収性をあまり持たないコート紙やアート紙、もしくはインク吸収性の全くないプラスチックフィルム上に記録する際には、異色インク液体同士が記録媒体上で混ざり色濁りを起こす、いわゆるブリード等の課題があり、インクジェット記録で記録媒体に多様性を持たせる上で課題となっていた。

20

【0005】

上記課題に対し、室温において固体状ワックス等を素材とするホットメルト型インク組成物を用い、加熱等により液化し、何らかのエネルギーを加えて噴射させ、記録媒体上に付着しつつ冷却固化して記録ドットを形成するホットメルト型インクジェット記録方法が提案されている（例えば、特許文献1、2参照。）。このホットメルト型インクは、室温で固体であるために取り扱い時に汚れることが無く、また、熔融時のインク蒸発量が実質無いため、ノズルの目詰まりを起こすことがない。更に、付着後直ちに固化するため色にじみも少なく、紙質に関係なく良好な印刷品質を提供するインク組成物であるといわれている。しかしながら、このような方法で記録された画像は、インクドットが柔らかいワックス状であるため、ドットの盛り上がり起因する品質の劣化や、耐擦過性の不足等の課題があった。

30

【0006】

一方、活性エネルギー線を照射することにより硬化するインクジェット記録用インクが開示されている（例えば、特許文献3参照。）。また、色材として顔料を含有し、かつ重合性材料として三官能以上のポリアクリレートを含有し、ケトン、アルコールを主溶剤とする、いわゆる非水系インクが提案されている（例えば、特許文献4参照。）。また、活性エネルギー線硬化性不飽和二重結合を有する基を含有するポリウレタン化合物、塩基性化合物、着色剤、水溶性有機溶剤及び水を含む水系の活性エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物が提案されている（例えば、特許文献5参照。）。更には、顔料粒子の表面に1種以上の親水性基が結合している自己分散型顔料と、ビニル化合物からなる紫外線硬化型モノマーと光重合開始剤と水とを含む水系のインクジェット用インクが提案されている（例えば、特許文献6参照。）。

40

【0007】

これら提案されている活性エネルギー線反応性インクでは、インク自身を硬化成分により硬化させるため、非吸収性記録媒体に対しても記録が可能となったが、画像形成部と非画像部（白地部）との光沢差による不自然で違和感のある画質を生じ、結果として、画像均一性を損なうという課題を抱えている。更に、これら提案されている活性エネルギー線反応性インクの一部では、インクジェットヘッドからの吐出安定性に問題を有し、また、形成した画像の一部では、画像耐水性の低下やカラーブリードを引き起こすことが判明し、早急な改良が求められている。

50

- 【特許文献1】米国特許第4,391,369号明細書
 【特許文献2】米国特許第4,484,948号明細書
 【特許文献3】米国特許第4,228,438号明細書
 【特許文献4】特公平5-64667号公報
 【特許文献5】特開2002-80767号公報
 【特許文献6】特開2002-275404号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、様々な記録媒体への印字適性を有し、出射性が良好で、カラーブリード耐性、ピーディング耐性、画像光沢及び耐水性に優れた画像が得られるインクジェット用インクとそれらを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0010】

1. 少なくとも水、有機溶媒、アミンと、高分子化合物とを含有し、該高分子化合物が、下記A～Dに記載の全ての要件を満たす化合物であることを特徴とするインクジェット用インク。

【0011】

- A. 活性エネルギー線を照射することにより、架橋結合が可能な側鎖を複数有する
 B. モノマーユニットとして、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸から選ばれる少なくとも1種の酸性基を含む
 C. 酸価が、50以上、250未満である
 D. 重量平均分子量が、5000以上、100000未満である
 2. 前記アミンの沸点が、100以上、200未満であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット用インク。

【0012】

3. 前記高分子化合物の重量平均分子量が、10000以上、60000未満であることを特徴とする前記1または2に記載のインクジェット用インク。

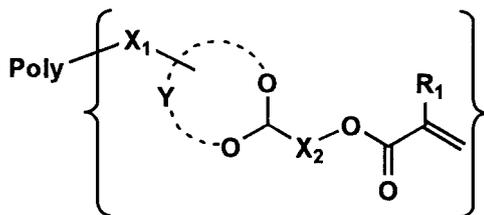
【0013】

4. 前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式(A)で表されることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【0014】

【化1】

一般式(A)



【0015】

〔式中、Polyは高分子化合物の主鎖を表す。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側

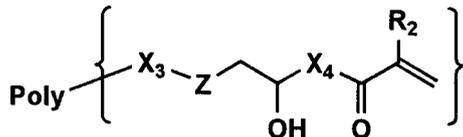
鎖中、 X_1 は二価の連結基、 X_2 は二価の連結基を表し、 R_1 は水素原子またはメチル基を表す。 Y は二個または三個の炭素原子で構成された置換基を表し、 Y は一般式(A)中の二個の酸素原子と一個の炭素原子と共に五員環または六員環を形成し、 Y の炭素原子のいずれか1つは X_1 に結合している。]

5. 前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式(B)で表されることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【0016】

【化2】

一般式(B)



10

【0017】

[式中、Polyは高分子化合物の主鎖を表す。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、 X_3 は二価の連結基、 X_4 は二価の連結基を表し、 R_2 は水素原子またはメチル基を表す。 Z は二級もしくは三級アミン、または酸素原子を表す。]

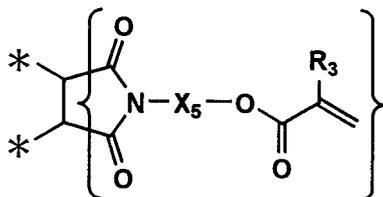
20

6. 前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式(C)で表されることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【0018】

【化3】

一般式(C)



30

【0019】

[式中、*は高分子化合物の主鎖への結合点を表し、二つの*の間のエチレンも主鎖の一部を構成している。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、 X_5 は二価の連結基を表し、 R_3 は水素原子またはメチル基を表す。]

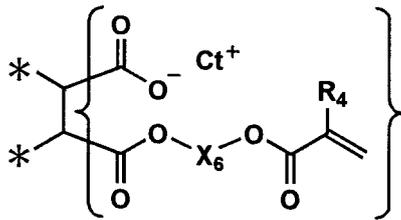
40

7. 前記高分子化合物の部分構造が、下記一般式(D)で表されることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

【0020】

【化 4】

一般式(D)



10

【0021】

〔式中、*は高分子化合物の主鎖への結合点を表し、二つの*の間のエチレンも主鎖の一部を構成している。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、X₆は二価の連結基を表し、R₄は水素原子またはメチル基を表す。Ctは水素原子またはアミンを表す。〕

8. 前記1～7のいずれか1項に記載のインクジェット用インクを記録媒体上に吐出し、該インクジェット用インクに活性エネルギー線を照射した後、乾燥させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0022】

9. 前記記録媒体が、印刷用塗工紙であることを特徴とする前記8に記載のインクジェット記録方法。

20

【0023】

10. 前記記録媒体が、非吸収性記録媒体であることを特徴とする前記8に記載のインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明により、様々な記録媒体への印字適性を有し、出射性が良好で、カラーブリード耐性、ピーディング耐性、画像光沢及び耐水性に優れた画像が得られるインクジェット用インクとそれらを用いたインクジェット記録方法を提供することができた。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【0026】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくとも水、有機溶媒、アミンと、高分子化合物を含有し、該高分子化合物が、A) 活性エネルギー線を照射することにより、架橋結合が可能な側鎖を有し、B) モノマーユニットとして、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸から選ばれる少なくとも1種の酸性基を含有し、C) 酸価が、50以上、250未満であり、かつD) 重量平均分子量が、5000以上、100000未満であることを特徴とするインクジェット用インク、及びこれを用いたインクジェット記録方法により、様々な記録媒体への印字適性を有し、出射性が良好で、カラーブリード耐性、ピーディング耐性、画像光沢及び耐水性に優れた画像が得られるインクジェット用インクとそれらを用いたインクジェット記録方法を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

40

【0027】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0028】

本発明のインクジェット用インク(以下、単にインクともいう)は、活性エネルギー線の照射により架橋結合可能な側鎖を複数有する高分子化合物(以下、架橋性高分子化合物ともいう)を含有することを特徴とする。このような活性エネルギー線架橋型の高分子化

50

合物は、元々ある程度の分子量を持つ主鎖同士が側鎖間の架橋を介して結合するため、連鎖反応により重合する従来公知の一般的な活性エネルギー線硬化型化合物に比較して、光子一つ当たりの分子量増加効果が著しく大きいという特徴を有している。それにより、比較的少量の添加で十分な増粘効果が得られるため、インクにおける乾燥成分に対する硬化成分の比率を小さくすることが可能である。従来公知の活性エネルギー線硬化型化合物を用いたインクは、色材以外のほぼ全量が硬化成分であり、硬化後の画像の盛り上がりにより光沢等の画質劣化が著しいが、架橋性高分子化合物を用いた本発明のインクでは、硬化成分の比率を小さくできることにより、インクを記録した後に活性エネルギー線の照射、乾燥を経て優れた画質の画像が得られる。

