

(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2011-105865

(P2011-105865A)

(43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 A	2H186
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41J 3/04 1O1Y	4J039
	B41J 3/04 1O1Z	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2009-262974 (P2009-262974)  
 (22) 出願日 平成21年11月18日 (2009.11.18)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100085279  
 弁理士 西元 勝一  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 犬島 玲子  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセットおよび画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】色にじみの発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成可能なインクセットを提供する。

【解決手段】顔料、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマー、および、水性媒体を含有する水性インク組成物と、前記水性インク組成物の成分を凝集させる酸性化合物を含有する処理液と、を含んでインクセットを構成する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

顔料、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマー、および、水性媒体を含有する水性インク組成物と、

前記水性インク組成物の成分を凝集させる酸性化合物を含有する処理液と、を含むインクセット。

## 【請求項 2】

前記グラフトポリマーは、アニオン性基をさらに有する請求項 1 に記載のインクセット。

## 【請求項 3】

前記アニオン性基は、カルボキシル基である請求項 2 に記載のインクセット。

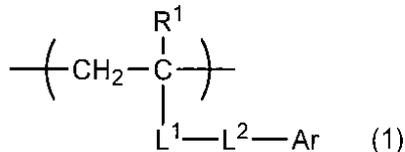
## 【請求項 4】

前記グラフトポリマーの酸価が、5 mg KOH / g 以上 500 mg KOH / g 未満である請求項 2 または請求項 3 に記載のインクセット。

## 【請求項 5】

前記グラフトポリマーの側鎖は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含む請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

## 【化 1】



[式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基を表す。L<sup>1</sup> は、単結合、-COO-、-OCO-、-CONR<sup>2</sup>- (R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す)、または、置換もしくは無置換のフェニレン基を表す。L<sup>2</sup> は、単結合、または下記の連結基群から選ばれる 1 種もしくは 2 種以上を組み合わせる 2 価の連結基を表す。Ar は芳香環を含む基を表す。

## (連結基群)

炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニレン基、炭素数 1 ~ 12 のアルキルエーテル基、-CO-、-NR<sup>3</sup>- (R<sup>3</sup> は水素原子または炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基)、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-]

## 【請求項 6】

前記一般式 (1) における Ar が、ベンゼン、炭素数 8 以上の縮環型芳香環化合物、芳香環が縮環したヘテロ環化合物、または 2 以上のベンゼンが連結した化合物から誘導される基である請求項 5 に記載のインクセット。

## 【請求項 7】

前記顔料は、その表面の少なくとも一部が前記グラフトポリマーにより被覆されている請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

## 【請求項 8】

前記水性インク組成物は、水性 UV 硬化性素材をさらに含む請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の前記インクセットに含まれる処理液を、被記録媒体上に付与する処理液付与工程と、

請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の前記インクセットに含まれる水性インク組成物を、被記録媒体上にインクジェット法により付与するインク付与工程と、

前記水性インク組成物と前記処理液とを接触させて画像を形成する工程と、を含む画像形成方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 10】

加熱定着工程をさらに含む請求項 9 に記載の画像形成方法。

## 【請求項 11】

硬化定着工程をさらに含む請求項 9 または請求項 10 に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクセットおよび画像形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

近年、資源保護、環境保全、作業安定性向上等のニーズの高まりによって塗料ならびにインク（以下、「インキ」ともいう）の水性化が進行しつつある。水性塗料ならびに水性インキに要求される品質は、油性塗料ならびに油性インキと同様、流動性、貯蔵安定性、皮膜の光沢、鮮明性、着色力等である。顔料はその高い結晶性に起因して本質的に堅牢性が高く、耐光性、耐水性は染料に比べて格段に優れている。しかしながら、大部分の顔料は水性ビヒクルに対して油性の場合に比べ顔料分散性等の適性が著しく劣るため通常の方法では満足な品質は得られない。そこで従来より各種の添加剤、例えば水性用顔料分散樹脂や界面活性剤の使用が検討されてきたが上記すべての適性を満足し、既存の高品質を有する油性塗料または油性インキに匹敵するような水性塗料または水性インキは得られていない。

20

またインクジェットインクは、その定着速度と色相互のブリードを考慮し、通常、記録媒体に対する浸透性の高いものが用いられている。そのために、普通紙を用いて画像を形成した場合には、記録媒体内部まで色材が浸透してしまい、記録媒体表面に定着する色材量を充分確保することが出来ず、この結果、発色性のよい記録物を得ることが困難となっている。

## 【0003】

上記に関連して、疎水基と親水基とを含む高分子分散剤を使用したインクジェット用インクと処理液とを含むインクセットが開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。また側鎖に芳香環基を有するグラフト共重合体を分散剤とした着色剤の水性分散物および水性インクが開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2006 - 342201 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 164156 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特許文献 1 または特許文献 2 に記載の分散剤を用いたインクでは、耐擦性と色にじみ（カラーブリード）の点で満足できるものではなかった。

40

本発明は、色にじみの発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成可能なインクセットおよびそれを用いた画像形成方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 顔料、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマー、および、水性媒体を含有する水性インク組成物と、前記水性インク組成物の成分を凝集させる酸性化合物を含有する処理液と、を含むインクセット。

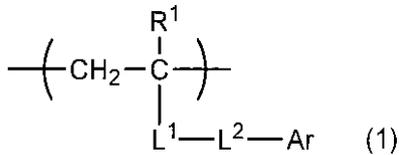
< 2 > 前記グラフトポリマーは、アニオン性基をさらに有する前記 < 1 > に記載のインクセット。

50

- < 3 > 前記アニオン性基は、カルボキシル基である前記< 2 >に記載のインクセット。  
 < 4 > 前記グラフトポリマーの酸価が、5 mg KOH / g 以上 500 mg KOH / g 未満である前記< 2 >または< 3 >に記載のインクセット。  
 < 5 > 前記グラフトポリマーの側鎖は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む前記< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載のインクセット。

【0007】

【化1】



10

【0008】

[一般式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表す。L<sup>1</sup>は、単結合、-COO-、-OCO-、-CONR<sup>2</sup>- (R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す)、または置換もしくは無置換のフェニレン基を表す。L<sup>2</sup>は、単結合、または下記の連結基群から選ばれる1種もしくは2種以上を組み合わせる2個の連結基を表す。Arは芳香環を含む基を表す。

(連結基群)

炭素数1~12のアルキレン基、炭素数2~12のアルケニレン基、炭素数1~12のアルキルエーテル基、-CO-、-NR<sup>3</sup>- (R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数が1~6のアルキル基)、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-]

20

【0009】

< 6 > 前記一般式(1)におけるArが、ベンゼン、炭素数8以上の縮環型芳香環化合物、芳香環が縮環したヘテロ環化合物、または2以上のベンゼンが連結した化合物から誘導される基である前記< 5 >に記載のインクセット。

< 7 > 前記顔料は、その表面の少なくとも一部が前記グラフトポリマーで被覆されている前記< 1 > ~ < 6 >のいずれか1項に記載のインクセット。

< 8 > 前記水性インク組成物は、水性UV硬化性素材をさらに含む前記< 1 > ~ < 7 >のいずれか1項に記載のインクセット。

30

【0010】

< 9 > 前記< 1 > ~ < 8 >のいずれか1項に記載のインクセットに含まれる処理液を、被記録媒体上に付与する処理液付与工程と、前記< 1 > ~ < 8 >のいずれか1項に記載のインクセットに含まれる水性インク組成物を、被記録媒体上にインクジェット法により付与するインク付与工程と、前記水性インク組成物と前記処理液とを接触させて画像を形成する工程と、を含む画像形成方法。

< 10 > 加熱定着工程をさらに含む前記< 9 >に記載の画像形成方法。

< 11 > 硬化定着工程をさらに含む前記< 9 >または< 10 >に記載の画像形成方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、色にじみの発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成可能なインクセットおよびそれを用いた画像形成方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0012】

< インクセット >

本発明のインクセットは、顔料、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマー、および、水性媒体を含有する水性インク組成物の少なくとも1種と、前記水性インク組成物の成分を凝集させる酸性化合物を含有する処理液の少なくとも1種と、を含む。

かかる構成のインク組成物と処理液とを用いて画像を形成することにより、色にじみの発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成することができる。また、前記水性インク組

50

成物は、顔料と、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマーとを含むことで、インクの経時安定性に優れ、インクジェット法によるインクの吐出安定性と吐出回復性に優れる。

【0013】

本発明のインクセットにおいては、顔料、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマーおよび水性媒体を含有する水性インク組成物と、酸性化合物を含有する処理液とに加え、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて、前記インク組成物とは異なるその他の水性インク組成物、酸性化合物を含まないその他の処理液等をさらに含んでもよい。

その他の水性インク組成物としては、例えば、顔料を含有しない水性インク組成物や、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマーを含有しない水性インク組成物等を挙げることができる。

10

【0014】

[水性インク組成物]

本発明の水性インク組成物は、顔料の少なくとも1種と、側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマーの少なくとも1種と、水性媒体とを含有する。本発明におけるグラフトポリマーは、例えば、前記顔料を水性媒体に分散するための分散剤として用いられる。

【0015】

分散剤として用いられるグラフトポリマーが、側鎖（以下、「枝ポリマー」ということがある）に疎水性の芳香環基を有することにより、グラフトポリマーにおける疎水性部位が側鎖部分に偏って存在することになる。これにより、例えば、側鎖部分に偏って存在する芳香環基がより効率的に顔料の表面に吸着すると考えることができる。さらにグラフトポリマーの主鎖（以下、「幹ポリマー」ということがある）が含むことがあるイオン性官能基を含む部分構造に由来する静電反発と側鎖間の立体反発との相乗的な作用により、主鎖部分が、水性媒体中により広がった状態となりやすいと考えることができる。このようなグラフトポリマーの性質により、顔料の分散性と経時安定性が向上すると考えることができる。

20

さらにかかる構成のグラフトポリマー（分散剤）で分散された顔料が、例えば、酸性化合物と接触すると、水性媒体中に分散している顔料粒子間の静電反発および立体反発が急激に減少し、顔料分散物が凝集する。特にグラフトポリマー中に芳香環基に由来する疎水性部位が偏って存在しているため、顔料粒子の親水性が急激に低下し、その結果、画像の色にじみ（カラーブリード）が抑制された画像を形成できると考えることができる。

30

【0016】

（顔料）

前記顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機顔料、無機顔料のいずれであってもよい。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、などが挙げられる。染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

40

【0017】

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、前記カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0018】

50

本発明に用いることができる顔料として具体的には、例えば、特開2007-100071号公報の段落番号[0142]～[0145]に記載の顔料などが挙げられる。

上記の顔料は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0019】

前記顔料のインク組成物における含有量は、インク着色性、保存安定性等の観点から、インク組成物の全固形分質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.2～15質量%がより好ましく、0.5～10質量%が特に好ましい。

前記顔料は、単独で用いても複数併用してもよい。

【0020】

(グラフトポリマー)

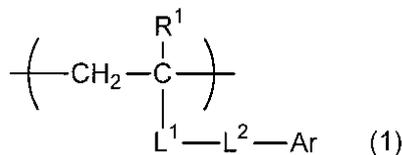
本発明におけるグラフトポリマー(以下、「分散剤」ということがある)は、側鎖に芳香環基の少なくとも1種を有する。前記芳香環基としては、特に制限はなく、芳香族化合物から誘導される1価の基であればよい。また側鎖に含まれる芳香環基は1種であっても2種以上であってもよい。

また側鎖が芳香環基を含む態様についても特に制限はないが、分散性と経時安定性の観点から、芳香環基を有する繰り返し単位の少なくとも1種を含んで側鎖が構成されていることが好ましく、側鎖を構成する高分子鎖に連結基を介して芳香環基が結合する繰り返し単位の少なくとも1種を含んで側鎖が構成されていることがより好ましい。芳香環基が、側鎖を構成する高分子鎖に連結基を介して結合していることにより、顔料への吸着性がより向上するため、分散性と経時安定性がより向上する。

さらに本発明においては、下記一般式(1)で表される繰り返し単位の少なくとも1種を含んで側鎖が構成されていることが好ましい。

【0021】

【化2】



【0022】

一般式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表す。L<sup>1</sup>は、単結合、-COO-、-OCO-、-CONR<sup>2</sup>- (R<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す)、または置換もしくは無置換のフェニレン基を表す。L<sup>2</sup>は、単結合、または下記の連結基群から選ばれる1種もしくは2種以上を組み合わせる2価の連結基を表す。Arは芳香環を含む基を表す。

(連結基群)

炭素数1～12のアルキレン基、炭素数2～12のアルケニレン基、炭素数1～12のアルキルエーテル基、-CO-、-NR<sup>3</sup>- (R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数が1～6のアルキル基)、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-。

【0023】

前記アルキレン基は、炭素数1～12であるが、炭素数1～6であることが好ましい。また前記アルケニレン基は、炭素数2～12であるが、炭素数2～4であることが好ましい。また前記アルキルエーテル基は、炭素数1～12であるが、炭素数2～6であることが好ましい。ここで前記アルキレン基、アルケニレン基、及びアルキルエーテル基は、可能であれば、それぞれ独立に、置換基(例えば、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～6のアルコキシ基等)によって置換されていてもよい。

【0024】

本発明において前記L<sup>2</sup>は、分散安定性の観点から、単結合、または、炭素数1～6の

10

20

30

40

50

アルキレン基、炭素数 2 ~ 12 のアルキルエーテル基、 $-CO-$ 、 $-NR^3-$  ( $R^3$  は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基)、および  $-O-$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる 2 価の連結基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 6 のアルキルエーテル基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、および  $-O-$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる 2 価の連結基であることがより好ましい。

#### 【0025】

一般式 (1) における Ar は芳香環を含む基であるが、ベンゼン、炭素数 8 以上の縮環型芳香環化合物、芳香環が縮環したヘテロ環化合物、または 2 以上のベンゼンが連結した化合物から誘導される 1 価の基であることが好ましい。

前記炭素数 8 以上の縮環型芳香環化合物とは、少なくとも 2 個以上のベンゼン環が縮環した芳香環、及び / 又は、少なくとも 1 種の芳香環と該芳香環に縮環した脂環式炭化水素から構成される、炭素数 8 以上の芳香族化合物である。具体的な例としては、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、アセナフテンなどが挙げられる。