【0029】

さらに、本発明に係る架橋性高分子化合物のもう一つの特徴として、酸性基からなるモノマーユニットを有していることが挙げられる。架橋性高分子化合物が酸性基を含んでおり、かつインクにアミンが含まれることで、インク中においては酸性基とアミンが対塩を形成して、高分子化合物は水や多くの水溶性有機溶媒に対して優れた溶解性を示す。これにより、長期保存や温度等の環境変動を受けにくい安定なインクが得られ、かつインクに使用可能な溶媒選択の自由度も大きいものとなる。一方、画像記録後には、アミンの揮発に伴って酸性基が再生されて架橋性高分子化合物の水溶性は低下し、かつ活性エネルギー線の照射により架橋構造が形成されるため、この二つの相乗効果によって耐水性が非常に良好な画像を得ることができる。

【0030】

以下、本発明に係る架橋性高分子化合物について詳細に説明する。

【0031】

《架橋性高分子化合物》

本発明に係る架橋性高分子化合物をインクに適用することにより、様々な種類の記録媒体への安定した印字適性を付与でき、形成した画像のフェザリング耐性、ピーディング耐性、ブリード耐性に優れ、かつ記録媒体への接着性が高く、耐水性、印字品質に優れたインクジェット用インクが得られる。

【0032】

本発明に係る架橋性高分子化合物の酸価は、50以上、250未満であることを特徴とし、好ましくは80以上、150未満である。酸価が50未満の場合、インクにおける溶解度が低いために、長期保存や温度変動の影響を受けやすくなり、インクジェット記録ヘッドでの目詰まりの原因となる。また、架橋性高分子化合物を溶解させるために多くの溶媒が必要となることがあり、画像密着性に劣るインクとなりやすい。一方、酸価が250以上の場合、架橋性高分子化合物の親水性が過剰に高くなり、画像耐水性が劣化する。

【0033】

本発明に係る架橋性高分子化合物の重量平均分子量は、5000以上、100000未満であることを特徴とし、好ましくは10000以上、60000未満である。重量平均分子量が5000未満の場合、活性エネルギー線照射時の粘度上昇が不十分となり、ピーディング抑制、ブリード抑制ができなくなる。一方、重量平均分子量が100000以上の場合、高分子化合物の固有粘度が高くなるため、出射性が劣化することになる。

【0034】

本発明に係る架橋性高分子化合物は、モノマーユニットとしてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸から選ばれる少なくとも1種の酸性基を含んでいることを特徴とし、活性エネルギー線の照射により架橋結合が形成可能であり、光二量化型、光分解型、光重合型、光変性型、光解重合型等の側鎖を複数有している。

【0035】

前記酸性基以外のモノマーユニットとしては、公知のビニルモノマーを用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、グリセリンモノメタクリ

10

20

30

40

50

レート等の水酸基を有した（メタ）アクリル酸エステル、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のグリシジル基を有した（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、ビニルエーテル類等が挙げられる。分子量やその分布を調整するために、必要に応じてチオールや α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を高分子化合物の合成時に使用しても良い。

【0036】

側鎖については、光重合型の側鎖が硬化感度、得られる画像性能の観点から望ましい。架橋性高分子化合物の架橋性側鎖の比率については、下記式により与えられるパラメータ-Sで表され、この値が0.1以上2以下であることが好ましい。

10

【0037】

$S = (\text{架橋性高分子化合物 1 分子あたりの架橋性側鎖の平均モル数}) / (\text{架橋性高分子化合物の重量平均分子量}) \times 1000$

Sは、架橋性高分子化合物1分子に対する架橋性側鎖の平均導入率を表すパラメータであり、この値が0.1以上になるように設計することにより、ブリードやビーディングを防止しやすくなり、2以下とすることで架橋性高分子化合物をインクに溶解させやすくなる。実際には、架橋性高分子化合物の分子量にかかわらず、Sは合成時の架橋性側鎖の仕込みモル数と生成する高分子化合物の質量により決まるので、架橋性側鎖の導入効率が比較的高い場合には、合成時の仕込み条件を元に算出しても構わない。

20

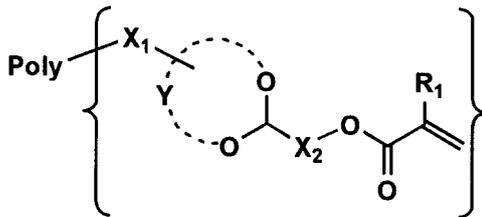
【0038】

本発明における架橋性高分子化合物の親水性主鎖と側鎖の部分構造は、下記一般式(A)~(D)で表されるものが好ましい。

【0039】

【化5】

一般式(A)



30

【0040】

上記一般式(A)において、Polyは高分子化合物の主鎖を表す。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、 X_1 は二価の連結基、 X_2 は二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、イミノ基、エステル基、カルボニル基、アミド基、スルホニル基などが挙げられ、又、これらが組み合わさって二価の連結基を形成してもよい。 R_1 は水素原子またはメチル基を表す。Yは二個または三個の炭素原子で構成された置換基を表し、このYは、一般式(A)中の二個の酸素原子と一個の炭素原子と共に五員環または六員環を形成しており、Yの炭素原子のいずれか一つは X_1 に結合している。

40

【0041】

一般式(A)の具体的な合成法としては、グリセリンモノメタクリレート等の1,2-もしくは1,3-ジオール構造を有するモノマーを用いて高分子化合物を合成し、次いで（メタ）アクリロイロキシ基とアルデヒドを有する化合物を該高分子化合物に対してアセタール化反応によって結合させる方法が挙げられる。（メタ）アクリロイロキシ基とアルデヒドを有する化合物については、特表2000-506282号、特開2000-18

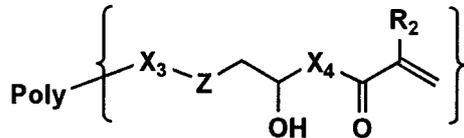
50

1062号、特開2004-189841号、特開2005-213350号等に具体例が記載されている。

【0042】

【化6】

一般式(B)



10

【0043】

上記一般式(B)において、Polyは高分子化合物の主鎖を表す。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、X₃は二価の連結基、X₄は二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、イミノ基、エステル基、カルボニル基、アミド基、スルホニル基などが挙げられ、又、これらが組み合わさって二価の連結基を形成してもよい。R₂は水素原子またはメチル基を表す。Zは二級もしくは三級アミン、または酸素原子を表す。

20

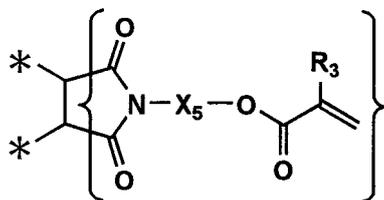
【0044】

一般式(B)の具体的な合成法としては、高分子化合物のアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の酸性基と、グリシジルメタクリレートや4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のグリシジル基を有した(メタ)アクリル酸エステルを反応させる方法が挙げられる。

【0045】

【化7】

一般式(C)



30

【0046】

上記一般式(C)において、*は高分子化合物の主鎖への結合点を表し、二つの*の間のエチレンも主鎖の一部を構成している。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、X₅は二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、イミノ基、エステル基、カルボニル基、アミド基、スルホニル基などが挙げられ、又、これらが組み合わさって二価の連結基を形成してもよい。R₃は水素原子またはメチル基を表す。

40

【0047】

一般式(C)の具体的な合成法としては、無水マレイン酸を用いて高分子化合物を合成し、次いで(メタ)アクリロイロキシ基とアミノ基を有する化合物を該高分子化合物に反応させる方法が挙げられる。(メタ)アクリロイロキシ基とアミノ基を有する化合物につ

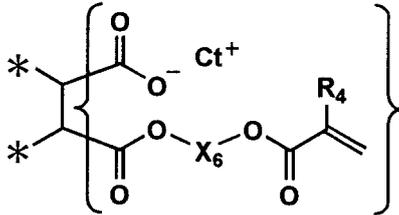
50

いては、特開 2005 - 104945 等に具体例が記載されている。

【0048】

【化8】

一般式(D)



10

【0049】

上記一般式(D)において、*は高分子化合物の主鎖への結合点を表し、二つの*の間のエチレンも主鎖の一部を構成している。{ }は架橋結合可能な側鎖を表す。側鎖中、X₆は二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、イミノ基、エステル基、カルボニル基、アミド基、スルホニル基などが挙げられ、又、これらが組み合わさって二価の連結基を形成してもよい。R₄は水素原子またはメチル基を表す。Ctは水素原子またはアミンを表す。

20

【0050】

一般式(D)の具体的な合成方法としては、無水マレイン酸を用いて高分子化合物を合成し、次いで(メタ)アクリロイロキシ基と水酸基を有する化合物を該高分子化合物に反応させる方法が挙げられる。(メタ)アクリロイロキシ基と水酸基を有する化合物の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0051】

本発明のインクジェット用インクにおいて、光重合型の側鎖を有する架橋性高分子化合物を用いる場合、公知の光重合開始剤を用いることが好ましく、中でも水溶性光重合開始剤を用いることは特に好ましい。光重合開始剤の詳細については後述する。

30

【0052】

本発明に係る架橋性高分子化合物のインク中の含有量は、0.8質量%以上、5.0質量%以下であることが好ましい。添加量がこの範囲であれば、架橋効率が向上し、ヘッドからインクを出射して基材に付着した後架橋させることで、架橋後のインク粘度の急激な上昇によりピーディング耐性やカラーブリード耐性が向上する。添加量が0.8質量%以上であれば、十分な架橋性が得られて本発明の効果が発現しやすく、5.0質量%以下とすることによりインク粘度が過剰に高くならず、間欠出射安定性が良好になりやすい。

【0053】

次いで、本発明のインクジェット用インクのその他の構成要素について説明する。

40

【0054】

《アミン》

本発明のインクジェット用インクは、アミンを含有することを特徴とする。このようなアミンの具体例としては、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、アンモニアが挙げられる。これらのアミンは、インク中で架橋性高分子化合物の酸性基と対塩を形成して溶解性を向上し、画像記録時には揮発することによって耐水性を発現させる。揮発速度の観点から、アミンの沸点は100以上200未満であることが好ましい。沸点が100以上であると、

50

インクジェットヘッドのノズル面でアミンが急速に揮発しにくくなるために、出射性が良好になりやすい。また、沸点が200未満であると、画像記録時の乾燥工程においてアミンが適度な速度で揮発するため、画像耐水性が良好になりやすい。このようなアミンの具体例としては、エタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等が挙げられる。

【0055】

インクにおけるアミンの含有量は、架橋性高分子化合物の酸性基に対して0.5当量以上、100当量未満であることが好ましい。0.5当量以上とすることで、架橋性高分子化合物のインク溶解性と記録画像の耐水性を両立しやすくなり、100当量未満とすることでインク保存性を良好にしたり、インクにおけるアミンの臭気を低減しやすくなる。

10

【0056】

《溶媒》

本発明に係る溶媒としては、水溶性有機溶媒が好ましく用いられる。これらの溶媒としては、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、多価アルコール類（例えば、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、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等）、多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等）、アミド類（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、複素環化合物（例えば、2-ピロリジノン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等）、スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）等が挙げられる。

20

30

【0057】

《光重合開始剤、増感剤》

本発明において、重合型の側鎖を有する架橋性高分子化合物を用いる場合、光重合開始剤や増感剤を添加するのが好ましい。これらの化合物は、溶媒に溶解または分散した状態で含有されているか、架橋性高分子化合物に対して化学的に結合されていてもよい。

40

【0058】

適用される光重合開始剤、光増感剤について特に制限はなく、従来公知の物を用いることができる。それらの中でも、水溶性の物が混合性、反応効率の観点から好ましい。特に4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(HMPK)、チオキサントニンアンモニウム塩(QTX)、ベンゾフェノンアンモニウム塩(ABQ)が水系溶媒への混合性という点では好ましい。

【0059】

さらに、樹脂との相溶製の観点から下記一般式(1)で表される4-(2-ヒドロキシ

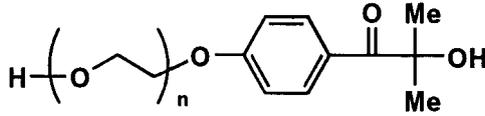
50

エトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン(n=1、HMPK)や、そのエチレンオキシド付加物(n=2~5)がより好ましい。

【0060】

【化9】

一般式(1)



10

【0061】

式中、nは1~5の整数を表す。

【0062】

また、他には一例としてベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N,N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N,N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類、アセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、2,4,6-トリハロメチルτριαジン類、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-フェニルイミダゾール2量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、2,4-ジ(m-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール2量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体、ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホルノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェナントレンキノン、9,10-フェナンスレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等ベンゾイン類、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9-アクリジル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、ビスアシルフォスフィンオキサイド、及びこれらの混合物等が好ましく用いられ、上記は単独で使用しても混合して使用してもかまわない。

20

30

【0063】

これらの光重合開始剤に加え、促進剤等を添加することもできる。これらの例として、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

40

【0064】

これらの光重合開始剤は、架橋性高分子化合物の主鎖に対して、側鎖としてグラフトされていても好ましい。

【0065】

《色材》

本発明のインクジェット用インクに用いられる色材としては、染料または顔料を用いることができる。

【0066】

50

本発明で用いることのできる染料としては、特に制限はなく、酸性染料、直接染料、反応性染料等の水溶性染料、分散染料等が挙げられる。

【0067】

以下、本発明のインクジェット用インクに適用可能な染料の具体例を列挙するが、本発明では、これら例示する染料にのみ限定されるものではない。

【0068】

本発明で用いることのできる水溶性染料としては、例えば、アゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料、フタロシアニン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料等を挙げることができる。

【0069】

C . I . アシッドイエロー

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、235、241、242、246、

C . I . アシッドオレンジ

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168、

C . I . アシッドレッド

88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415、

C . I . アシッドバイオレット

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126、

C . I . アシッドブルー

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、128、129、138、140、142、156、158、171、182、185、193、199、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、249、258、260、264、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350、

C . I . アシッドグリーン

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109、

C . I . アシッドブラウン

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、283、289、294、297、298、301、355、357、413、

C . I . アシッドブラック

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、109、112、119、132、140、155、172、187、188、194、207、222、

C . I . ダイレクトイエロー

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、79、86、87、98、105、106、130、132、137、142、147、153、

10

20

30

40

50

C . I . ダイレクトオレンジ

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118、

C . I . ダイレクトレッド

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83、84、
89、95、212、224、225、226、227、239、242、243、254、

C . I . ダイレクトバイオレット

9、35、51、66、94、95、

C . I . ダイレクトブルー

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108
、160、168、189、192、193、199、200、201、202、203
、218、225、229、237、244、248、251、270、273、274
、290、291、

10

C . I . ダイレクトグリーン

26、28、59、80、85、

C . I . ダイレクトブラウン

44、106、115、195、209、210、222、223、

C . I . ダイレクトブラック

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、118、1
32、146、154、159、169、

20

C . I . リアクティブイエロー

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39、42、
57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、105、11
1、125、135、136、137、142、143、145、151、160、16
1、165、167、168、175、176、

C . I . リアクティブオレンジ

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、64、6
7、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、93、95、10
7、

C . I . リアクティブレッド

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、35、4
3、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、106、111、
112、113、114、116、120、123、124、128、130、136、
141、147、158、159、171、174、180、183、184、187、
190、193、194、195、198、218、220、222、223、228、
235、

30

C . I . リアクティブバイオレット

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38、

C . I . リアクティブブルー

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38
、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104
、109、112、113、114、116、119、120、122、137、140
、143、147、160、161、162、163、168、171、176、182
、184、191、194、195、198、203、204、207、209、211
、214、220、221、222、231、235、236、

40

C . I . リアクティブグリーン

8、12、15、19、21、

C . I . リアクティブブラウン

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46、

C . I . リアクティブブラック

50

5、8、13、14、31、34、39、
C.I.フードブラック
1、2、

等を挙げることができる。

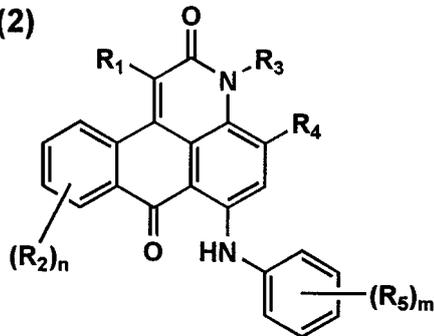
【0070】

更に、染料として、下記一般式(2)で表される化合物または一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

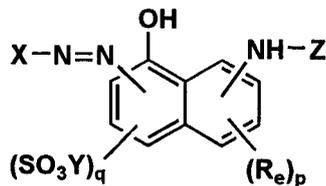
【0071】

【化10】

一般式(2)



一般式(3)



【0072】

上記一般式(2)において、R1は水素原子または置換可能な置換基を表し、水素原子またはフェニルカルボニル基が好ましい。R2は異なってもよく水素原子または置換可能な置換基を表し、水素原子が好ましい。R3は水素原子または置換可能な置換基を表し、水素原子またはアルキル基が好ましい。R4は水素原子または置換可能な置換基を表し、水素原子、アリールオキシ基が好ましい。R5は異なってもよく水素原子または置換可能な置換基を表し、スルホン酸基が好ましい。nは1~4の整数を表し、mは1~5の整数を表す。