10

#### 【0026】

前記芳香環が縮環したヘテロ環化合物とは、ヘテロ原子を含まない芳香族化合物 (好ましくはベンゼン環) と、ヘテロ原子を有する環状化合物とが少なくとも縮環した化合物である。ここで、ヘテロ原子を有する環状化合物は 5 員環または 6 員環であることが好ましい。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子が好ましい。ヘテロ原子を有する環状化合物は複数のヘテロ原子を有していても良く、この場合、ヘテロ原子は互いに同じでも異なってもよい。芳香環が縮環したヘテロ環化合物の具体例としては、

20

#### 【0027】

前記 2 以上のベンゼンが連結した化合物とは、2 以上のベンゼンが、単結合、2 価の連結基、または 3 価の連結基で、互いに結合されて形成される化合物をいう。2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  およびそれらの組合せからなる群より選ばれる 2 価の連結基であることが好ましい。また 3 価の連結基としてはメチン基が挙げられる。

ここで、それぞれのベンゼンは互いに複数の連結基で結合されていても良く、複数の連結基は同じであっても異なっても良い。ベンゼンの数としては、2 ~ 6 個が好ましく、2 ~ 3 個がより好ましい。2 以上のベンゼンが連結した化合物の具体例としては、

30

#### 【0028】

一般式 (1) における Ar としては、顔料の分散性と経時安定性の観点から、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、トリフェニルメタン、フタルイミド、ナフタルイミド、アクリドン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニルメタン、又はカルバゾールから誘導される 1 価の基が好ましく、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フタルイミド、ナフタルイミド、またはアクリドンから誘導される 1 価の基がより好ましい。

尚ここで、例えば、ナフタレンから誘導される 1 価の基とは、ナフタレンから水素原子が 1 つ取り除かれて形成される 1 価の基を意味し、水素原子が取り除かれる位置は特に限定されない。

40

#### 【0029】

前記 Ar で表される芳香環を含む基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、ハロゲン基、シアノ基等の 1 価の置換基、オキシ基等の 2 価の置換基を挙げることができる。また好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルカルボニル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルカルボニルオキシ基、クロロ基、シアノ基、オキシ基等を挙げることができる。

50

これらの置換基のうち、2価の置換基を有するArの具体例としては、アントラキノン、ナフトキノンを挙げることができる。

さらにこれらの置換基は、他の置換基によって、置換されていても良く、この場合の好ましい置換基も上記と同義である。また、置換基を2つ以上有する場合は、それぞれの置換基は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0030】

本発明において一般式(1)で表される繰返し単位は、分散安定性の観点から、L<sup>1</sup>が、-COO-または置換もしくは無置換のフェニル基であって、L<sup>2</sup>が炭素数1~6のアルキレン基、炭素数2~12のアルキルエーテル基、-CO-、-NR<sup>3</sup>- (R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数が1~6のアルキル基)、および-O-からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる2価の連結基であって、Arが、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、トリフェニルメタン、フタルイミド、ナフタルイミド、アクリドン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、ジフェニルメタン、アントラキノン、又はカルバゾールから誘導される1価の基であることが好ましい。また、L<sup>1</sup>が、-COO-または置換もしくは無置換のフェニル基であって、L<sup>2</sup>が炭素数1~4のアルキレン基、炭素数2~6のアルキルエーテル基、-CO-、-NH-、および-O-からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる2価の連結基であって、Arがベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、フタルイミド、ナフタルイミド、アントラキノン、またはアクリドンから誘導される1価の基であることがより好ましい。

10

20

【0031】

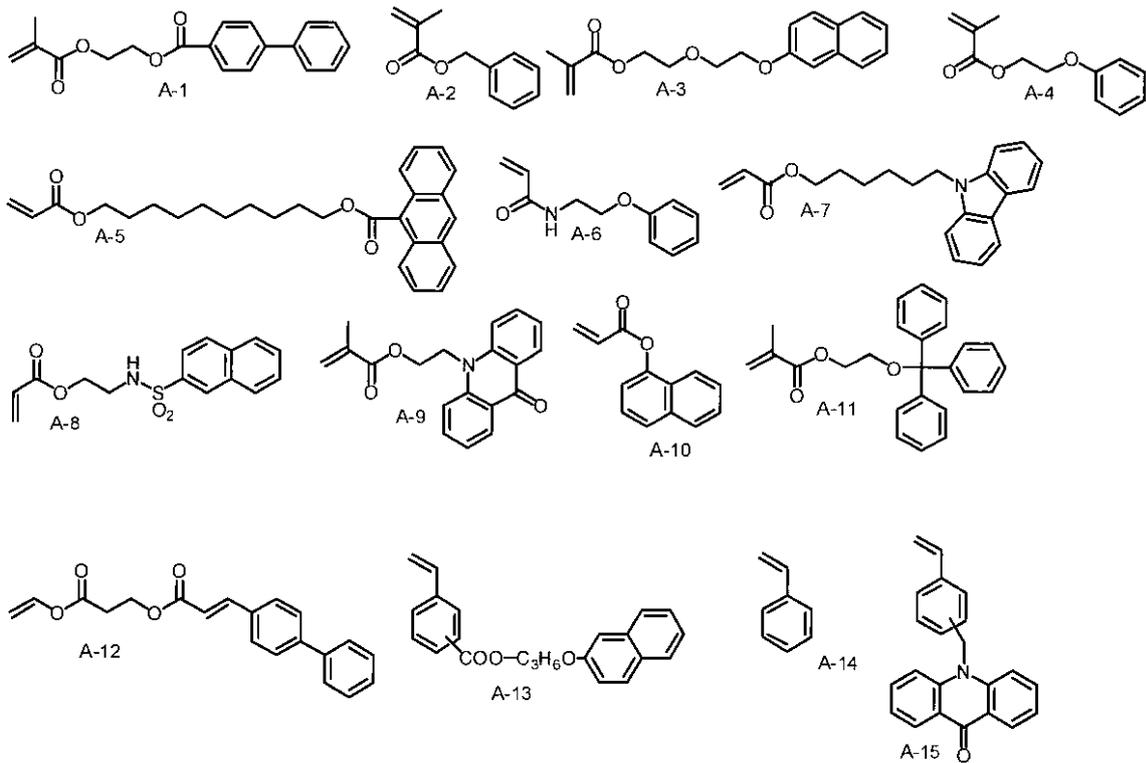
本発明において前記芳香環基を含む側鎖(枝ポリマー)は、芳香環基を有するモノマーに由来する繰返し単位を含むものであっても、側鎖(枝ポリマー)の形成後に芳香環基を導入して形成されたものであってもよい。本発明においては、製造効率と安定性の観点から、芳香環基を有するモノマーに由来する繰返し単位を含むものであることが好ましい。

以下に、芳香環基を有するモノマーに由来する繰返し単位の一例である前記一般式(1)で表される繰返し単位を構成しうるモノマーの具体例を挙げるが本発明はこれらに制限されるものではない。

【0032】

30

## 【化3】

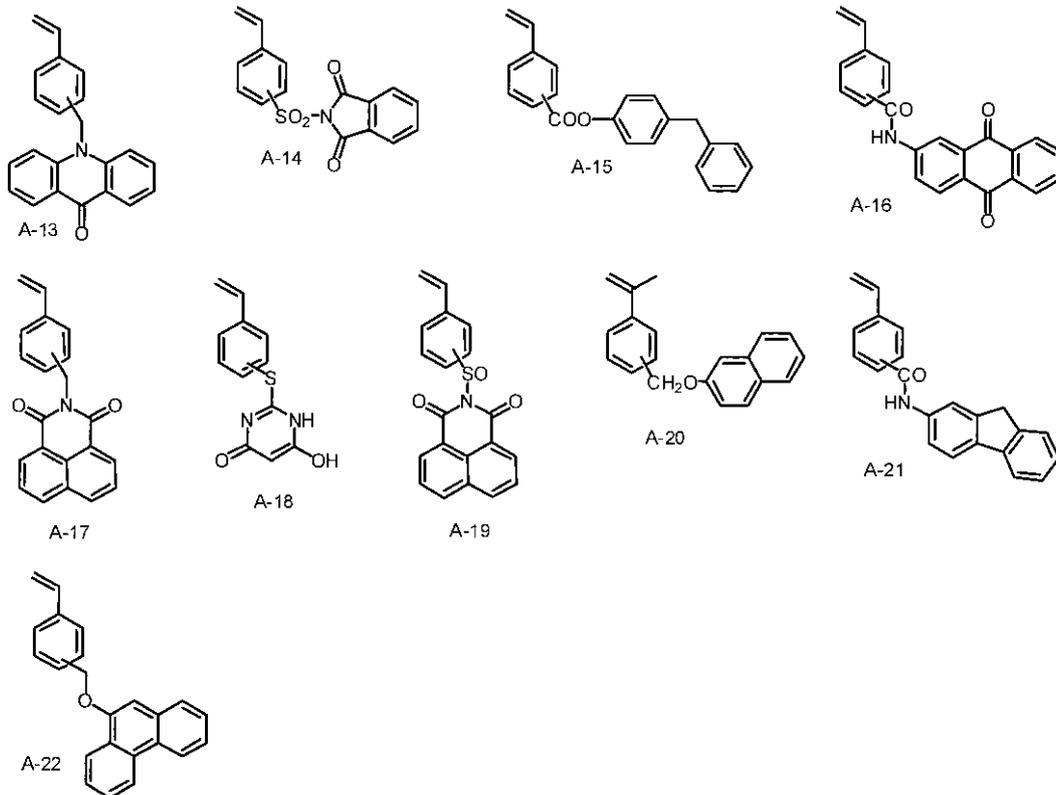


10

20

## 【0033】

## 【化4】



30

40

## 【0034】

前記グラフトポリマーの側鎖における芳香環基を有する構成単位（好ましくは、一般式（1）で表される繰り返し単位）の含有率としては、顔料分散性、経時安定性、吐出の観点から、グラフトポリマーの側鎖部分の全質量に対して5質量%以上であることが好まし

50

く、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることがさらに好ましい。

【0035】

前記グラフトポリマーの側鎖は、芳香環基を有する繰り返し単位に加えて、芳香環基を有しない繰り返し単位の少なくとも1種をさらに含むことができる。前記芳香環を有しない繰り返し単位としては、親水性の繰り返し単位であっても、疎水性の繰り返し単位であってもよい。

【0036】

前記親水性の繰り返し単位としては、アニオン性基を有する繰り返し単位、カチオン性基を有する繰り返し単位、ノニオン性基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

10

また芳香環基を有しない疎水性の繰り返し単位としては、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類およびビニルエステル類に由来する繰り返し単位を挙げることができる。

これら芳香環基を有しない繰り返し単位を形成しうるモノマーとしては、例えば「ポリマーハンドブック第4版 John Wiley & Sons」等に記載のモノマーを挙げることができ、これらはそれぞれ1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0037】

以下にグラフトポリマー(分散剤)中における芳香環を有する側鎖(枝ポリマー)の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

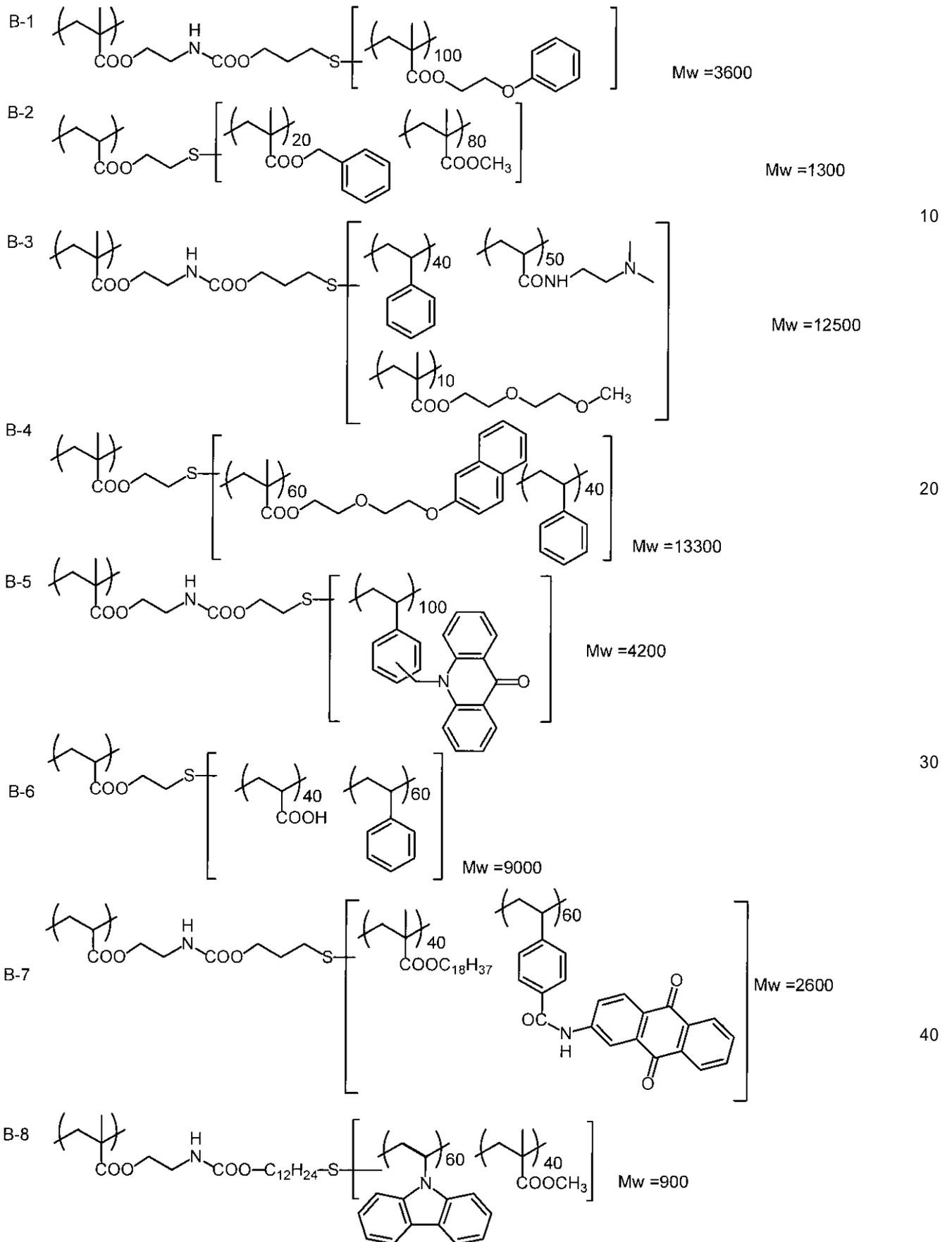
20

尚、下記具体例において、大括弧に囲まれた各繰り返し単位は、それらが側鎖を構成する繰り返し単位であることを意味する。また各繰り返し単位における添え字は、側鎖が有するその繰り返し単位の含有率を質量基準で表したものである。