【0073】

上記一般式(3)において、Xはフェニル基またはナフチル基を表し、置換可能な置換基で置換されていてもよく、スルホン酸基またはカルボキシル基で置換されていることが好ましい。Yは水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオンまたはアルキルアンモニウムイオンを表す。R6は異なってもよく水素原子またはナフタレン環に置換可能な置換基を表す。qは1または2を表す。pは1~4の整数を表す。ただし、q+p=5である。Zは置換可能な置換基を表し、カルボニル基、スルホニル基または下記一般式(4)で表される基を表し、特に、下記一般式(4)で表される基が好ましい。

【0074】

10

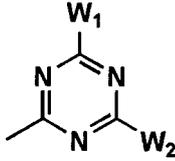
20

30

40

【化 1 1】

一般式(4)



【0075】

上記一般式(4)において、W₁、W₂はそれぞれ異なってもよいハロゲン原子、アミノ基、水酸基、アルキルアミノ基またはアリアルアミノ基を表し、ハロゲン原子、水酸基またはアルキルアミノ基が好ましい。

【0076】

この他に、アゾ系分散染料、キノン系分散染料、アントラキノ系分散染料、キノフタロン系分散染料等種々の分散染料や、キレート染料やシルバードイブリーチ(銀色素漂白法)感光材料(例えば、チバガイギー製チバクローム)に用いられるアゾ染料を挙げることができる。

【0077】

キレート染料に関しては、例えば、英国特許第1,077,484号に記載されている。また、銀色素漂白法感光材料用のアゾ染料に関しては、例えば、英国特許第1,039,458号、同第1,004,957号、同第1,077,628号、米国特許第2,612,448号に記載されている。

【0078】

本発明で用いることのできる顔料としては、従来公知の有機あるいは無機顔料を挙げることができる。例えば、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノ顔料、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、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0079】

以下、本発明のインクジェット用インクに適用可能な顔料の具体例を列挙するが、本発明では、これら例示する顔料にのみ限定されるものではない。

【0080】

マゼンタまたはレッド用の顔料は、例えば、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド6、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド15、C.I.ピグメントレッド16、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド53:1、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド139、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0081】

オレンジまたはイエロー用の顔料は、例えば、C.I.ピグメントオレンジ31、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー15、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイ

10

20

30

40

50

エロー 93、C.I.ピグメントイエロー 94、C.I.ピグメントイエロー 128、C.I.ピグメントイエロー 138、C.I.ピグメントイエロー 150、ピグメントイエロー 180 等が挙げられる。

【0082】

グリーンまたはシアン用の顔料は、例えば、C.I.ピグメントブルー 15、C.I.ピグメントブルー 15 : 2、C.I.ピグメントブルー 15 : 3、C.I.ピグメントブルー 15 : 4、C.I.ピグメントブルー 16、C.I.ピグメントブルー 60、C.I.ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

【0083】

また、ブラック用の顔料として、例えば、カーボンブラック等が挙げられる。

10

【0084】

(自己分散顔料)

また、本発明のインクジェット用インクでは、顔料として自己分散顔料を用いることもできる。自己分散顔料とは、分散剤なしで分散が可能な顔料を指し、特に好ましくは、表面に極性基を有している顔料粒子である。

【0085】

表面に極性基を有する顔料粒子とは、顔料粒子表面に直接極性基で修飾させた顔料、あるいは有機顔料母核を有する有機物で直接にまたはジョイントを介して極性基が結合しているもの(以下、顔料誘導体という)をいう。

【0086】

極性基としては、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、燐酸基、硼酸基、水酸基が挙げられるが、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基であり、更に好ましくは、スルホン酸基である。

20

【0087】

表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、例えば、W097/48769号、特開平10-110129号公報、特開平11-246807号公報、特開平11-57458号公報、同11-189739号公報、特開平11-323232号公報、特開2000-265094号公報等に記載の顔料粒子表面を適当な酸化剤でさせることにより、顔料表面の少なくとも一部に、スルホン酸基もしくはその塩といった極性基を導入する方法が挙げられる。具体的には、カーボンブラックを濃硝酸で酸化したり、カラー顔料の場合は、スルフォランやN-メチル-2-ピロリドン中で、スルファミン酸、スルフォニ化ピリジン塩、アミド硫酸などで酸化することにより調製することができる。これらの反応で、酸化が進みすぎ、水溶性となってしまった物は除去、精製することにより、顔料分散体を得ることができる。また、酸化によりスルホン酸基を表面に導入した場合は、酸性基を必要に応じて、塩基性化合物を用いて中和してもよい。

30

【0088】

そのほかの方法としては、特開平11-49974号、特開2000-273383号、同2000-303014号等に記載の顔料誘導体をミリングなどの処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特開2002-179977号、同2002-201401号等に記載の顔料を顔料誘導体と共に溶媒で溶解した後、貧溶媒中で晶析させる方法等を挙げることができる。いずれの方法でも容易に、表面に極性基を有する顔料粒子を得ることができる。

40

【0089】

極性基は、フリーでも塩の状態でも良いし、あるいはカウンター塩を有していても良い。カウンター塩としては、例えば、無機塩(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、アンモニウム)、有機塩(例えば、トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ピリジニウム、トリエタノールアンモニウム等)が挙げられ、好ましくは1価の価数を有するカウンター塩である。

【0090】

(顔料分散体の製造方法)

50

顔料の分散方法としては、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、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各種分散機を用いることができる。また、顔料分散体の粗粒分を除去する目的で、遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましい。

【0091】

(顔料分散に適用可能な界面活性剤)

顔料分散体の調製において、必要に応じて、顔料分散剤として界面活性剤、高分子分散剤を含有させてもよい。界面活性剤、高分子分散剤の種類は特に制限されないが、界面活性剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤を挙げる事ができ、また、高分子分散剤としては、吐出安定性の観点から水溶性樹脂を用いることが好ましく、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げる事ができ、更に詳しくは、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、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等を挙げる事ができる。上記の各高分子分散剤のインク全量に対する添加量としては、0.1~10質量%が好ましく、より好ましくは0.3~5質量%である。これらの高分子分散剤は、2種以上併用することも可能である。本発明における架橋性高分子化合物と高分子分散剤が兼ねられていても構わない。

10

20

【0092】

(顔料粒子の粒径)

顔料粒子の粒径には、電子顕微鏡で粒子を直接観察することで得られる粒径(一次粒径)と、光散乱を利用した粒径測定装置を利用した分散粒径(二次粒径)、固有粘度から求める粘度換算粒径がある。

30

【0093】

本発明のインク中の顔料の一次粒径は、耐光性と分散安定性の観点から、10nm以上、100nm以内であることが好ましく、更に好ましくは10nm以上、70nmである。10nm以上であれば画像耐光性が良好になりやすく、100nm以内であるとヘッドの目詰まりを防止しやすくなる。ここで、一次粒子を求めるためには、顔料粒子1000個を透過型電子顕微鏡で長径を測定し、その平均値(数平均)より求める事が出来る。

40

【0094】

《インクジェット用インクセット》

本発明のインクジェット用インクによりインクジェット用インクセットを構成する場合、少なくとも2種以上が本発明のインクジェット用インクから構成されることが好ましく、さらには全てのインクが本発明のインクジェット用インクであることがより好ましい。全てのインクが本発明のインクジェット用インクであることにより、本発明の効果がより顕著なものとなる。

【0095】

インクジェット用インクセットを構成する色相の異なるインクとしては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のインクジェット用インクから構成されているインクセットを用いることが好ましい。

50

【0096】

更に前記4色のインクに加えて、淡色シアンインク、淡色マゼンタインク、濃色イエローインク、淡色黒インク(グレーインク)を用いてもよい。また、ブルー、レッド、グリーン、オレンジ、バイオレット等のいわゆる特色インクを使用することも可能である。

【0097】

(濃淡インク)

本発明に係るインクジェット用インクセットにおいて、好ましくは少なくとも一色以上のインクについて、少なくとも二つの濃度の異なる同色のインクから構成されるインクセットを用いることが望ましい。更に、二色以上のインクにおいて、少なくとも二つの濃度の異なる同色のインクから構成されるインクジェット用インクセットを用いることがより好ましい。

10

【0098】

これは、低濃度のインクジェット用インクを用いることで、粒状感を減少させ、いわゆる「ざらつき」のない高品位の画像を形成することができる。特に、人間の視感度の高いマゼンタインクあるいはシアンインクにおいて、濃度の異なる少なくとも二種類のインクを用いることが好ましい。

【0099】

濃度が異なるインクジェット用インクセットの濃度比は任意な値として良いが、滑らかな階調再現を行うためには、高濃度インクと低濃度インクとの比(低濃度インクの色材濃度/高濃度インクの色材濃度)は、0.1~1.0の間にあることが好ましく、0.2~0.5の間にあることが更に好ましく、0.25~0.4の間にあることが特に好ましい。