また、各具体例には重量平均分子量(Mw)の例を示した。

【0038】

## 【化5】



## 【0039】

本発明における芳香環基を有する側鎖は、グラフトポリマー中に1種単独でも、2種以

上含まれていてもよい。

また前記芳香環を有する側鎖部分の重量平均分子量としては、分散性と凝集性の観点から、800～30000であることが好ましく、800～20000であることがより好ましく、800～15000の範囲が特に好ましい。さらにグラフトポリマーの全質量に対する前記芳香環を有する側鎖の含有率としては、分散性と凝集性の観点から、1～40質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。

#### 【0040】

本発明におけるグラフトポリマーは、前記側鎖に芳香環基を有することを特徴とするが、分散性と経時安定性の観点から、親水性基を有する繰り返し単位の少なくとも1種を含むことが好ましく、主鎖（幹ポリマー）に親水性基を有する繰り返し単位の少なくとも1種を含むことがより好ましい。

10

前記親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、およびノニオン性基等を挙げることができる。

本発明においては、アニオン性基を有する繰り返し単位の少なくとも1種を含むことが好ましく、主鎖（幹ポリマー）にアニオン性基を有する繰り返し単位の少なくとも1種を含むことがより好ましい。

#### 【0041】

前記アニオン性基としては、水性媒体中でアニオンに解離可能な官能基であれば特に制限はない。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、及びリン酸基からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。中でも、分散安定性と凝集性の観点から、カルボキシル基であることが好ましい。

20

#### 【0042】

前記アニオン性基を含む繰り返し単位は、アニオン性基を有するモノマーに由来する親水性の繰り返し単位であっても、主鎖（幹ポリマー）の形成後にアニオン性基を導入して形成されたものであってもよい。本発明においては、製造効率と安定性の観点から、アニオン性基を有するモノマーに由来する親水性の繰り返し単位であることが好ましい。

前記アニオン性基を有するモノマーとしては、通常用いられるモノマーを特に制限なく用いることができる。

#### 【0043】

前記アニオン性基を有するモノマーとして具体的には、前記カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、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等が挙げられる。

30

またスルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス-（3-スルホプロピル）-イタコネート等が挙げられる。

またリン酸基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイ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等が挙げられる。

40

#### 【0044】

本発明におけるアニオン性基を有するモノマーは、上記の中でも、水性顔料分散物を得た際の、顔料の分散性及び安定性の観点から、カルボキシル基を有するモノマーであることが好ましく、メタクリル酸およびアクリル酸の少なくとも一方であることがより好ましい。

前記アニオン性基を有するモノマーは1種単独でも、2種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0045】

前記アニオン性基を有する繰り返し単位の含有量としては、グラフトポリマーの全質量中、例えば90質量%以下とすることができ、1～60質量%であることが好ましく、

50

1～40質量%であることより好ましい。アニオン性基を有する繰り返し単位の含有量を1質量%以上とすることで水分散液中での荷電反発性が向上し、顔料微細化および分散安定性が向上する。一方、60質量%以下とすることで、分散剤の水溶性が高くなりすぎることを抑制し、顔料表面への分散剤の吸着性が向上し、分散安定性が向上する。

#### 【0046】

また、前記グラフトポリマーがアニオン性基を有する場合、その酸価としては、5mg KOH/g以上500mg KOH/g未満であることが好ましく、10mg KOH/g以上450mg KOH/g未満であることがより好ましく、15mg KOH/g以上400mg KOH/g未満であることが特に好ましい。なお、ここでいう酸価とは、前記グラフトポリマーの1gを完全に中和するのに要するKOHの質量(mg)で定義され、JIS規格(JISK0070:1992)記載の方法で測定することができ、本発明においてはこれを採用する。

10

グラフトポリマーの酸価を、5mg KOH/g以上とすることで、解離したアニオン性基(好ましくは、カルボキシル基)による分散物の荷電反発が十分に得られ、結果として分散性が向上する傾向となる。また、500mg KOH/g未満とすることで、グラフトポリマーの親水性が高くなり過ぎることを抑制し、顔料への吸着性が向上する傾向となる。

#### 【0047】

前記ノニオン性基としては、水酸基、(窒素原子が無置換の)アミド基及び、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド重合体が挙げられる。

20

前記ノニオン性基は、ノニオン性基を有する親水性の繰り返し単位として主鎖に含まれることが好ましい。前記ノニオン性親水性基を有する親水性の繰り返し単位を形成するモノマーとしては特に制限はないが、入手性、取り扱い性、汎用性の観点からビニルモノマー類が好ましい。

#### 【0048】

これらノニオン性基を有するモノマーの例として、ノニオン性の親水性官能基を有する(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエステル類が挙げられる。なかでも、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アルキレンオキシド重合体を含む(メタ)アクリレートが特に好ましい。

30

また前記アルキレンオキシド重合体のアルキレン基としては、親水性の観点から炭素数1～6が好ましく、炭素数2～6がより好ましく、炭素数2～4が特に好ましい。またアルキレンオキシド重合体の重合度としては、1～120が好ましく、1～60がより好ましく、1～30が特に好ましい。

また前記グラフトポリマー中における、ノニオン性基を有する親水性の繰り返し単位の含有率としては、分散性と経時安定性の観点から、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0049】

またカチオン性基としては、アミノ基、アンモニウム基等を挙げることができ、カチオン性基を有する親水性の繰り返し単位として主鎖に含まれることが好ましい。前記カチオン性基を有する親水性の繰り返し単位を形成するモノマーとしては特に制限はないが、入手性、取り扱い性、汎用性の観点からビニルモノマー類が好ましい。

40

カチオン性基を有するモノマーの具体例としては、「ポリマーハンドブック第4版」John Wiley & Sons等に記載のモノマーを挙げることができ、これらはそれぞれ1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

また前記グラフトポリマー中における、カチオン性基を有する親水性の繰り返し単位の含有率としては、分散性と経時安定性の観点から、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0050】

また前記グラフトポリマーにおける主鎖は、親水性基を有する繰り返し単位に加えて、

50

疎水性の繰り返し単位の少なくとも1種を含んでいてもよい。疎水性の繰り返し単位を形成するモノマー類としては、前記側鎖を形成しうる官能基と疎水性の官能基とを有していれば特に制限はなく、公知のモノマー類を特に制限なく用いることができる。

前記疎水性の繰り返し単位を形成しうるモノマーとしては、入手性、取り扱い性、汎用性の観点から、ビニルモノマー類（（メタ）アクレート類、（メタ）アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエステル類等）が好ましい。

これらの具体例としては、「ポリマーハンドブック第4版 John Wiley & Sons」等に記載のモノマーを挙げることができ、これらはそれぞれ1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

また前記グラフトポリマー中における主鎖を構成する疎水性の繰り返し単位の含有率としては、分散性と経時安定性の観点から、95質量%以下であることが好ましく90質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0051】

本発明におけるグラフトポリマーは、公知の方法を用いて合成することができるが、グラフトポリマーの構造制御と合成のしやすさから、アニオン性基およびアニオン性基に変換可能な官能基の少なくとも1種と末端にエチレン性不飽和結合とを有するマクロモノマーを用いて、主鎖形成用のモノマーとともに共重合させる、いわゆるマクロモノマー法で合成することが好ましい。マクロモノマーの合成方法、あるいはマクロモノマー法によるグラフトポリマーの合成方法は、たとえば、「高分子」第31巻第988頁（1982年）に開示されている。

#### 【0052】

前記マクロモノマー法に用いられるマクロモノマーは、末端にエチレン性不飽和結合を有し、芳香環基を有する繰り返し単位を含むものであれば特に制限はなく、芳香環基を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位をさらに含んでいてもよい。

#### 【0053】

また前記マクロモノマーは、各繰り返し単位が不規則的に導入されたランダム共重合体であっても、規則的に導入されたブロック共重合体であっても良く、ブロック共重合体である場合の各繰り返し単位の導入順序には制限はなく、同一の構成成分を2度以上用いてもよい。中でも、ランダム共重合体であることが汎用性、製造性の点で好ましい。

#### 【0054】

また前記マクロモノマーの重量平均分子量は、800～30000であることが好ましく、800～20000であることがより好ましく、800～15000の範囲が特に好ましい。本発明における分散剤に含まれるマクロモノマーの割合は、グラフトポリマーの全質量に対して1～40質量%の範囲が好ましく、1～30質量%の範囲がより好ましい。

以下に、本発明におけるマクロモノマーの具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。尚、下記具体例中の繰り返し単位の添え字は、マクロモノマー中における各繰り返し単位の含有率を質量基準で表したものである。