20

【0100】

《インクジェット用インクのその他の添加剤》

本発明のインクには、必要に応じて、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防黴剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリアクリルアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、またはこれらの共重合体、尿素樹脂、またはメラミン樹脂等の有機ラテックス、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、カチオンまたはアニオンの各種界面活性剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤等を挙げることができる。

30

40

【0101】

(ラテックス)

本発明のインクジェット用インクにおいては、ラテックスをインク中に加えてもよい。例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、シリコン-アクリル共重合体およびアクリル変性フッ素樹脂等のラテックスが挙げられる。ラテックスは、乳化剤を用いてポリマー粒子を分散させたものであっても、また乳化剤を用いないで分散させたものであってもよい。乳化剤としては界面活性剤が多く用いられるが、スルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶性基を有するポリマー(例えば、可溶性基がグラフト結合しているポリマー、可溶性基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー)を用

50

いることも好ましい。

【0102】

また、本発明のインクジェット用インクでは、ソープフリーラテックスを用いることが特に好ましい。ソープフリーラテックスとは、乳化剤を使用していないラテックス、およびスルホン酸基、カルボン酸基等の水に可溶性基を有するポリマー（例えば、可溶化基がグラフト結合しているポリマー、可溶化基を持つ単量体と不溶性の部分を持つ単量体とから得られるポリマー）を乳化剤として用いたラテックスのことを指す。

【0103】

近年、ラテックスのポリマー粒子として、粒子全体が均一であるポリマー粒子を分散したラテックス以外に、粒子の中心部と外縁部で組成を異にしたコア・シェルタイプのポリマー粒子を分散したラテックスも存在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる。

10

【0104】

本発明のインクジェット用インクにおいて、ラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は10nm以上、300nm以下であることが好ましく、10nm以上、100nm以下であることがより好ましい。ラテックスの平均粒径が300nm以下であると、画像の光沢感が良好になりやすく、10nm以上であると耐水性、耐擦過性が良好になりやすい。ラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。

【0105】

本発明のインクジェット用インクにおいて、ラテックスは固形分添加量としてインク的全質量に対して0.1質量%以上、20質量%以下となるように添加することが好ましく、ラテックスの固形分添加量を0.5質量%以上、10%質量%以下とすることが特に好ましい。ラテックスの固形分添加量が0.1質量%以上とすることにより、耐候性に関して十分な効果を発揮させやすく、また20質量%以下とすることにより、経時でインク保存性の問題が生じることが少ない。

20

【0106】

（サーマル用出射安定剤）

本発明のインクジェット用インクは、サーマル型インクジェットプリンターに用いても良い。このとき、コゲーションと呼ばれるヘッドの目詰まりを解決するために、特開2001-81379号に開示されている(M1)2SO₄、CH₃COO(M1)、Ph-COO(M1)、(M1)NO₃、(M1)Cl、(M1)Br、(M1)I、(M1)2SO₃及び(M1)2CO₃から選ばれる塩を加えても良い。ここでM1は、アルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを表わし、Phはフェニル基を表わす。上記のアルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等が挙げられる。又、有機アンモニウムとしては、例えば、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、トリヒドロキシメチルアミン、ジヒドロキシメチルアミン、モノヒドロキシメチルアミン、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、N-メチルモノエタノールアンモニウム、N-メチルジエタノールアンモニウム、モノプロパノールアンモニウム、ジプロパノールアンモニウム、トリプロパノールアンモニウム等が挙げられる。

30

40

【0107】

（界面活性剤）

本発明のインクジェット用インクに好ましく使用される界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、グリセリ

50

ンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

【0108】

《インクの調製》

本発明のインクジェット用インクの調製については、特に制限は無いが、顔料、分散染料、無機微粒子、樹脂微粒子等の分散物を含むインクの調製を行なう場合、調製過程での凝集、沈降が生じないようにインクを調製することが好ましい。必要に応じて、分散体、溶媒、水、感光性樹脂及びその他の添加物の添加順序、添加速度を調節する等の調合方法を取ることができる。また、調合中もしくは調合後のインクについて、分散の安定化、調合時に生じた凝集を再分散すること等を目的として、ビーズミルや超音波による分散処理、加熱処理等を行っても良い。

10

【0109】

《インクの物性》

(粘度)

本発明のインクジェット用インクの粘度は、特に制限はないが、25 において2 mPa・s以上、15 mPa・s以下であることが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクの粘度は、シェアレート依存性がない方が好ましい。

【0110】

本発明でいうインク粘度(mPa・s)は、JIS Z 8809に規定されている粘度計校正用標準液で検定されたものであれば特に制限はなく、公知の方法に従って25で測定した粘度値であり、粘度測定装置としては、回転式、振動式や細管式の粘度計を用いることができる。例えば、Saybolt粘度計、Redwood粘度計等で測定でき、例えば、トキメック社製、円錐平板型E型粘度計、東機産業社製のE Type Viscometer(回転粘度計)、東京計器社製のB型粘度計BL、山一電機社製のFVM-80A、Namecore工業社製のViscoliner、山一電気社製のVISCOMATE MODEL VM-1A、同DD-1等を挙げることができる。

20

【0111】

(表面張力)

また、本発明のインクジェット用インクにおいては、表面張力が40 mN/m以下であることが好ましく、より好ましくは25~35 mN/mである。

30

【0112】

本発明でいうインクの表面張力(mN/m)は、25で測定した表面張力の値であり、その測定法は一般的な界面化学、コロイド化学の参考書等において述べられている。例えば、新実験化学講座第18巻(界面とコロイド)、日本化学会編、丸善株式会社発行:P.68~117を参照することができ、具体的には、輪環法(デュヌーイ法)、白金プレート法(ウィルヘルミー法)を用いて求めることができる。本発明においては、白金プレート法により測定した表面張力値(mN/m)で表し、例えば、協和界面科学製の表面張力計CBVP-Zを使用して測定できる。

40

【0113】

(脱気処理)

本発明のインクジェット用インク中の溶存酸素濃度は、2 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1 ppm以下である。インクジェットインク中の溶存酸素濃度が2 ppm以下であると、インク吐出時にキャビテーションが発生しにくくなり、良好な連続出射性を示すインクにしやすい。

【0114】

溶存酸素濃度を調節する方法に関しては特に制限はないが、インクジェットインクを減圧下で脱気する方法、超音波を照射して脱気する方法、特開平11-209670に記載の脱気用中空糸膜による脱気方法等が挙げられる。特に脱気用中空糸膜による脱気が好ましい。

50

【 0 1 1 5 】

《 記録媒体 》

本発明のインクジェット記録方法で適用可能な記録媒体としては、各種紙、各種フィルム、各種布、各種木材、各種インクジェット用記録媒体等が使用できるが、記録媒体が、印刷用塗工紙または非吸収性記録媒体であることが好ましい。

【 0 1 1 6 】

〔 印刷用塗工紙 〕

印刷用塗工紙とは、印刷でしばしば用いられる塗工紙であり、一般的には上質紙や中質紙を原紙とし、紙の表面に白土等の顔料を塗布した後、平滑性を高めるためにカレンダー処理をかけて作製される。このような処理により、白色度や平滑性、印刷インクの受理性、あるいは網点再現性、印刷光沢、印刷不透明度などが向上する。塗工量により、アート紙、コート紙、軽量コート紙等の分類があり、また、紙の光沢によりグロス系、ダル系、マット系等に分類される。

【 0 1 1 7 】

アート紙は、塗工量が片面 20 g/m^2 前後の塗工紙であり、一般的には、紙表面に顔料を塗工した後、カレンダー処理をかけて作製される。特アート、並アート、マット（艶消し）アート、片アート（片面塗工）、両アート（両面塗工）などの種類があり、具体的には、OK金藤N、サテン金藤N、SA金藤、ウルトラサテン金藤N、OKウルトラアクアサテン、OK金藤片面、Nアートポスト、NK特両面アート、雷鳥スーパーアートN、雷鳥スーパーアートMN、雷鳥アートN、雷鳥ダルアートN、ハイマッキンレーアート、ハイマッキンレーマット、ハイマッキンレーピュアダルアート、ハイマッキンレースーパーダル、ハイマッキンレーマットエレガンス、ハイマッキンレーディープマット等がある。

【 0 1 1 8 】

コート紙は、塗工量が片面 10 g/m^2 前後の塗工紙であり、一般的には、抄紙機の中で設けた塗工装置で加工して作製される。コート量がアート紙より少なく、平滑度はやや落ちるものの廉価、軽量という利点がある。また、軽量コートや微塗工紙というコート量のさらに少ない種類の塗工紙も存在する。これらのコート紙の具体例として、PODグロスコート、OKトップコート+、OKトップコートS、オーロラコート、ミュールコート、ミュールホワイト、雷鳥コートN、ユトリロコート、パールコート、ホワイトパールコート、PODマットコート、ニューエイジ、ニューエイジW、OKトップコートマットN、OKロイヤルコート、OKトップコートダル、Zコート、シルバーダイヤ、ユーライト、ネプチューン、ミュールマット、ホワイトミュールマット、雷鳥マットコートN、ユトリログロスマット、ニューVマット、ホワイトニューVマット等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