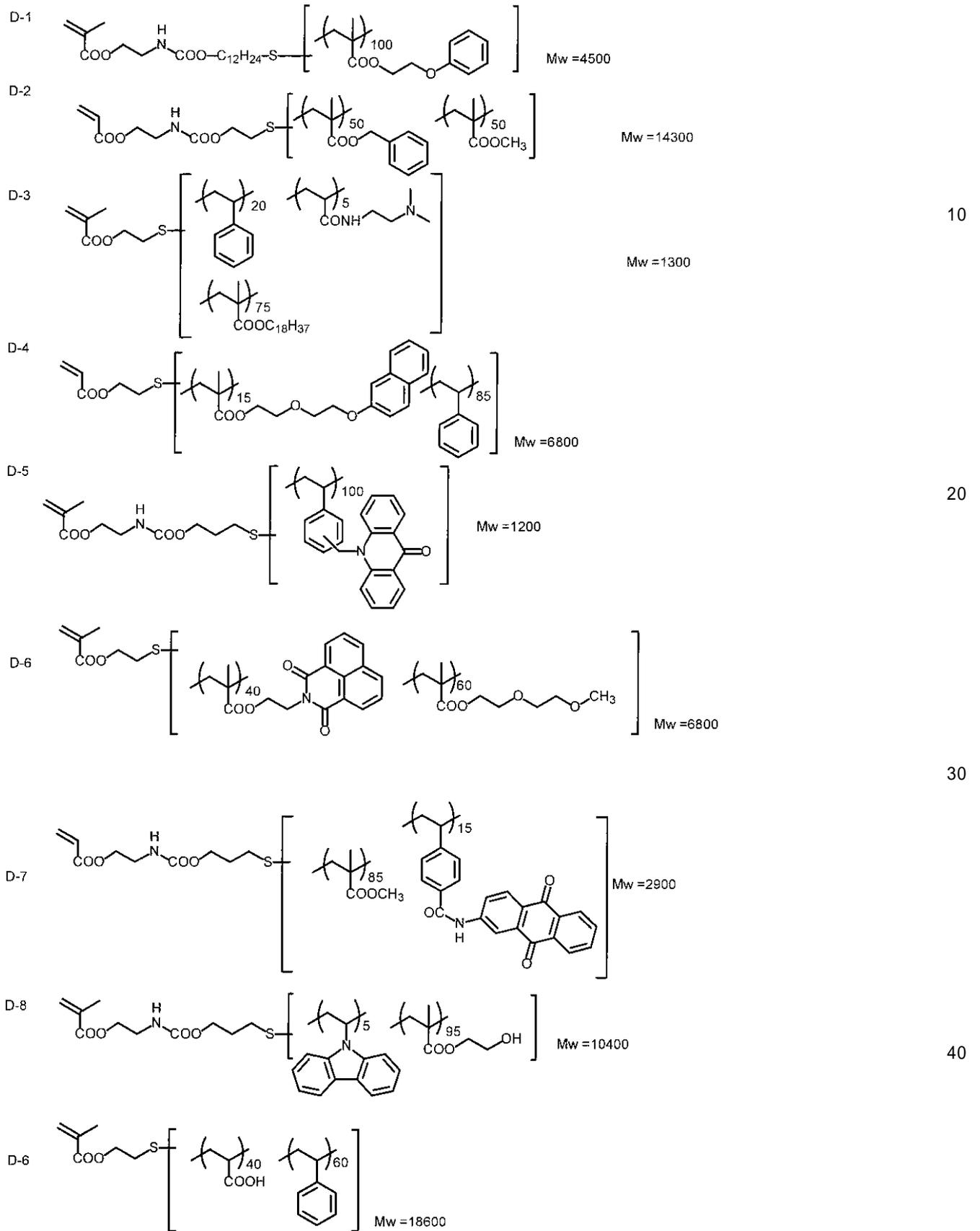
#### 【0055】

10

20

30

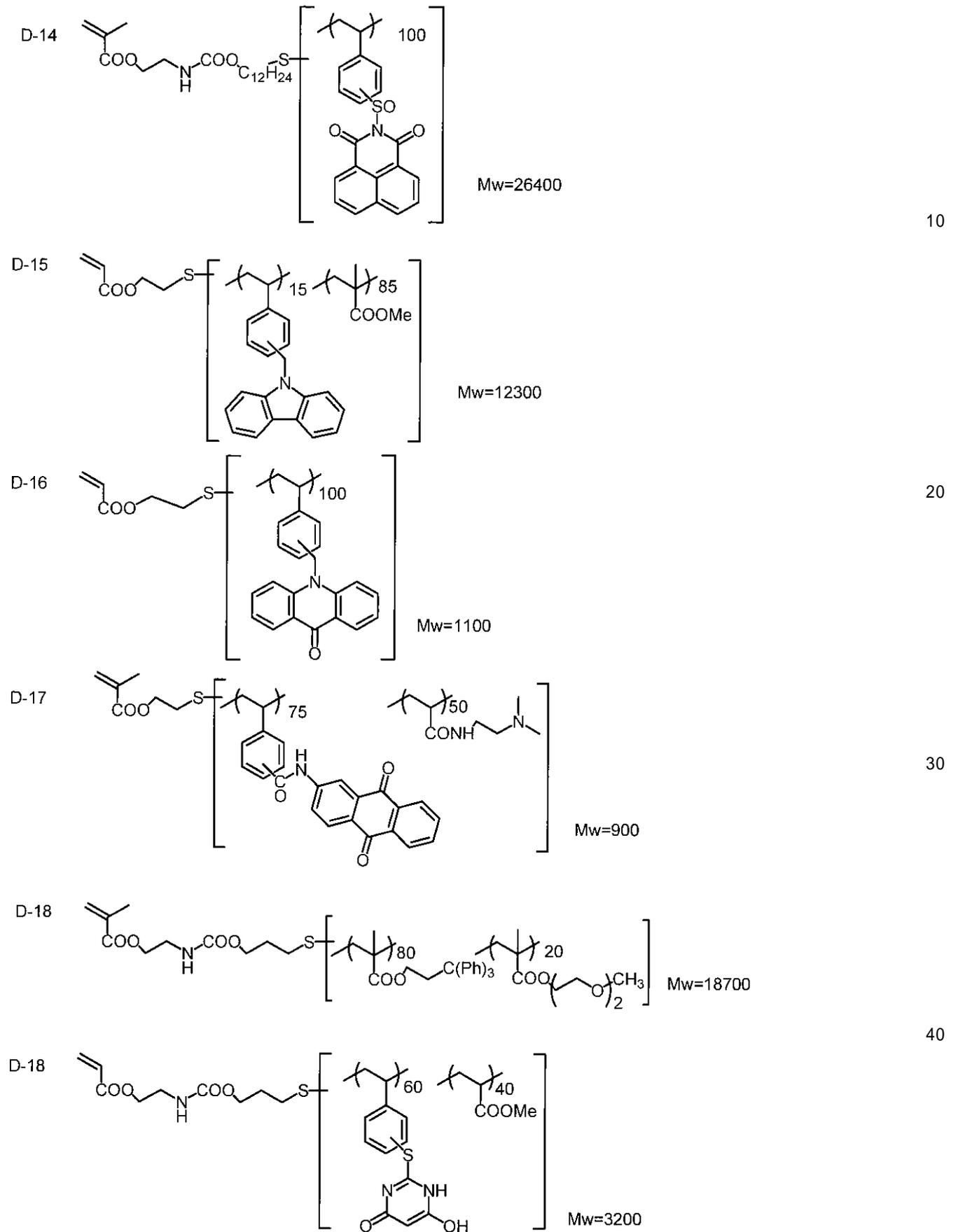
## 【化6】



【0056】



## 【化 8】



## 【 0 0 5 8 】

本発明に用いられるグラフトポリマーは、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合 50

、懸濁重合、塊状重合、乳化重合により合成することができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行うことができる。

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

重合温度は生成するグラフトポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があり、通常、0～100程度であるが、50～100の範囲で重合を行うことが好ましい。

反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1～100kg/cm<sup>2</sup>、特に、1～30kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。反応時間は、5～30時間程度である。得られたポリマーは再沈澱などの精製を行っても良い。

#### 【0059】

さらに、本発明で用いるグラフトポリマー（分散剤）の分子量範囲は、重量平均分子量（Mw）で、好ましくは1000～100万であり、より好ましくは2000～50万であり、さらに好ましくは3000～15万である。

前記分子量を上記範囲とすることにより、分散剤としての立体反発効果が良好な傾向となり、また立体効果により顔料への吸着時間が短くなる傾向の観点から好ましい。

また、本発明で用いるグラフトポリマーの分子量分布（重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn）で表される）は、1～6であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。

前記分子量分布を上記範囲とすることにより、顔料の分散時間の短縮、及び分散物の経時安定性の観点から好ましい。ここで数平均分子量及び、重量平均分子量は、TSKg e l 1 G M H x L、TSKg e l 1 G 4 0 0 0 H x L、TSKg e l 1 G 2 0 0 0 H x L（何れも東ソー（株）製の商品名）のカラムを使用したGPC分析装置により、溶媒THF、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用い換算して表した分子量である。

以下に、グラフトポリマー（分散剤）の具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。また、以下の具体例における側鎖（枝ポリマー）を形成する繰り返し単位は、例えば、前記マクロモノマーD-7～D-18を用いて形成される。

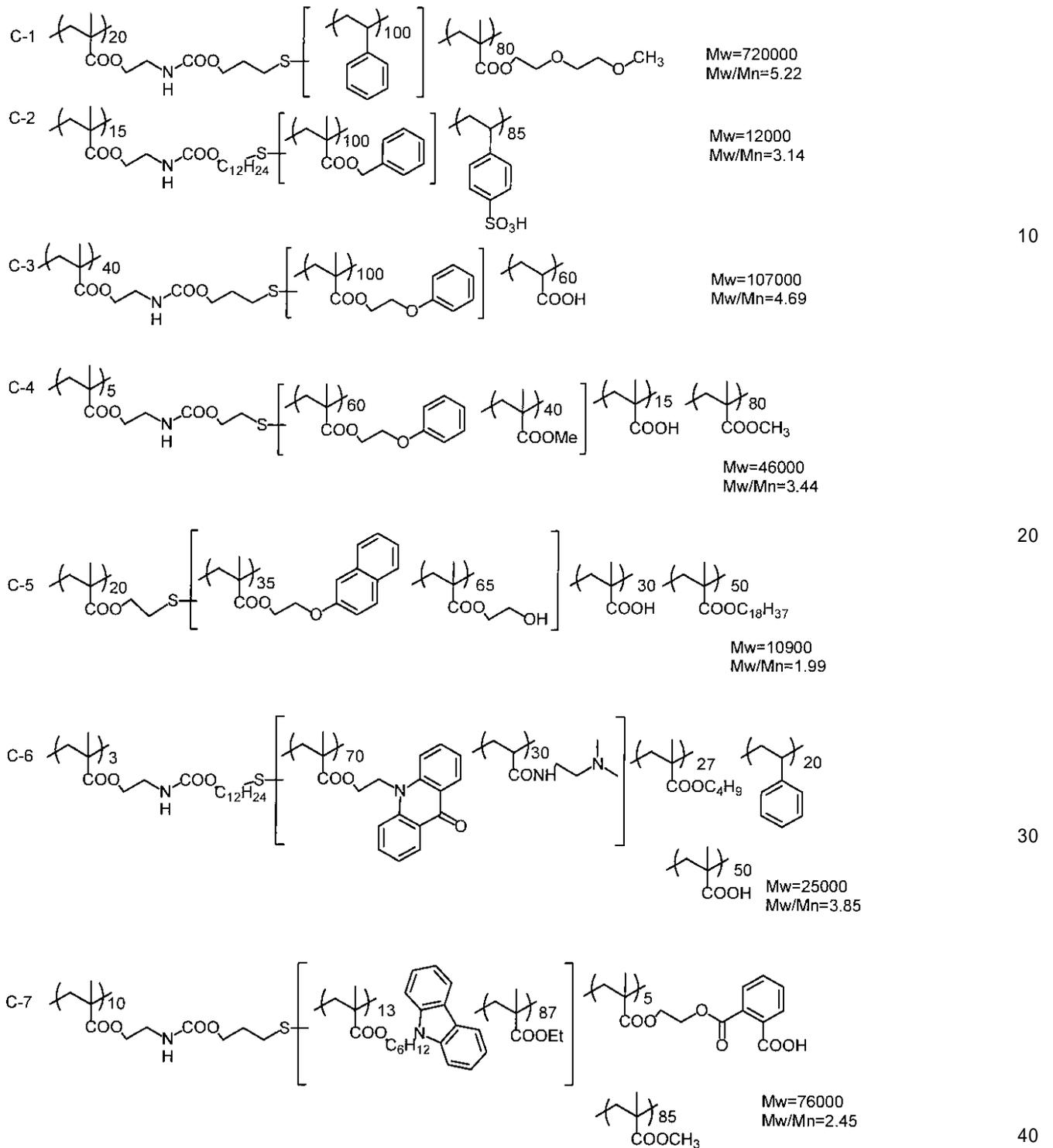
#### 【0060】

10

20

30

## 【化9】



10

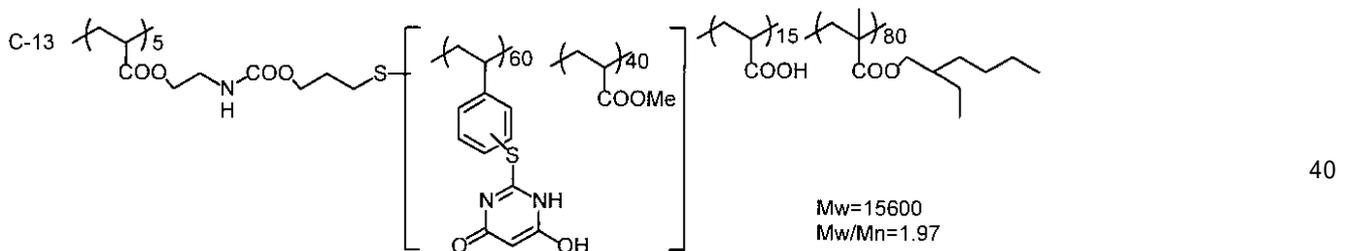
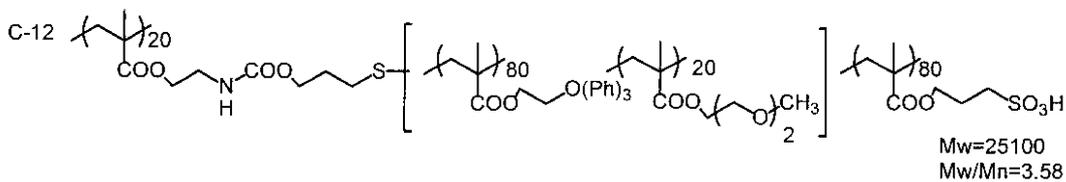
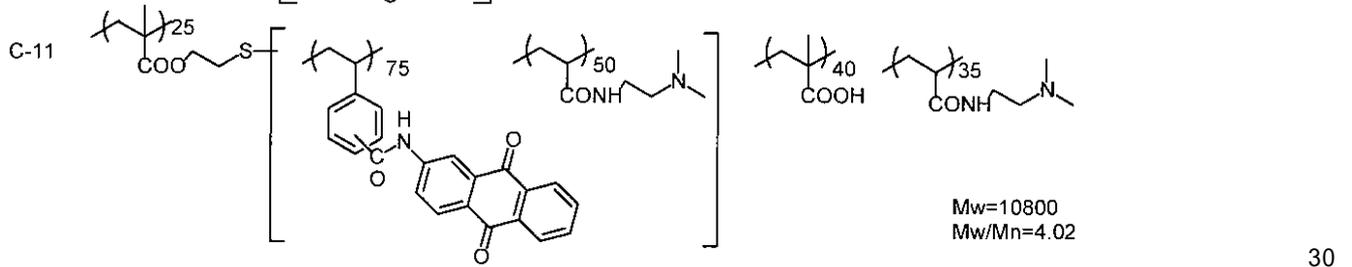
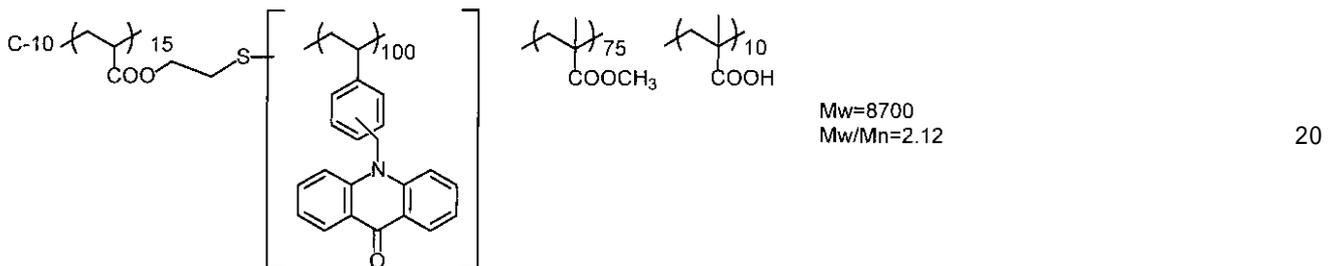
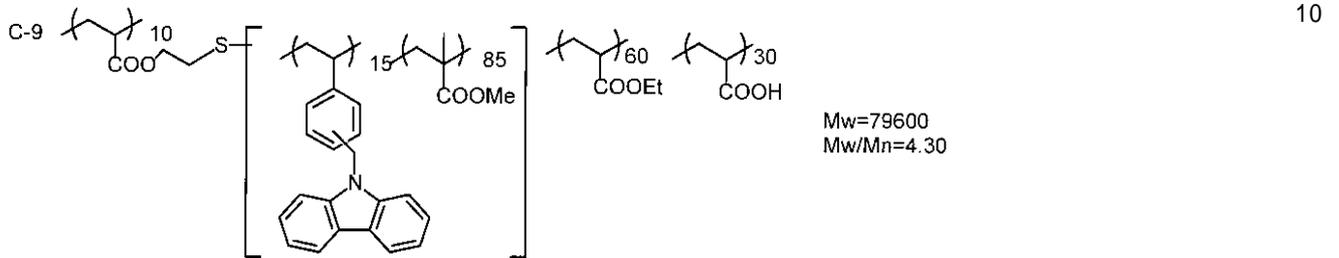
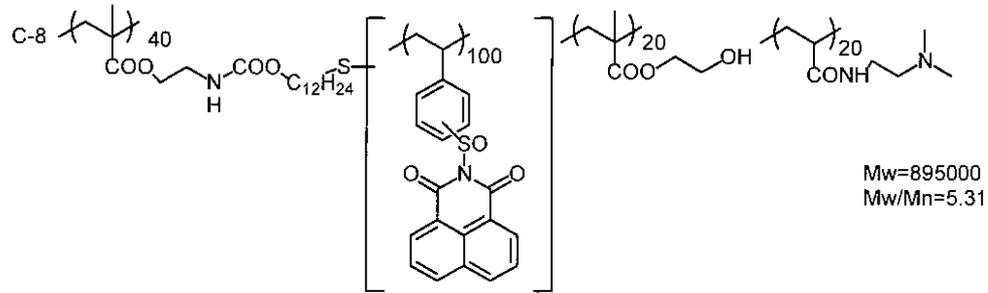
20

30

40

【0061】

## 【化 1 0】



## 【 0 0 6 2】

本発明におけるグラフトポリマーは、分散安定性、吐出性、凝集性の観点から、側鎖に一般式(1)で表される芳香環基を有する繰り返し単位を含み、主鎖にアニオン性基を含む繰り返し単位を含み、前記芳香環基を有する繰り返し単位の含有率がグラフトポリマーの全質量に対して1~40質量%であることが好ましく、重量平均分子量が800~200000であって一般式(1)で表される芳香環基を有する繰り返し単位を含む側鎖を1~40質量%と、アニオン性基を有する繰り返し単位を1~60質量%含むことがより好ま

しく、重量平均分子量が800～15000であって一般式(1)で表される芳香環基を有する繰り返し単位を含む側鎖を1～30質量%と、カルボキシル基を有する繰り返し単位を1～40質量%含むことがさらに好ましい。

【0063】

本発明のインク組成物における前記グラフトポリマーの含有量については特に制限はないが、前記顔料と前記グラフトポリマーとの含有比(顔料:グラフトポリマー、質量基準)として、1:0.06～1:3の範囲が好ましく、1:0.125～1:2の範囲がより好ましく、更に好ましくは1:0.125～1:1.5である。

【0064】

本発明における水性インク組成物は、前記側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマーと顔料とを含むが、前記顔料は、前記側鎖に芳香環基を有するグラフトポリマーで分散された顔料分散物であることが好ましく、前記顔料表面の少なくとも一部が前記グラフトポリマーで被覆された顔料分散物であることがより好ましい。

本発明に水性インク組成物に含まれる顔料分散物は、例えば、以下のようにして調製することができる。

顔料分散物は、顔料、分散剤(グラフトポリマー)、前記分散剤を溶解または分散する有機溶剤、及び、塩基性物質を含み水が主成分である溶液を混合した後(混合・水和工程)、有機溶剤の少なくとも一部を除く(溶媒除去工程)ことで調製されることが好ましい。かかる顔料分散物の調製方法によれば、前記顔料が微細に分散され、保存安定性に優れた顔料分散物を製造することができる。

【0065】

前記有機溶剤は、本発明における分散剤を溶解または分散できることが必要だが、これに加えて水に対してある程度の親和性を有することが好ましい。具体的には、20において、水に対する溶解度が10質量%以上50質量%以下であるものが好ましい。

【0066】

本発明における顔料分散物は、更に詳細には下記に示す工程(1)、(2)より成る製造方法で製造することができるが、これに限定されるものではない。

【0067】

工程(1):顔料、分散剤、及び前記分散剤を溶解・分散する有機溶剤、塩基性物質、ならびに水を含む混合物を、分散処理する工程。

工程(2):前記有機溶剤の少なくとも一部を除去する工程。

前記工程(1)では、まず、前記分散剤を有機溶剤に溶解、または分散させ、これらの混合物を得る(混合工程)。次に顔料、塩基性物質を含み水が主成分である分散液、水、及び必要に応じて界面活性剤等を、前記混合物に加えて混合、分散処理し、水中油型の顔料分散物を得る。

前記塩基性物質は分散剤のアニオン性基の中和に用いられるが、その中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる水系顔料分散物の液性が中性、例えば、pHが4.5～10であることが好ましい。前記分散剤の望まれる中和度により、pHを決めることもできる。

【0068】

本発明に用いられる有機溶剤の好ましい例としては、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤が挙げられる。これらのうちアルコール系溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶剤としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの有機溶剤の中でも、イソプロパノール、アセトン及びメチルエチルケトンが好ましく、特に、メチルエチルケトンが好ましい。

また、これらの有機溶剤は、1種単独で用いても複数併用してもよい。

【0069】

前記顔料分散物の製造においては、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸若しくは2軸の押出機等を用いて、強い剪断力を与えながら混練分散処理を行なうことができる。

なお、混練、分散についての詳細は、T. C. Patton 著 "Paint Flow and Pigment Dispersion" (1964年 John Wiley and Sons 社刊) 等に記載されている。

また、必要に応じて、縦型若しくは横型のサンドグラインダー、ピンミル、スリットミル、超音波分散機等を用いて、0.01~1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズで微分散処理を行なうことにより得ることができる。

#### 【0070】

本発明の顔料分散物の製造方法において、前記有機溶剤の除去は特に限定されず、減圧蒸留等の公知の方法により除去できる。

#### 【0071】

前記顔料分散物の製造方法により得られた顔料の平均粒径としては、10nm以上200nm未満が好ましく、50nm以上130nm未満がより好ましく、60nm以上100nm未満がさらに好ましい。このような範囲とすることにより発色性、分散安定性、インクジェット法における吐出安定性が良好となる点で好ましい。

前記顔料の分散粒子の平均粒径は、動的光散乱法を用いて測定した体積平均粒径を採用する。

#### 【0072】

前記顔料分散物は、例えば、後述のインクジェット記録用インク組成物、また、水性ボールペンやマーカーペンなどの筆記用具の水系インクに使用することができる。この場合、インクジェットノズルやペン先が乾燥により目詰まりするのを防ぐために、上記の水溶性有機溶剤のうち、低揮発性又は不揮発性の溶剤を添加することもできる。また、記録媒体への浸透性を高めるためには、揮発性の溶剤を添加することもできる。

#### 【0073】

(水性媒体)

本発明における水性インク組成物は、水性媒体を含む。水性媒体は、少なくとも水を含むものであるが、水溶性有機溶剤の少なくとも1種を更に含むことができる。水溶性有機溶剤を含有することで、例えば、本発明の水溶性インク組成物をインクジェット方式による画像記録方法に適用する場合、インク噴射口におけるインクの乾燥によって発生し得るノズルの目詰まりを効果的に抑制したり(乾燥防止剤)、水性インク組成物を記録媒体(好ましくは、印刷用紙)により良く浸透させたり(浸透促進剤)することができる。また、水溶性有機溶剤によって水性インク組成物の粘度を調整することもできる。

#### 【0074】

- 水溶性有機溶剤 -

水溶性有機溶剤としては通常用いられる水溶性有機溶剤を特に制限なく用いることができる。また1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。水溶性有機溶剤の具体的な例としては、

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、sec-ブタノール、t-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、ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、チオジグリコール、ジチオグリコール、アセチレングリコール誘導体等)、

グリコール誘導体(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、ジエチレングリコー

10

20

30

40

50

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、ジプロピ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メチルエーテル、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ジアセテート、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、

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、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、

及び、その他の極性溶剤(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、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-スルホレン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。

#### 【0075】

前記水溶性有機溶剤として、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤を用いることで、インクジェット記録におけるノズルの乾燥をより効果的に抑制することができる。水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤の具体的な例としては、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、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、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-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げられる。中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールが好ましい。これらの水溶性有機溶剤は、水性インク組成物中に、5~50質量%含有されることが好ましい。

#### 【0076】

また水溶性有機溶剤として、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類を用いることで、インクの記録媒体への浸透をより効果的に促進できる。これらの水溶性有機溶剤は、水性インク組成物中に、5~30質量%含有されることが、十分な効果を発揮する。また水溶性有機溶剤は、印画の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲内で使用されることが好ましい。尚、浸透促進剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等も好適に用いることができる。

#### 【0077】

本発明における水性インク組成物中の前記水性媒体の含有量としては、乾燥防止、被着体への浸透性、粘度等の液物性の観点から、1質量%~70質量%が好ましく、2質量%~60質量%がより好ましく、5質量%~50質量%が特に好ましい。水性媒体の含有量を前記範囲とすることにより、インク組成物の乾燥速度、被着体への浸透性、及び粘度等の液物性を適切な状態に調整することができる。

また、前記水性インク組成物における水の含有率は、目的に応じて適宜選択されるが、通常、10~95質量%であることが好ましく、30~90質量%であることがより好ましい。

#### 【0078】

10

20

30

40

50

## (樹脂粒子)

本発明における水性インク組成物は、印刷物の定着性、耐擦性を高める目的で樹脂粒子をさらに含有しても良い。本発明に用いられることができる樹脂粒子としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、パラフィン系樹脂、フッ素系樹脂等あるいはそのラテックスを用いることができる。アクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂を好ましい例として挙げることができる。これらの樹脂粒子は1種単独でも、2種類以上を混合して用いることもできる。

10

また樹脂粒子はラテックスの状態を用いることもできる。

## 【0079】

本発明において、前記樹脂粒子の重量平均分子量は1万以上、30万以下が好ましく、より好ましくは1万以上、10万以下である。

樹脂粒子の平均粒径は、1~300nmの範囲が好ましく、1~100nmの範囲がより好ましく、1~30nmの範囲が特に好ましい。また、樹脂微粒子の粒径分布に関しては、特に制限は無く、広い粒径分布を持つもの、又は単分散の粒径分布を持つもの、いずれでもよい。また、単分散の粒径分布を持つ樹脂微粒子を、2種以上混合して使用してもよい。

20

## 【0080】

また前記樹脂粒子の添加量は水性インク組成物に対して、0.5~20質量%が好ましく、3~20質量%がより好ましく、3~15質量%がさらに好ましい。

さらに樹脂粒子のガラス転移温度T<sub>g</sub>は30以上であることが好ましく、40以上がより好ましく、50以上がさらに好ましい。

## 【0081】

## (水性UV硬化性素材)

本発明の水性インク組成物は、記録媒体上における画像の定着性、耐擦性を高める目的でエチレン性不飽和結合を有する水溶性重合性化合物および重合開始剤からなる水性UV硬化性素材をさらに含有していてもよい。

以下に、本発明で用いることのできるエチレン性不飽和結合を有する水溶性重合性化合物および重合開始剤について説明する。

30

## 【0082】

## - エチレン性不飽和結合を有する水溶性重合性化合物 -

本発明における水性インク組成物は、エチレン性不飽和結合を有する水溶性化合物(以下、「特定重合性化合物」と称することがある)の少なくとも1種を含有することが好ましい。

前記特定重合性化合物は、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する水溶性化合物であれば、どのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。特定重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。またインクの吐出安定性の観点から、水に対する溶解性が良く、且つ、水性インク組成物中に析出しにくい化合物を用いることが好ましい。

40

## 【0083】

本発明で用いられる特定重合性化合物は、25において蒸留水に2質量%以上溶解する化合物を意味する。

## 【0084】

特定重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、およびマレイン酸等の不飽和カルボン酸、ならびに、それらのエステル誘導体およびそれらの塩、アクリルアミドおよびメタクリルアミドならびにその誘導体

50

、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン、ビニルエーテル、アリルエーテル等が挙げられ、アクリル酸およびメタクリル酸、ならびに、それらのエステル誘導体および塩、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、ならびにその誘導体から選ばれる少なくとも1種が好ましく、アクリル酸またはメタクリル酸のモノエステル（以下、「モノアクリレート」ということがある）、アクリル酸またはメタクリル酸とポリオール化合物とのエステル（以下、「多官能アクリレートモノマー」または「多官能アクリレートオリゴマー」ということがある）、またはアクリルアミドまたはメタクリルアミドとその誘導体の少なくとも1種であることがより好ましい。

【0085】

本発明で用いられる特定重合性化合物は、水溶性付与の観点から、オリゴまたはポリ（アルキレンオキシ）鎖、炭素数10以下のアルキル基、酸性基（例えばカルボキシル基、スルホ基、リン酸基またはその塩など）、塩基性基（アミンまたはその塩など）および水酸基の少なくとも1種を有することが好ましい。

前記特定重合性化合物が、オリゴまたはポリ（アルキレンオキシ）鎖を有する場合、アルキレンオキシ単位のユニットの数は1～10の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～5の範囲である。ユニットの数が10以下であることで硬化した時の皮膜の硬度や被記録媒体に対する密着性等が向上する。

またオリゴまたはポリ（アルキレンオキシ）鎖におけるアルキレンオキシ基の炭素数としては2～4であることが好ましく、2または3であることがより好ましい。

【0086】

特定重合性化合物のうち、モノアクリレート、多官能アクリレートモノマー、多官能アクリレートオリゴマー、および、（メタ）アクリルアミド誘導体の特に好ましい具体例としては、例えば、以下に示す構造の化合物が挙げられるが、本発明で使用する特定重合性化合物はこれらに限定されるものではない。

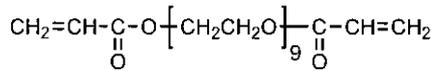
【0087】

10

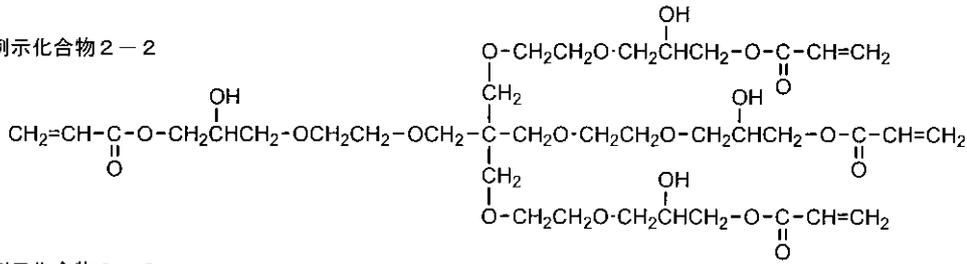
20

## 【化 1 1】

例示化合物 2-1

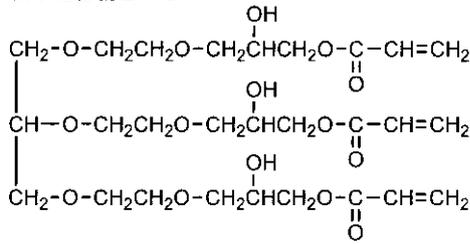


例示化合物 2-2

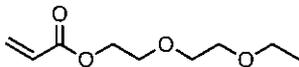


10

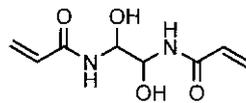
例示化合物 2-3



例示化合物 2-4

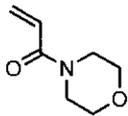


例示化合物 2-5

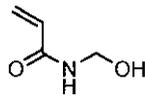


20

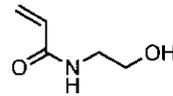
例示化合物 2-6



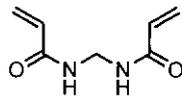
例示化合物 2-7



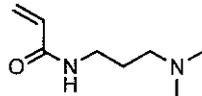
例示化合物 2-8



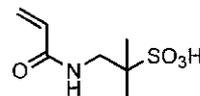
例示化合物 2-9



例示化合物 2-10



例示化合物 2-11



30

## 【0088】

また上記例示化合物以外に、メタクリル酸、3-スルホプロピルアクリレートのカリウム塩などのイオン性基を有する化合物も好ましく用いられる。

本発明において特定重合性化合物は、1種単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0089】

また本発明においては、感度、滲み、被記録媒体との密着性をより改善するために、特定重合性化合物として、モノアクリレートの少なくとも1種と、分子量400以上、好ましくは500以上の多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーを併用することが好ましい。特に、PETフィルムやPPフィルムといった柔軟な被記録媒体への記録に使用するインク組成物においては、上記化合物群の中から選ばれるモノアクリレートと、多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーとの併用は、膜に可撓性を持たせて密着性を高めつつ、膜強度を高められるため好ましい。