〔 非吸収性記録媒体 〕

非吸収性記録媒体としては、一般的に使用されている各種フィルム等はすべて使用できる。例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルムなどがある。また、写真用印画紙であるレジンコートペーパーや合成紙であるユボ紙なども使用できる。

【 0 1 2 0 】

《 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では、本発明のインクジェット用インク、あるいはインクジェット用インクセットを記録媒体上に吐出し、活性エネルギー線を照射してインクを硬化させた後、乾燥させることを特徴とする。

【 0 1 2 1 】

以下、インクジェット用インクへの活性エネルギー線照射方法について説明する。

【 0 1 2 2 】

〔 活性エネルギー線照射 〕

（ 活性エネルギー線 ）

本発明でいう活性エネルギー線としては、例えば、電子線、紫外線、線、線、線、エックス線等が挙げられるが、人体への危険性や、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線が好ましい。本発明では特に紫外線が好ましい。

【0123】

電子線を用いる場合には、照射する電子線の量は0.1~30Mradの範囲が望ましい。0.1Mrad以上とすることで十分な照射効果が得られやすく、30Mrad以下とすることにより支持体等を劣化させる可能性が少なくなる。

【0124】

紫外線を用いる場合は、光源として、例えば、数100Paから1MPaまでの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプや紫外域の発光波長を持つキセノンランプ、冷陰極管、熱陰極管、LED等従来公知の物が用いられる。

10

【0125】

(インク着弾後の光照射条件)

活性エネルギー線の照射条件としては、記録媒体上にインクが着弾した後、0.001~1.0秒の間に活性エネルギー線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001~0.5秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングができるだけ早いことが特に重要となる。

【0126】

(活性エネルギー線の照射方法)

活性エネルギー線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6,145,979号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へ紫外線を照射する方法が開示されている。本発明のインクジェット記録方法においては、これらの何れの照射方法も用いることができる。

20

【0127】

また、活性エネルギー線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001~2.0秒の間に前述の方法で活性エネルギー線を照射し、更に活性エネルギー線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性エネルギー線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

30

【0128】

(硬化処理後の乾燥)

本発明のインクジェット記録方法では、記録媒体上へ吐出したインクジェット用インクに活性エネルギー線を照射して硬化させた後、不要の水溶性有機溶媒等を除去する目的で乾燥を行う。

【0129】

インクの乾燥手段としては、特に制限はないが、例えば、記録媒体の裏面を加熱ローラあるいはフラットヒータ等に接触させて乾燥させる方法や印字面にドライヤー等で温風を吹き付ける手段、あるいは減圧処理により揮発成分を除去する方法等を適宜選択あるいは組み合わせて用いることができる。

40

【0130】

(プリンター部材)

本発明のインクジェット記録方法で使用されるインクジェットプリンターで用いる部材としては、活性光線、例えば、紫外線の乱反射によるヘッド面への照射を防ぐために、活性エネルギー線に対する透過率や反射率が低い物が好ましい。

【0131】

また、照射ユニットに対してはシャッターが搭載されている物が好ましく、例えば、紫外線を用いる時、シャッター開閉時の照度の比がシャッター開/シャッター閉=10以上

50

であることが好ましく100以上がより好ましく、10000以上が更に好ましい。

【0132】

次いで、本発明のインクジェット画像記録方法で用いるインクジェットプリンターについて説明する。

【0133】

〔インクジェットプリンター〕

本発明で用いることのできるインクジェットプリンターとしては、例えば、画像形成が水平に配設され、上面で所定範囲の記録媒体の裏面（画像形成面の側と反対側となる面）を吸引装置の駆動により吸引して支持するプラテンと、記録媒体に向けてインクをノズルの吐出口から吐出する記録ヘッドと、これら記録ヘッドと活性光線を備えた照射手段を搭載し、画像形成時に走査方向に移動するキャリッジと、キャリッジに搭載されるとともに当該キャリッジを駆動するための駆動回路基板と、走査方向に沿って延在してキャリッジの移動を案内する案内部材と、走査方向に沿って延在し、その長手方向に、光学パターンが配設されたリニアスケールと、キャリッジに搭載されるとともにリニアスケールに配設された光学パターンを読み取ってクロック信号として出力するリニアエンコーダセンサとを備えて構成されている装置が挙げられる。

10

【0134】

（記録ヘッド）

使用する記録ヘッド（インクジェットプリントヘッド）は、オンデマンド方式でもコンティニューアス方式でも構わない。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを挙げることができる。好ましくは電気-機械変換方式であるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

20

【実施例】

【0135】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

30

【0136】

《架橋性高分子化合物の調製》

〔架橋性高分子化合物1の調製〕

アクリル酸（AA）12部、グリセリンモノメタクリレート（GMM）28部、アクリルアミド（AAM）20部、ステアリルメタクリレート（SMA）20部を公知の方法に従い重合させ、共重合体を得た。共重合体80部、水900部、特開2004-189841号の実施例1に記載の化合物（化合物（A））を20部混合し、重合禁止剤として2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシルを0.1部添加し、さらに反応溶液のpHが3.0になるまでp-トルエンスルホン酸を添加して60

40

で20時間攪拌した。その後、塩基性イオン交換樹脂ダイヤイオンWA20（三菱化学製）を100部加えて、45にて6時間攪拌した。pHが中性であることを確認した後、室温まで冷却してからイオン交換樹脂を濾別し、架橋性高分子化合物1の10質量%水溶液を得た。

【0137】

架橋性高分子化合物1の重量平均分子量をHPLCにより、酸価を滴定法によりそれぞれ測定したところ、重量平均分子量は40000、酸価は90であった。

【0138】

〔架橋性高分子化合物2～4の調製〕

上記架橋性高分子化合物1の調製において、各モノマー種及び添加量を、表1に記載の

50

ように変更した以外は同様にして、架橋性高分子化合物 2 ~ 4 の 10 質量% 水溶液を調製した。

【0139】

〔架橋性高分子化合物 5 の調製〕

アクリル酸 (AA) 18 部、アクリルアミド (AAM) 12 部、スチレン (ST) 20 部、ブチルアクリレート (BA) 40 部を公知の方法に従い重合させ、共重合体を得た。共重合体 90 部を 900 部のエタノールに加熱溶解させた後、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (HBAGE) 10 部、重合禁止剤として 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシルを 0.1 部添加し、触媒としてピリジン 20 部を加え、60 に保ちながら 24 時間攪拌した。更に、この溶液の温度を 95 に上げ、水を滴下しながらエタノールを留去した後、イオン交換樹脂 PK - 216 H (三菱化学製) により処理を行いピリジンを除去して、架橋性高分子化合物 5 の 10 質量% 水溶液を得た。

10

【0140】

架橋性高分子化合物 5 の重量平均分子量を HPLC により、酸価を滴定法によりそれぞれ測定したところ、重量平均分子量は 10500、酸価は 140 であった。

【0141】

〔架橋性高分子化合物 6 の調製〕

上記架橋性高分子化合物 5 の調製において、各モノマー種及び添加量を、表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、架橋性高分子化合物 6 の 10 質量% 水溶液を調製した。

20

【0142】

〔架橋性高分子化合物 7 の調製〕

アクリル酸 (AA) 22 部、メチルメタクリレート (MMA) 20 部、スチレン (ST) 20 部、ブチルアクリレート (BA) 30 部を公知の方法に従い重合させ、共重合体を得た。共重合体 92 部を 900 部のエタノールに加熱溶解させた後、グリシジルメタクリレート (GMA) 8 部、重合禁止剤として 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシルを 0.1 部添加し、触媒としてピリジン 20 部を加え、60 に保ちながら 24 時間攪拌した。更に、この溶液の温度を 95 に上げ、水を滴下しながらエタノールを留去した後、イオン交換樹脂 PK - 216 H (三菱化学製) により処理を行いピリジンを除去して、架橋性高分子化合物 7 の 10 質量% 水溶液を得た。

30

【0143】

架橋性高分子化合物 7 の重量平均分子量を HPLC により、酸価を滴定法によりそれぞれ測定したところ、重量平均分子量は 6000、酸価は 170 であった。

【0144】

〔架橋性高分子化合物 8 の調製〕

上記架橋性高分子化合物 5 の調製において、各モノマー種及び添加量を、表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、架橋性高分子化合物 8 の 10 質量% 水溶液を調製した。

【0145】

〔架橋性高分子化合物 9 の調製〕

アクリル酸 (AA) 14 部、無水マレイン酸 (MAH) 30 部、スチレン (ST) 22 部、ブチルアクリレート (BA) 24 部を公知の方法に従い重合させ、共重合体を得た。共重合体 90 部、水 900 部、4 - アミノブチルアクリレート (ABA) 10 部を混合し、重合禁止剤として 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシルを 0.1 部添加した。60 で 12 時間反応を行い、架橋性高分子化合物 9 の 10 質量% 水溶液を得た。

40

【0146】

架橋性高分子化合物 9 の重量平均分子量を HPLC により、酸価を滴定によりそれぞれ測定したところ、重量平均分子量は 30000、酸価は 100 であった。

50

【 0 1 4 7 】

〔架橋性高分子化合物 1 0、1 1 の調製〕

上記架橋性高分子化合物 9 の調製において、各モノマー種及び添加量を、表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、架橋性高分子化合物 1 0、1 1 の 1 0 質量%水溶液を調製した。

【 0 1 4 8 】

〔架橋性高分子化合物 1 2 の調製〕

アクリル酸 (A A) 5 部、無水マレイン酸 (M A H) 1 5 部、スチレン (S T) 3 0 部、メチルメタクリレート (M M A) 4 0 部を公知の方法に従い重合させ、共重合体を得た。共重合体 9 0 部、水 9 0 0 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (H E M A) 1 0 部を混合し、重合禁止剤として 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシピペリジン - 1 - オキシルを 0 . 1 部添加した。6 0 で 1 2 時間反応を行い、架橋性高分子化合物 1 2 の 1 0 質量%水溶液を得た。

10

【 0 1 4 9 】

架橋性高分子化合物 1 2 の重量平均分子量を H P L C により、酸価を滴定によりそれぞれ測定したところ、重量平均分子量は 3 0 0 0 0、酸価は 1 2 0 であった。

【 0 1 5 0 】

〔架橋性高分子化合物 1 3、1 4 の調製〕

上記架橋性高分子化合物 1 2 の調製において、各モノマー種及び添加量を、表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、架橋性高分子化合物 1 3、1 4 の 1 0 質量%水溶液を調製した。

20

【 0 1 5 1 】

【表 1】

架橋性 高分子化合物 番号	モノマー 1		モノマー 2		モノマー 3		モノマー 4		架橋性側鎖前駆体		物性		備考
	モノマー 種類	量 (%)	モノマー 種類	量 (%)	モノマー 種類	量 (%)	モノマー 種類	量 (%)	化合物	量 (%)	重量平均 分子量	酸価	
1	A A	12	G M M	28	A A M	20	S M A	20	化合物(A)	20	40000	90	本発明
2	A A	12	G M M	28	A A M	20	S M A	20	化合物(A)	20	65000	90	本発明
3	A A	10	G M M	30	S T	20	B A	25	化合物(A)	15	40000	75	本発明
4	A A	6	G M M	30	S T	24	B A	25	化合物(A)	15	40000	45	比較例
5	A A	18	A A M	12	S T	20	B A	40	H B A G E	10	10500	140	本発明
6	M A	22	A A M	10	S T	28	B A	30	H B A G E	10	9000	140	本発明
7	A A	22	M M A	20	S T	20	B A	30	G M A	8	6000	170	本発明
8	I A	25	M M A	30	S T	10	S M A	25	H B A G E	10	120000	210	比較例
9	A A	14	M A H	30	S T	22	B A	24	A B A	10	30000	100	本発明
10	A A	7	M A H	22	S T	40	B A	22	A B A	9	8000	50	本発明
11	A A	13	M A H	22	M S T	30	S M A	27	A B A	8	4500	100	比較例
12	A A	5	M A H	15	S T	30	M M A	40	H E M A	10	30000	120	本発明
13	I A	12	M A H	25	S T	20	B A	33	H E M A	10	20000	240	本発明
14	I A	17	M A H	20	S T	20	B A	33	H E M A	10	20000	260	比較例

【0152】

なお、表 1 に略称で記載の各添加剤の詳細は、以下の通りである。

【0153】

モノマー

10

20

30

40

50

A A : アクリル酸
 M A : メタクリル酸
 I A : イタコン酸
 M A H : 無水マレイン酸
 M M A : メチルメタクリレート
 B A : ブチルアクリレート
 S M A : ステアシルメタクリレート
 G M M : グリセリンモノメタクリレート
 A M M : アクリルアミド
 S T : スチレン
 M S T : -メチルスチレン

10

架橋性側鎖前駆体

化合物 (A) : 特開 2 0 0 4 - 1 8 9 8 4 1 号公報の実施例 1 に記載の化合物

H B A G E : 4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル

G M A : グリシジルメタクリレート

A B A : 4 - アミノブチルアクリレート

H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

《インクセットの調製》

〔インクセット 1 の調製〕

下記の方法に従って、マゼンタインク 1、シアンインク 1 から構成されるインクセット 1 を調製した。

20

【 0 1 5 4 】

(マゼンタインク 1 の調製)

下記の各添加剤を順次混合し、# 3 0 0 0 の金属メッシュフィルターでろ過してマゼンタインク 1 を調製した。なお、C . I . ピグメントレッド 1 2 2 とソルスパース 2 0 0 0 0 については、混合前にビーズミルにより分散を行って、顔料含有率が 1 5 質量% の水分散液を調製してから添加した。

【 0 1 5 5 】

活性エネルギー線反応性化合物 : 架橋性高分子化合物 1 固形分として 1 . 8 部

溶媒 1 : エチレングリコール (E G) 2 0 部

溶媒 2 : 2 - ピロリジノン (P D N) 1 0 部

溶媒 3 : 1 , 2 - ヘキサジオール (H D O) 5 部

界面活性剤 : B Y K 3 4 7 (ビックケミー製) 1 部

塩基性化合物 : アンモニア 架橋性高分子化合物 1 の酸性基と当量

顔料 : C . I . ピグメントレッド 1 2 2 固形分として 3 部

高分子分散剤 : ソルスパース 2 0 0 0 0 1 . 5 部

光重合開始剤 : I r g a c u r e 2 9 5 9 (チバスペシャリティケミカルズ製) 1 部

防黴剤 : P r o x e l G X L (アビシア社製) 0 . 3 部

以上の各添加物にイオン交換水を加え、1 0 0 部に仕上げた。

40

【 0 1 5 6 】

(シアンインク 1 の調製)

上記マゼンタインク 1 の調製において、顔料を C . I . ピグメントレッド 1 2 2 に代えて、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 を用いた以外は同様にして、シアンインク 1 を調製した。

【 0 1 5 7 】

〔インクセット 2 ~ 2 1 の調製〕

上記インクセット 1 の調製において、架橋性高分子化合物、溶媒種、界面活性剤、塩基性化合物の種類及び添加量を、表 2 に記載の条件に変更した以外は同様にして、マゼンタインク 2 ~ 2 1、シアンインク 2 ~ 2 1 を調製し、これらを組み合わせて、インクセット

50

2 ~ 2 1 を調製した。

【 0 1 5 8 】

〔インクセット 2 2 , 2 3 の調製〕

上記インクセット 1 の調製において、インクセット 2 2 では架橋性高分子化合物を新中村化学工業（株）製の A - 2 0 0 に、インクセット 2 3 では架橋性高分子化合物を新中村化学工業（株）製の A - T M P T - 3 E O に変更し、従来公知の UV インクに用いられる活性エネルギー線反応性化合物を使用し、溶媒、活性剤、塩基性化合物の種類及び添加量を、表 2 に記載の条件に変更した以外は同様にして、インクセット 2 2 、 2 3 を調製した。

【 0 1 5 9 】

〔インクセット 2 4 の調製〕

（マゼンタインク 2 4 の調製）

下記の各材料を順次混合し、ビーズミルにより分散を行った後、# 3 0 0 0 の金属メッシュフィルターでろ過してマゼンタインク 1 を調製した。

【 0 1 6 0 】

活性エネルギー線反応性化合物：エチレンオキシド付加 1 , 6 - ヘキサンジオール
固形分として 9 0 部

顔料：C . I . ピグメントレッド 1 2 2
固形分として 3 部

高分子分散剤：アジスパー P B 8 2 1
2 部

光重合開始剤：I r g a c u r e 3 6 7（チバスペシャリティケミカルズ製）
5 部

（シアンインク 2 4 の調製）

上記マゼンタインク 2 4 の調製において、顔料を C . I . ピグメントレッド 1 2 2 に代えて、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 を用いた以外は同様にして、シアンインク 2 4 を調製した。