さらに、単官能、2官能、および3官能以上の多官能モノマーの少なくとも3種の特定重合性化合物を併用する態様が、安全性を維持しつつ、更に、感度、滲み、被記録媒体との密着性をより改善することができるという観点から好ましい。

40

50

## 【0090】

本発明の水溶性インク組成物におけるエチレン性不飽和結合を有する化合物の含有率としては、水性インク組成物全量に対して、質量基準で1～30%であることが好ましく、5～20%であることがより好ましい。

## 【0091】

- 重合開始剤 -

本発明における水性インク組成物は、重合開始剤の少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。重合開始剤としては、特定増感色素と組み合わせて良好な重合開始能を有するものであれば特に限定されるものではなく、公知の重合開始剤の中から選択することができる。重合開始剤の中でも、水溶性であるものが好ましい。「水溶性」の程度としては、25において蒸留水に0.5質量%以上溶解することが好ましく、1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することが特に好ましい。

10

## 【0092】

重合開始剤のうち、-アミノケトン系化合物、及びアシルホスフィンオキシド系化合物からなる群より選択される重合開始剤が好ましい。

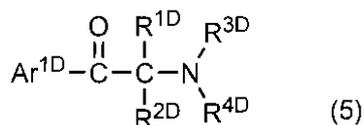
## 【0093】

前記 -アミノケトン系化合物としては、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物を用いることが好ましい。

## 【0094】

【化12】

20



## 【0095】

前記一般式(5)において、 $\text{Ar}^{1\text{D}}$ は、 $-\text{SR}^{5\text{1}}$ 又は $-\text{N}(\text{R}^{5\text{2}})(\text{R}^{5\text{3}})$ で置換されているフェニル基を表し、 $\text{R}^{5\text{1}}$ は、水素原子、又はアルキル基を表す。 $\text{R}^{5\text{2}}$ と $\text{R}^{5\text{3}}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ置換された炭素数2～4のアルキル基、又は炭素数3～5のアルケニル基を表す。 $\text{R}^{5\text{2}}$ と $\text{R}^{5\text{3}}$ は、互いに結合して炭素数3～7のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に $-\text{O}-$ あるいは $-\text{N}(\text{R}^{5\text{4}})-$ を含むものであってもよい。 $\text{R}^{5\text{4}}$ は、炭素数1～4のアルキル基を表す。

30

## 【0096】

$\text{R}^{1\text{D}}$ 及び $\text{R}^{2\text{D}}$ は、それぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基を表す。 $\text{R}^{1\text{D}}$ と $\text{R}^{2\text{D}}$ は、互いに結合して炭素数2～9のアルキレン基を構成してもよい。 $\text{R}^{3\text{D}}$ 及び $\text{R}^{4\text{D}}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ置換された炭素数2～4のアルキル基、又は炭素数3～5のアルケニル基を表す。ここで、 $\text{R}^{3\text{D}}$ と $\text{R}^{4\text{D}}$ は、互いに結合して炭素数3～7のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に $-\text{O}-$ あるいは $-\text{N}(\text{R}^{5\text{4}})-$ を含むものであってもよい。 $\text{R}^{5\text{4}}$ は、炭素数1～4のアルキル基を表す。

40

## 【0097】

前記 -アミノケトン系化合物に含まれる化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。また、チバ・ジャパン社製のイルガキュアシリーズ、例えばイルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379等の市販品としても入手可能であり、これらも -アミノケトン系化合物に含まれる化合物である。

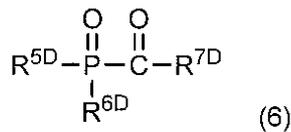
## 【0098】

50

前記アシルホスフィンオキシド系化合物としては、下記一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が好ましい。

【0099】

【化13】



【0100】

10

前記一般式(6)において、 $\text{R}^{5\text{D}}$ 及び $\text{R}^{6\text{D}}$ は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環基を表し、 $\text{R}^{7\text{D}}$ は、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

【0101】

前記 $\text{R}^{5\text{D}}$ 、 $\text{R}^{6\text{D}}$ 、又は $\text{R}^{7\text{D}}$ で表される脂肪族基は、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

20

【0102】

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1~30が好ましく、1~20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。また、前記アルキル基は、置換基を有するアルキル基、無置換のアルキル基のいずれであってもよい。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

【0103】

30

前記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリアルスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等)、炭素数30以下のアリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアリアル基(例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、-ナフチル基等)、置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられ

40

50

る。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、後述の  $M^+$  等が挙げられる。

【0104】

前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。また、該アルケニル基は、置換基を有する置換アルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよく、置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルケニル基の場合と同様である。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0105】

前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。また、該アルキニル基は、置換基を有する置換アルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよく、置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルキニル基の場合と同様である。置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0106】

前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7～35が好ましく、7～25がより好ましい。また、該アラルキル基は、置換基を有する置換アラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよく、置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアラルキル基の場合と同様である。置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0107】

前記  $R^{5D}$ 、 $R^{6D}$ 、又は  $R^{7D}$  で表される芳香族基としては、例えば、アリアル基、置換アリアル基が挙げられる。アリアル基の炭素原子数としては、6～30が好ましく、6～20がより好ましい。置換アリアル基のアリアル部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリアル基と同様である。前記アリアル基としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等が挙げられる。置換アリアル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0108】

前記  $R^{5D}$ 、又は  $R^{6D}$  で表される脂肪族オキシ基としては、炭素数1～30のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0109】

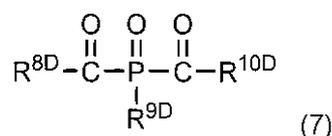
前記  $R^{5D}$ 、又は  $R^{6D}$  で表される芳香族オキシ基としては、炭素数6～30のアリアルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、オクチルオキシフェニルオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0110】

前記  $R^{5D}$ 、 $R^{6D}$ 、又は  $R^{7D}$  で表される複素環基としては、窒素原子、酸素原子又はイオウ原子を含む複素環基が好ましく、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基等が挙げられる。

【0111】

【化14】



10

20

30

40

50

## 【0112】

前記一般式(7)において、 $R^{8D}$ 及び $R^{10D}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、複素環基を表し、 $R^{9D}$ は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基を表す。前記 $R^{8D}$ 、 $R^{9D}$ 、又は $R^{10D}$ で表される、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の該置換基としては、前記一般式(6)における場合と同様の置換基が挙げられる。

## 【0113】

前記一般式(7)におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基としては、前記一般式(6)における場合と同義である。

10

## 【0114】

なお、上記のうち例えば、[2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド]は、Darocur TPO(チバ・ジャパン社製)の商品名で入手可能であり、[ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド]は、Irgacure 819(チバ・ジャパン社製)の商品名で入手可能である。

## 【0115】

さらに、重合開始剤として、水溶性のアシルホスフィンオキシド系化合物が好適に挙げられる。このアシルホスフィンオキシド系化合物は、25℃で蒸留水に0.5質量%以上溶解することが好ましく、1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することが特に好ましい。

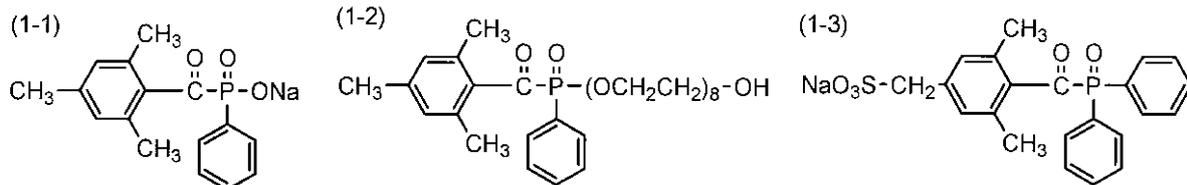
20

## 【0116】

水溶性のアシルホスフィンオキシド系化合物の具体例としては、特開2005-307199号公報に記載の化合物(例えば例示化合物5、6、7)が挙げられる。また、水溶性のアシルホスフィンオキシド系化合物の好ましい具体例(例示化合物1-1~1-3)を以下に挙げる。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

## 【0117】

## 【化15】



30

## 【0118】

上記の中では、アシルホスフィンオキシド系化合物が重合開始剤として用いることが好ましい。

上記の重合開始剤のほか、本発明の効果を損なわない範囲で他の重合性開始剤を用いてもよい。また、アシルホスフィンオキシド系化合物との併用も可能である。この場合、水溶性の重合開始剤を用いることが好ましい。「水溶性」については既述と同様である。

40

## 【0119】

前記他の重合開始剤としては、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、 $\alpha$ -ヒドロキシ-又は4-アロイル-1,3-ジオキサラン類、ベンゾインアルキルエーテル類、及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサール酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキサール酸フェニル、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類(例えば、EP1126541号明細書に記載のもの)、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-[2-(4-メトキシ-フェニル)-ビニル]-4,6-ビス-トリクロロメチル[1

50

、 3、5 } トリアジン、 2 - ( 4 - メトキシ - フェニル ) - 4、6 - ビス - トリクロロメチル [ 1、3、5 } トリアジン、 2 - ( 3、4 - ジメトキシ - フェニル ) - 4、6 - ビス - トリクロロメチル [ 1、3、5 } トリアジン、 2 - メチル - 4、6 - ビス - トリクロロメチル [ 1、3、5 } トリアジン、ヘキサアリアルビスイミダゾール / 共同開始剤系、例えば、2 - メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルト - クロロヘキサフェニル - ビスイミダゾール ; フェロセニウム化合物又はチタノセン類 ( titanocenes )、例えば、ジシクロペンタジエニル - ビス ( 2、6 - ジフルオロ - 3 - ピロロ - フェニル ) チタン ; 例えば、GB 2、339、571号明細書に記載の O - アシルオキシムエステル化合物との混合物を使用することもできる。共同開始剤として、ホウ酸化合物を使用することもできる。

10

**【0120】**

重合開始剤の水性インク組成物における含有量としては、前記重合性化合物 100 質量部に対して、0.01 ~ 35 質量部が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 30 質量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 30 質量部の範囲で含有される。なお、重合開始剤の含有量は、重合開始剤の使用した総量を意味する。

**【0121】**

本発明における水性インク組成物は、上述した成分のほかに、必要に応じて、その他の添加剤を添加することができる。その他の添加剤としては、公知の顔料分散物、水性インク組成物に用いることができる添加剤を用いることができる。

例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH 調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、固体湿潤剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水性インク組成物の調製時、あるいは調製後に添加してもよい。

20

**【0122】**

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

**【0123】**

前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

30

**【0124】**

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン - 1 - オキシド、p - ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1、2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。これらはインク中に 0.02 ~ 1.00 質量% 使用するのが好ましい。

**【0125】**

前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

40

**【0126】**

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤 ( ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む )、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤などが挙げられる。

**【0127】**

前記キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

50

## 【0128】

表面張力調整剤としては、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。表面張力調整剤の添加量は、インクジェット方式で良好に打滴するために、インク組成物の表面張力を20～60mN/mに調整する添加量が好ましく、20～45mN/mに調整する添加量がより好ましく、25～40mN/mに調整する添加量がさらに好ましい。

また、具体的には特開2007-100071号公報の段落番号[0153]～[0162]に記載のその他の添加剤などが挙げられる。

## 【0129】

また固体湿潤剤としては、例えば、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、マルトース、セロビオース、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の糖類；糖アルコール類；ヒアルロン酸類；尿素類等を挙げることができる。

各種添加剤は、水性インク組成物を調製後に直接添加してもよく、水性インク組成物の調製時に添加してもよい。

## 【0130】

## [処理液]

本発明のインクセットは、前記水性インク組成物の成分を凝集させる酸性化合物の少なくとも1種を含有する処理液の少なくとも1種を含む。

前記処理液に含まれる酸性化合物は、前記水性インク組成物と接触することで、水性インク組成物中で安定に分散している顔料の凝集を促進し、にじみが抑制され耐擦性に優れた画像を形成することができる。

## 【0131】

前記酸性化合物としては、有機酸であっても、無機酸であってもよいが、凝集性の観点から、有機酸であることが好ましい。

酸性化合物としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、及びこれらの化合物の誘導体、ならびにこれらの塩等が好適に挙げられる。

## 【0132】

中でも、水溶性の高い酸性化合物が好ましい。また、インク組成物と反応してインク全体を固定化させる観点から、3価以下の酸性化合物が好ましく、2価以上3価以下の酸性化合物が特に好ましい。

酸性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また前記酸性化合物の処理液中における含有量としては、1～20質量%が好ましく、より好ましくは5～20質量%であり、更に好ましくは10～20質量%の範囲である。

## 【0133】

本発明における処理液のpH(25)は、0.1～6.0であることが好ましく、0.5～5.0であることがより好ましく、0.8～4.0であることがさらに好ましい。この場合、水性インク組成物のpH(25)は、7.5以上(より好ましくは8以上)であることが好ましい。

中でも、本発明においては、画像濃度、解像度、及びインクジェット記録の高速化の観点から、前記水性インク組成物のpH(25)が7.5以上であって、水性液体組成物のpH(25)が4以下である場合が好ましい。

## 【0134】

本発明における処理液は、水性インク組成物の成分を凝集可能な凝集成分として酸性化合物の少なくとも1種を含むが、必要に応じて、その他の凝集成分を含んでもよい。その他の凝集成分としては、例えば、多価金属塩、カチオン性化合物等を挙げることがで