【 0 1 6 1 】

10

20

【表 2】

インク セット 番号	溶媒 1		溶媒 2		溶媒 3		界面活性剤		活性エネルギー線反応性化合物		塩基性化合物	備考
	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)		
1	EG	20	PDN	10	HD0	5	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 1	1.8	アンモニア	本発明
2	PG	25	PDN	5	TEGBE	8	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 1	1.8	化合物 1	本発明
3	EG	10	PG	20	—	—	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 1	1.8	化合物 2	本発明
4	EG	20	PDN	10	TEGBE	10	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 2	2.0	アンモニア	本発明
5	PG	25	HD0	10	—	—	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 2	1.8	化合物 2	本発明
6	EG	25	TEGBE	10	—	—	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 3	2.0	化合物 3	本発明
7	PG	20	PDN	5	HD0	5	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 4	2.0	化合物 3	比較例
8	PG	20	TEGBE	5	HD0	5	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 5	2.5	化合物 3	本発明
9	EG	20	PDN	5	HD0	10	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 5	2.5	水酸化ナトリウム	比較例
10	PG	15	DEG	5	TEGBE	5	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 6	3.0	化合物 2	本発明
11	PG	20	DMI	5	HD0	5	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 7	3.0	化合物 2	本発明
12	EG	20	HD0	10	—	—	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 8	1.5	化合物 2	比較例
13	PG	15	PDN	10	TEGBE	5	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 9	2.0	化合物 3	本発明
14	EG	15	DMI	10	TEGBE	5	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 10	2.5	化合物 3	本発明
15	EG	20	PDN	5	HD0	10	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 10	3.0	化合物 1	本発明
16	PG	25	PDN	5	TEGBE	5	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 11	3.5	水酸化ナトリウム	比較例
17	PG	10	TEGBE	10	—	—	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 11	2.0	化合物 3	比較例
18	PG	15	PDN	10	HD0	5	BYK347	0.1	架橋性高分子化合物 12	2.0	化合物 2	本発明
19	PG	15	PDN	5	HD0	10	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 13	2.5	化合物 3	本発明
20	EG	20	PDN	10	HD0	5	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 13	3.0	化合物 1	本発明
21	PG	20	HD0	10	—	—	E1010	1.0	架橋性高分子化合物 14	2.2	化合物 2	比較例
22	PG	15	DMI	5	TEGBE	10	BYK347	0.1	A-200	3.0	—	比較例
23	EG	15	PG	10	HD0	5	E1010	1.0	A-TMPT-3E0	3.0	—	比較例
24	—	—	—	—	—	—	—	—	E0付加1, 6-HDOA	90.0	—	比較例

【0162】

なお、表 2 には、各インクセットの構成要素のうち、溶媒、活性エネルギー線反応性化合物及び界面活性剤の種類と添加量、塩基性化合物の種類のみ記載した。

【0163】

なお、表 2 に略称で記載の各溶媒、界面活性剤、活性エネルギー線反応性化合物及び塩基性化合物の詳細は以下の通りである。

【 0 1 6 4 】

溶媒

E G : エチレングリコール

P G : プロピレングリコール

P D N : 2 - ピロリジノン

H D O : 1 , 2 - ヘキサジオール

T E G B E : トリエチレングリコールモノブチルエーテル

D E G : ジエチレングリコール

D M I : 1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン

界面活性剤

E 1 0 1 0 : オルフィン E 1 0 1 0 (アセチレノール系界面活性剤、日信化学工業社製)

B Y K 3 4 7 : ポリシロキサン系界面活性剤、ビックケミー社製

活性エネルギー線反応性化合物

A - 2 0 0 : 新中村化学工業(株)製の A - 2 0 0

A - T M P T - 3 E O : 新中村化学工業(株)製の A - T M P T - 3 E O

E O 付加 1 , 6 - H D O A : エチレンオキシド付加 1 , 6 - ヘキサジオール

塩基性化合物

化合物 1 : メチルジエタノールアミン

化合物 2 : ジメチルエタノールアミン

化合物 3 : メチルエタノールアミン

《画像の形成》

ノズル口径 23 μm 、駆動周波数 12 kHz、ノズル数 256、最小液適量 3 pL、ノズル密度 180 dpi (なお、dpi は 2.54 cm 当たりのドット数を表す) であるピエゾ型ヘッドを搭載し、ピエゾ型ヘッドの両端に 120 W/cm メタルハライドランプ (日本電池社製 M A L 400NL 電源電力 3 kW \cdot hr) を配置し、最大記録密度が 1440 \times 1440 dpi であるオンデマンド型インクジェットプリンタを用意した。メタルハライドランプを照射しながら、インクセット 1 ~ 24 の各インクセットを吐出し、王子製紙(株)社製のアート紙、S A 金藤 N に 10 cm \times 5 cm のマゼンタとシアンのパタ画像を隣接するように記録した。画像記録後、ドライヤーにより 1 分間温風乾燥した。

【 0 1 6 5 】

《出射性の評価》

インクジェットヘッドよりインクセット 1 ~ 24 の各インクを連続吐出した後、一定時間吐出を停止し、再吐出した時の状態を観察し、下記の基準に従って出射性を評価した。

【 0 1 6 6 】

: 5 分間吐出を停止しても正常に射出されており、斜め出射や欠は見られない

: 1 分間以上停止すると、斜め出射や欠が生じている液滴がある

x : 1 分未満の停止時間で、斜め出射や欠が生じている液滴が観測される

《長期放置後の回復性の評価》

前記インクジェットプリンタに各インクセットのインクを装填し、インクジェットのノズル面にはキャップをして 1 ヶ月放置した。その後、再使用の際の吐出の状態を観察し、下記の基準に従って、長期放置後の回復性を評価した。

【 0 1 6 7 】

: ノズルの詰まりは全く見られず、問題なく再使用ができる

: ノズルの詰まりがやや見られ、完全に復帰するまでに時間を要する

x : ノズルの詰まりが回復せず、完全な復帰が困難である

《画像の評価》

上記方法にてインクセット 1 ~ 24 より得られた各画像を、下記の方法に従って、各評

10

20

30

40

50

価を行った。

【0168】

(カラーブリード耐性、ピーディング耐性の評価)

上記作成した画像を目視観察し、下記の基準に従いカラーブリード耐性、ピーディング耐性を評価した。

【0169】

：色の境界部の滲みも、各色ベタ部もまだらが全く生じていない

：色の境界部でやや滲みが生じており、各色ベタ部にもややまだらが生じている

×：色の境界部が完全に滲んでおり、各色ベタ部もひどいまだらが生じている

(画像光沢の評価)

上記作成した各色ベタ画像を目視観察し、下記の基準に従って画像光沢の評価を行った。

【0170】

：各色ベタ画像と非印字部の間に違和感はなく、画像全域にわたって良好な光沢感がある

：各色ベタ画像と非印字部の間にやや違和感があるが、比較的良好な光沢の画像である

×：各色ベタ画像と非印字部の間に大きな違和感があり、光沢感に劣る画像である

(画像作製直後の耐水性評価)

上記作製した画像を、作成直後に水で湿らせた脱脂綿でこすり、耐水性を評価した。

【0171】

：数回擦っても色落ちが全く見られない

：数回擦るとやや色落ちが見られる

×：1回擦っただけで明らかな色落ちが見られる

(画像作成1日後の耐水性評価)

上記作成した画像を、作成から1日置き、学振型摩擦試験器を用いて水で湿らせた白布により画像の摩擦評価を行った。

【0172】

：往復30回擦っても色落ちが全く見られない

：往復15回擦るとやや色落ちが見られる

×：往復5回以内で明らかな色落ちが見られる

以上により得られた結果を、表3に示す。

【0173】

10

20

30

【表 3】

インク セット 番号	出射性	長期放置後 の回復性	カラーブリード耐性 ピーディング耐性	画像 光沢	耐水性		備 考
					作成直後	作成 1 日後	
1	○	○	○	△	○	○	本発明
2	○	○	○	○	△	○	本発明
3	○	○	○	○	○	○	本発明
4	△	○	○	△	○	○	本発明
5	△	○	○	○	○	○	本発明
6	○	△	○	○	○	○	本発明
7	○	×	○	○	○	○	比較例
8	○	○	○	○	○	○	本発明
9	○	○	○	○	×	×	比較例
10	○	○	△	○	○	○	本発明
11	○	○	△	○	○	△	本発明
12	×	○	○	○	○	△	比較例
13	○	○	○	○	○	○	本発明
14	○	△	△	○	○	○	本発明
15	○	△	△	○	△	○	本発明
16	○	○	×	○	×	×	比較例
17	○	○	×	○	○	○	比較例
18	○	○	○	○	○	○	本発明
19	○	○	○	○	○	△	本発明
20	○	○	○	○	△	△	本発明
21	○	○	○	○	○	×	比較例
22	○	△	×	△	×	×	比較例
23	○	△	×	△	×	×	比較例
24	○	○	△	×	△	○	比較例

10

20

30

40

【 0 1 7 4 】

表 3 に記載の結果より明らかなように、本発明で規定する構成からなるインクジェット用インクを用いたインクセットは、比較例に対し、出射性、長期放置後の回復性が良好で、形成した画像のカラーブリード耐性、ピーディング耐性、画像光沢、画像作製直後の耐水性及び画像作成 1 日後の耐水性に優れていることが分かる。