10

20

30

40

50

きる。

【0135】

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、被記録媒体上に、既述した本発明のインクセットを用い、前記インクセットに含まれる処理液を、被記録媒体上に付与する処理液付与工程と、前記インクセットに含まれる水性インク組成物を、被記録媒体上にインクジェット法により付与するインク付与工程とを含み、水性インク組成物と処理液とを接触させて画像を形成する構成としたものである。かかる構成であることにより、にじみが少なく耐擦性に優れた画像を形成することができる。

前記本発明のインクセットに含まれる処理液および水性インク組成物は、前述のインクセットの項で記載したとおりであり、好ましい例も同様である。

また、本発明の画像形成方法において用いられるその他の成分等においても同様である。

【0136】

本発明の画像形成方法においては、記録時に水性インク組成物と処理液の2液を接触させたときに凝集を起こさせて画像を形成する場合に、顔料として前記本発明における分散剤で被覆した顔料を含む水性インク組成物を用いることで、2液の接触によって形成される凝集物の液体吐出部への付着または堆積が緩和されると共に、付着した凝集物の除去が容易になるので、インク吐出時のインク吐出方向性不良を抑えて白抜け等の画像故障の発生を防止でき、高解像度の画像を記録できる。また、吐出装置側のメンテナンス頻度の軽減とメンテナンス性の向上をも図ることができる。

【0137】

インク付与工程では、水性インク組成物をインクジェット法により付与する。具体的には、エネルギーを供与することにより、所望の被記録媒体、すなわち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載のインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に水性インク組成物を吐出し、着色画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット記録方法として、特開2003-306623号公報の段落番号0093~0105に記載の方法が適用できる。

【0138】

インクジェット法には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。インクジェット法としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット法を有効に利用することができる。

また、前記インクジェット法により記録を行う際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

尚、前記インクジェット法には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0139】

インクジェット法としては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行うシャトル方式と、記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子

10

20

30

40

50

が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とがある。ライン方式では、記録素子の配列方向と直交する方向に記録媒体を走査させることで記録媒体の全面に画像記録を行うことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、記録媒体だけが移動するので、シャトル方式に比べて記録速度の高速化が実現できる。

【0140】

処理液付与工程では、水性インク組成物の付与前又は付与後に、被記録媒体上に処理液を付与する。処理液の付与は、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用して行なうことができる。塗布法としては、パーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等を用いた公知の塗布方法によって行なうことができる。インクジェット法の詳細については、既述の通りである。

10

【0141】

本発明においては、処理液付与工程で被記録媒体上に処理液を付与した後にインク付与工程を設ける態様が好ましい。すなわち、被記録媒体上に、水性インク組成物を付与する前に、予め水性インク組成物中の顔料を凝集させるための処理液を付与しておき、被記録媒体上に付与された処理液に含まれる酸性化合物と接触するように水性インク組成物を付与して画像を形成する態様が好ましい。これにより、インクジェット記録を高速化でき、高速記録しても濃度、解像度の高い画像が得られる。

【0142】

本発明の画像形成方法は、水性インク組成物を付与するインク付与工程、及び処理液付与工程に加えて、さらに他の工程が設けられてもよい。他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、被記録媒体に付与された処理液の溶媒を乾燥除去する工程、水性インク組成物の有機溶剤を乾燥除去する乾燥除去工程、水性インク組成物に含まれることがある樹脂粒子を溶融定着する加熱定着工程、水性インク組成物に含まれることがある水性UV硬化性素材を硬化する硬化定着工程等が挙げられる。

20

【0143】

(加熱定着工程)

本発明の画像形成方法においては、前記水性インク組成物が樹脂粒子を含む場合、水性インク組成物が含む樹脂粒子を溶融定着する加熱定着工程をさらに含むことが好ましい。加熱定着処理を施すことにより、被記録媒体上の画像の定着が施され、画像の擦過に対する耐性をより向上させることができる。

30

【0144】

加熱の方法は、特に制限されないが、ニクロム線ヒーター等の発熱体で加熱する方法、温風又は熱風を供給する方法、ハロゲンランプ、赤外線ランプなどで加熱する方法など、非接触で乾燥させる方法を好適に挙げることができる。また、加熱加圧の方法は、特に制限はないが、例えば、熱板を記録媒体の画像形成面に押圧する方法や、一对の加熱加圧ローラ、一对の加熱加圧ベルト、あるいは記録媒体の画像記録面側に配された加熱加圧ベルトとその反対側に配された保持ローラとを備えた加熱加圧装置を用い、対をなすローラ等

40

【0145】

加熱加圧ローラ、あるいは加熱加圧ベルトを用いる場合の記録媒体の搬送速度は、200～700mm/秒の範囲が好ましく、より好ましくは300～650mm/秒であり、更に好ましくは400～600mm/秒である。

【0146】

(硬化定着工程)

また本発明の画像形成方法においては、前記水性インク組成物が水性UV硬化性素材を含む場合、水性インク組成物が含む水性UV硬化性素材を硬化する定着工程をさらに含むことが好ましく、前記定着工程は被記録媒体上に付与された水性インク組成物に活性放射

50

線を照射する硬化工程を含むことが好ましい。活性放射線を照射することで水性インク組成物中の重合性化合物が重合して、顔料を含む硬化膜を形成する。これにより形成される画像の耐擦性がより向上する。

本発明に用いられる活性放射線としては、前記重合性化合物を重合可能なものであれば特に制限はない。例えば、紫外線、電子線等挙げることができ、中でも、汎用性の観点から、紫外線であることが好ましい。

#### 【0147】

- 紫外線照射ランプ -

紫外線を照射する手段としては、通常用いられる手段を用いることができ、特に紫外線照射ランプが好適に使用される。

紫外線照射ランプは、水銀の蒸気圧が点灯中で1～10Paであるような、いわゆる、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、蛍光体が塗布された水銀灯等が好ましい。これらの水銀ランプの紫外線領域の発光スペクトルは、450nm以下、特に184nm～450nmの範囲であり、黒色或いは、着色された水性インク組成物中の重合性化合物を効率的に反応させるのに適している。また、電源をプリンタに搭載する上でも、小型の電源を使用できるので、適している。水銀ランプには、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンフラッシュランプ、ディープUVランプ、マイクロ波を用い外部から無電極で水銀灯を励起するランプ、UVレーザー等が実用されており、発光波長領域としては上記範囲を含むので、電源サイズ、入力強度、ランプ形状等が許されれば、基本的には適用可能である。光源は、用いる重合開始剤の感度にも合わせて選択する。

#### 【0148】

必要な紫外線強度は、硬化に有効な波長領域において500～5000mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。照射強度が弱いと高い品位、堅牢性を有する画像の形成が達成されない。また、照射強度が強すぎると、被記録媒体がダメージを受けたり、色材の退色を生じたりすることがある。

#### 【0149】

- 被記録媒体 -

本発明の画像形成方法は、被記録媒体に上に画像を記録するものである。

記録媒体には、特に制限はないが、一般のオフセット印刷などに用いられる、いわゆる上質紙、コート紙、アート紙などのセルロースを主体とする一般印刷用紙を用いることができる。セルロースを主体とする一般印刷用紙は、水性インクを用いた一般のインクジェット法による画像記録においては比較的インクの吸収、乾燥が遅く、打滴後に色材移動が起こりやすく、画像品質が低下しやすいが、本発明のインクジェット記録方法によると、色材移動を抑制して色濃度、色相に優れた高品位の画像の記録が可能である。

#### 【0150】

記録媒体としては、一般に市販されているものを使用することができ、例えば、王子製紙(株)製の「OKプリンス上質」、日本製紙(株)製の「しおらい」、及び日本製紙(株)製の「ニューNPI上質」等の上質紙(A)、王子製紙(株)製の「OKエバーライトコート」及び日本製紙(株)製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙(株)製の「OKコートL」及び日本製紙(株)製の「オーロラL」等の軽量コート紙(A3)、王子製紙(株)製の「OKトップコート+」及び日本製紙(株)製の「オーロラコート」等のコート紙(A2、B2)、王子製紙(株)製の「OK金藤+」及び三菱製紙(株)製の「特菱アート」等のアート紙(A1)等が挙げられる。また、インクジェット記録用の各種写真専用紙を用いることも可能である。

#### 【0151】

また本発明のインクセットを用いた画像形成方法の他の例としては、最初に画像形成する被記録媒体として中間転写体を用い、中間転写体上に、既述の本発明における分散剤と顔料と水性媒体とを含有する水性インク組成物をインクジェット法により付与するインク付与工程と、中間転写体上に、水性インク組成物中の顔料を凝集させる酸性化合物を含む処理液を付与する処理液付与工程とを設け、水性インク組成物と処理液とを接触させて中

10

20

30

40

50

間転写体上に画像を形成した後、中間転写体に形成された画像を所望とする最終の被記録媒体に転写する転写工程を設けた方法が挙げられる。

この場合も、上記と同様に、例えば、乾燥除去工程、加熱定着工程などの他の工程を更に設けることができる。

【実施例】

【0152】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0153】

[マクロモノマーの合成]

(マクロモノマーM-1の合成)

攪拌機、冷却管を備えた300mLの三口フラスコに、モノマーとして2-フェノキシエチルメタクリレート80gと、連鎖移動剤として3-メルカプト-1-プロパノール3.7g、開始剤として2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3gを溶解したTHF160mLを入れ、窒素雰囲気下、65℃に加熱して7時間反応させた。

得られた溶液を放冷し、ジラウリン酸ジブチルすず(IV)80mgと触媒量のヒドロキノンを加え、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート10.0gを滴下した。50℃に昇温し、2.5時間反応させた後、メタノールと水の混合溶媒で再沈殿を行い精製し、マクロモノマーM-1を71g得た。得られたマクロモノマーM-1の重量平均分子量(Mw)は4200であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.02であった。

【0154】

(マクロモノマーM-2~M-9の合成)

上記マクロモノマーM-1の合成において、モノマーとして2-フェノキシエチルメタクリレートの代わりに、表1に記載のモノマーを用い、表1に記載のモノマー質量比となるように各モノマーの使用量を適宜変更し、また連鎖移動剤を表1に記載の連鎖移動剤に変更したこと以外は、マクロモノマーM-1の合成と同様にしてマクロモノマーM-2~M-9をそれぞれ合成した。重量平均分子量および分子量分布を表1に示した。

【0155】

10

20

【表 1】

マクロモノマー	モノマー	モノマー質量比 (%)	連鎖移動剤	重量平均分子量 ( $\times 10^3$ )	分子量分布	備考
M-1	2-フェノキシエチル メタクリレート	100	3-メルカプトプロパノール	4.2	2.02	本発明
M-2	メタクリル酸ベンジル	60	メルカプトエタノール	3.4	3.05	本発明
	メタクリル酸メチル	40				
M-3	A-9	30	3-メルカプトプロパノール	0.8	3.84	本発明
	メタクリル酸ブチル	50				
	メタクリル酸ヒドロキシエチル	20				
M-4	A-11	75	3-メルカプトプロパノール	9.5	1.69	本発明
	ジメチルアクリルアミド	25				
M-5	A-15	20	メルカプトドデカノール	2.3	2.36	本発明
	メタクリル酸エチル	80				
M-6	A-18	30	メルカプトドデカノール	12.6	2.62	本発明
	スチレン	70				
M-7	A-19	50	メルカプトドデカノール	1.1	2.78	本発明
	メタクリル酸ステアリル	50				
M-8	スチレン	15	メルカプトエタノール	16.9	3.55	本発明
	メタクリル酸メチル	85				
M-9	メタクリル酸ステアリル	70	メルカプトエタノール	4.2	1.99	比較例
	メタクリル酸メチル	30				

10

20

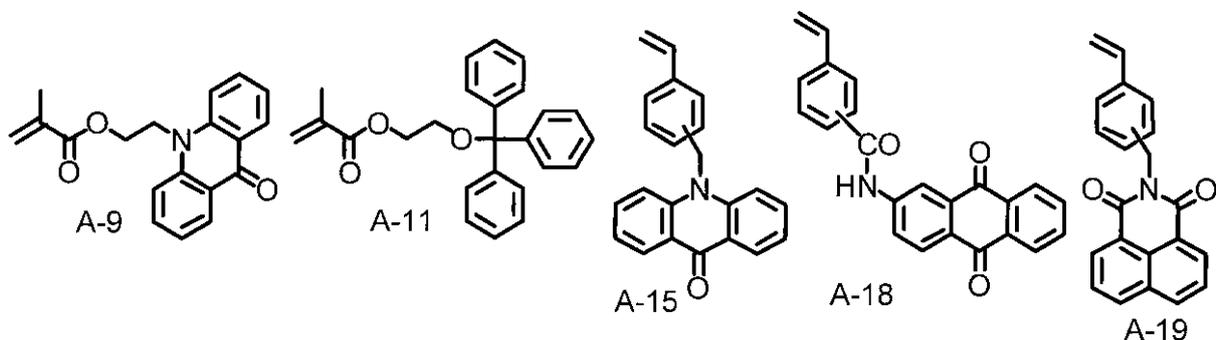
## 【0156】

表1中、A-9、A-11、A-15、A-18、およびA-19は、下記化合物をそれぞれ意味する。また、A-15、A-18、およびA-19はそれぞれメタ置換体とパラ置換体の1:1の混合物である。

30

## 【0157】

## 【化16】



40

## 【0158】

## [分散剤の合成]

## (グラフトポリマーP-1の合成)

攪拌機、冷却管を備えた300mLの三口フラスコにメチルエチルケトン20gを加え窒素雰囲気下で75℃に加熱した。ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート1.16g、上記で得られたマクロモノマーM-1を22.8g、p-スチレンスルホン酸1.2g、アクリル酸2-エチルヘキシル36gをメチルエチルケトン40gに溶解させて得られた溶液を、三口フラスコに3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応した

50

後、メチルエチルケトン 0.6 g にジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレート 0.2 g を溶解した溶液を加え、80 に昇温した。4 時間加熱攪拌した後、メチルエチルケトン 0.6 g にジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレート 0.2 g を溶解した溶液を加え、さらに 6 時間反応させた。ヘキサンで再沈殿を行い、グラフトポリマー P - 1 (分散剤) を 5.9 g 得た。モノマーの消失は  $^1\text{H}$  - NMR で確認した。

## 【0159】

(グラフトポリマー P - 2 ~ P - 8 の合成)

上記グラフトポリマー P - 1 の合成において、マクロモノマー M - 1、p - スチレンスルホン酸、およびアクリル酸 2 - エチルヘキシルに代えて、表 2 に記載のモノマーを用い、表 2 に記載のモノマー含有率となるように各モノマーの使用量を適宜変更したこと以外は、グラフトポリマー P - 1 の合成と同様にしてグラフトポリマー P - 2 ~ P - 8 をそれぞれ合成した。重量平均分子量および分子量分布を表 2 に示した。

尚、表 2 中、PE200 は日油 (株) 製のポリエチレングリコールモノメタクリレートである。

## 【0160】

## 【表 2】

グラフトポリマー (分散剤)	モノマー		重量平均 分子量 ( $\times 10^3$ )	分子量 分布	備考
	種類	含有率 (%)			
P-1	M-1	38	84.3	5.02	本発明
	p - スチレンスルホン酸	2			
	アクリル酸 2 - エチルヘキシル	60			
P-2	M-1	5	3.5	3.84	本発明
	アクリル酸	20			
	メタクリル酸メチル	75			
P-3	M-5	10	5.2	4.03	本発明
	メタクリル酸	15			
	メタクリル酸エチル	75			
P-4	M-5	20	168.5	2.01	本発明
	アクリル酸	30			
	メタクリル酸メチル	40			
	メタクリル酸ステアリル	10			
P-5	M-8	40	10.6	1.56	本発明
	アクリル酸ブチル	45			
	PE-200	15			
P-6	M-8	35	22.8	5.21	本発明
	メタクリル酸	30			
	スチレン	35			
P-7	M-9	25	5.1	3.47	比較例
	メタクリル酸	15			
	メタクリル酸メチル	60			
P-8	スチレン	15	140	2.84	比較例
	アクリル酸	15			
	メタクリル酸メチル	70			

## 【0161】

< 実施例 1 >

以下のようにして、水性インク組成物 J - 1 と処理液 1 からなるインクセット S - 1 を得た。

[ 水性インク組成物の調製 ]

(顔料分散物 D - 1 の調製)

ピグメントブルー 15 : 3 (PB 15 : 3、大日精化株式会社製 フタロシアニンブルー - A 2 2 0) 10 部と、前記グラフトポリマー P - 1 の 5 部と、メチルエチルケトン 4 2 部と、1 mol / L NaOH 水溶液 5 . 5 部と、イオン交換水 8 7 . 2 部とを混合し、ビーズミルを用い、0 . 1 mm ジルコニアビーズで、2 ~ 6 時間分散した。

得られた分散物を減圧下 5 5 でメチルエチルケトンを除去し、さらに一部の水を除去することにより、顔料濃度が 1 0 . 2 質量%の顔料含有樹脂粒子の分散物を得た。さらに、遠心分離機 (0 5 P - 2 1、日立製作所製) により 3 0 分 5 0 0 0 r p m で遠心分離させた後、顔料濃度が 5 質量%になるようにイオン交換水を添加した。これを 2 . 5 μ m のメンブレンフィルター (アドバンテック社製) を用いて加圧ろ過させた後、顔料濃度 4 質量%になるようにイオン交換水を添加し、顔料分散物 D - 1 を得た。

10

【0 1 6 2】

上記で得られた顔料分散物 (D - 1) を用い、下記のインク組成となるように各成分を混合した後、遠心分離処理 (1 0 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 r p m で 3 0 分 ~ 2 時間) を行い、水性インク組成物 J - 1 を得た。

~ インク組成 ~

顔料分散物 D - 1	:	4 0 部
グリセリン	:	7 部
ジエチレングリコール	:	9 部
トリエタノールアミン	:	1 部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	:	1 部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	:	9 部
イオン交換水	:	3 4 部

20

東亜 D K K (株) 製 pH メータ - W M - 5 0 E G にて、前記水性インク組成物の pH を測定したところ、pH は 8 . 6 であった。

【0 1 6 3】

[ 処理液 1 の調製 ]

下記組成となるように各成分を混合し、処理液 1 を調製した。処理液 1 の物性値は、粘度 2 . 6 m P a · s、表面張力 3 7 . 3 m N / m、pH 1 . 6 ( 2 5 ) であった。

~ 処理液 1 の組成 ~

30

・マレイン酸	:	1 5 . 0 %
( 2 価のカルボン酸、和光純薬工業 (株) 製 )		
・ジエチレングリコールモノメチルエーテル	:	2 0 . 0 %
( 和光純薬工業 (株) 製 )		
・N - オレオイル - N - メチルタウリンナトリウム	:	1 . 0 %
( 界面活性剤 )		
・イオン交換水	:	6 4 . 0 %

【0 1 6 4】

上記水性インク組成物 J - 1 の調製において、顔料分散物 D - 1 の代わりに、下記顔料分散物 D - 2 ~ D - 2 4 を用いたこと以外は、上記と同様にして水性インク組成物 J - 2 ~ J - 2 4 をそれぞれ調製し、インクセット S - 2 ~ S - 2 4 をそれぞれ得た。

40

(顔料分散物 D - 2 ~ D - 2 4 の調製)

実施例 1 の顔料分散物 D - 1 の調製において、グラフトポリマー (分散剤) P - 1 及び PB 1 5 : 3 に代えて、表 3 に記載された分散剤および顔料に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、顔料分散物 D - 2 ~ D - 2 4 をそれぞれ調製した。

なお、表 3 に記載の顔料の詳細は下記の通りである。

・C . I . Pigment Red 1 2 2 (PR 1 2 2、チバ・ジャパン (株) 製 商品名 : C R O M O P H T A L Jet Magenta DMQ)
・C . I . Pigment Yellow 7 4 (PY 7 4、チバ・ジャパン (株) 製 商品名 : I r g a l i t e Yellow GS)

50

・カーボンブラック（CB、degussa社製 商品名：NIPEX180-IQ）  
【0165】

<比較例1>

実施例1の水性インク組成物の調製において、顔料分散物D-1の代わりに、下記顔料分散物D-25～D-32を用いたこと以外は、実施例1と同様にして水性インク組成物J-25～J-32をそれぞれ調製し、上記処理液1と組み合わせてインクセットS-25～S-32をそれぞれ得た。

（顔料分散物D-25～D-32の調製）

実施例1の顔料分散物D-1の調製において、分散剤P-1及びPB15:3に代えて、表3に記載された分散剤および顔料に変更したこと以外は実施例1と同様にして、顔料分散物D-25～D-32をそれぞれ調製した。

10

【0166】

<比較例2>

以下のようにして処理液2を調製し、表4に示した水性インク組成物と組み合わせてインクセットS-33～S-36をそれぞれ得た。

[処理液2の調製]

下記組成となるように各成分を混合し、処理液2を調製した。処理液2の物性値は、pH6.5(25℃)であった。

～処理液2の組成～

・硝酸マグネシウム六水和物 （多価金属塩）	： 10%	20
・グリセリン	： 5%	
・ジエチレングリコール	： 5%	
・イソプロピルアルコール	： 5%	
・アセチレノールEH （川研ファインケミカル製）	： 0.2%	
・イオン交換水	： 74.8%	

【0167】

<実施例2>

以下のようにしてUV硬化型の水性インク組成物J-33を調製し、上記処理液1と組み合わせてインクセットS-37を得た。

30

[UV硬化型水性インク組成物J-33の調製]

上記で得られた顔料分散物(D-1)を用い、下記のインク組成となるように各成分を混合した後、遠心分離処理(10000～20000rpmで30分～2時間)を行い、水性UV硬化性素材を含む水性インク組成物J-33を得た。

～インク組成～

・顔料分散物(D-1)	： 40部	
・例示化合物1-1(重合開始剤)	： 3部	
・例示化合物2-1(重合性化合物)	： 5部	
・ヒドロキシエチルメタクリレート(重合性化合物)	： 15部	40
・グリセリン	： 7部	
・ジエチレングリコール	： 9部	
・トリエタノールアミン	： 1部	
・オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	： 1部	
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル	： 9部	
・イオン交換水	： 10部	

得られた水性インク組成物J-33について、東亜DKK(株)製pHメーターWM-50EGにて、前記水性インクのpHを測定したところ、pHは8.6であった。

【0168】

上記水性インク組成物J-33の調製において、顔料分散物D-1の代わりに、上記顔

50

料分散物 D - 2 ~ D - 24 を用いたこと以外は、上記と同様にして水性インク組成物 J - 34 ~ J - 56 をそれぞれ調製し、インクセット S - 38 ~ S - 60 を得た。

【0169】

< 比較例 3 >

上記水性インク組成物 J - 57 の調製において、顔料分散物 D - 1 の代わりに、上記顔料分散物 D - 25 ~ D - 32 を用いたこと以外は、上記と同様にして水性インク組成物 J - 61 ~ J - 68 をそれぞれ調製し、インクセット S - 66 ~ S - 73 を得た。

【0170】

< 比較例 4 >

上記処理液 2 と、表 5 に示した水性インク組成物とを組み合わせるインクセット S - 68 ~ S - 72 を得た。

【0171】

< 実施例 3 >

上記で得られた水性インク組成物 J - 1、J - 7、J - 13、J - 19 および処理液 1 を組み合わせる、4 色の水性インク組成物と処理液からなるインクセット S - 73 を得た。

また、下記表 5 に記載された水性インク組成物と処理液 1 とを組み合わせる、インクセット S - 74 ~ S - 80、S - 84 ~ S - 91 をそれぞれ得た。

【0172】

< 比較例 5 >

下記表 5 に記載された水性インク組成物と、処理液 1 または処理液 2 とを組み合わせる、4 色の水性インク組成物と処理液からなるインクセット S - 81 ~ S - 83、S - 92 ~ S - 94 をそれぞれ得た。

【0173】

< 評価 >

[ 顔料分散物の評価 ]

( 1 ) 粒子径

上記で得られた顔料分散物について、ナノトラック粒度分布測定装置 UPA - EX 150 (日機装 (株) 製) を用い、以下の測定条件で動的光散乱法によりの体積平均粒径を測定し、下記評価基準に従って評価した。結果を表 3 に示した。

測定条件：分散物 10  $\mu$  l に対しイオン交換水 10 c c を加えて、測定用溶液を調製し、25 で測定した。

~ 評価基準 ~

- ：体積平均粒径が 70 nm 以上 100 nm 未満
- ：体積平均粒径が 100 nm 以上 130 nm 未満
- ：体積平均粒径が 130 nm 以上 200 nm 未満
- ×：体積平均粒径が 200 nm 以上

【0174】

( 2 ) 経時安定性

上記で得られた顔料分散物を密閉状態で 65、20 日間放置した後、顔料分散物の体積平均粒径および粘度の測定を行った。放置前後の体積平均粒径および粘度の変化を下記の評価基準に従って評価した。結果を表 3 に示した。

~ 評価基準 ~

- ：顔料粒子の体積平均粒径・粘度の変化は全く認められなかった。
- ：顔料粒子の体積平均粒径・粘度の変化が僅かに認められた。
- ：顔料粒子の体積平均粒径・粘度の変化が認められたが、実用上問題はなかった。
- ×：顔料粒子の体積平均粒径・粘度の変化が認められ、実用上問題となった。

なお、体積平均粒径の測定は、上記 ( 1 ) と同様に行った。また粘度の測定は、TV - 22 型粘度計 (東機産業 (株) 社製) を用い、25 で測定を行った。

【0175】

10

20

30

40

50

【表 3】

顔料分散物	分散剤	顔料	顔料分散物	
			粒子径	経時安定性
D-1	P-1	PB15:3	△	△
D-2	P-2	PB15:3	◎	○
D-3	P-3	PB15:3	◎	◎
D-4	P-4	PB15:3	◎	◎
D-5	P-5	PB15:3	○	○
D-6	P-6	PB15:3	◎	◎
D-7	P-1	PR122	○	△
D-8	P-2	PR122	◎	○
D-9	P-3	PR122	◎	◎
D-10	P-4	PR122	◎	◎
D-11	P-5	PR122	△	○
D-12	P-6	PR122	◎	◎
D-13	P-1	PY74	△	△
D-14	P-2	PY74	◎	○
D-15	P-3	PY74	◎	◎
D-16	P-4	PY74	◎	◎
D-17	P-5	PY74	○	○
D-18	P-6	PY74	◎	◎
D-19	P-1	CB	○	○
D-20	P-2	CB	◎	○
D-21	P-3	CB	◎	◎
D-22	P-4	CB	◎	◎
D-23	P-5	CB	△	△
D-24	P-6	CB	◎	◎
D-25	P-7	PB15:3	△	○
D-26	P-8	PB15:3	◎	◎
D-27	P-7	PR122	△	×
D-28	P-8	PR122	◎	◎
D-29	P-7	PY74	○	○
D-30	P-8	PY74	◎	◎
D-31	P-7	CB	△	△
D-32	P-8	CB	◎	◎

10

20

30

## 【 0 1 7 6 】

## [ 水性インク組成物の評価 ]

インクジェット記録装置として、600 dpi、256ノズルの試作プリントヘッドを備えたインクジェット記録装置を用い、上記で得られた水性インク組成物（J-1）～（J-64）について以下の評価を行なった。評価結果を表4および表5に示した。

40

## 【 0 1 7 7 】

## (1) 吐出安定性

上記インクジェット記録装置を用いてベタ印画を行った際に、印字開始から印字終了までのインクの飛行曲がりおよびミストの発生について、印画物を観察し、下記基準に従って評価した。

～ 評価基準 ～

：インクの飛行曲がり、ミストがほぼ発生しなかった。

：発生するが実用上問題ない程度に頻度が低かった。

50

：頻繁ではないが、上記の評価を与えたものに比して発生する頻度が高く、高品位な画質を求める場合には、問題となる可能性があった。

×：頻繁に発生し、実用上問題があった。

#### 【0178】

##### (2) 吐出回復性

上記インクジェット記録装置を用いてベタ印画を行った後、ヘッド部に覆いを被せず空气中に露出した状態で、温度25℃、65%RHで、3週間放置した。その後、再度吐出を行い、その際のインクの吐出状態を観察し、下記評価基準に従って評価した。尚、×評価が、実用上問題があるレベルである。

～評価基準～

：メンテナンスを施さずに吐出が可能であった。

：所定のメンテナンスを1回施すことで再度吐出が可能となった。

：所定のメンテナンスを2回施すことで再度吐出が可能となった。

×：所定のメンテナンスを3回施した限りでは、吐出できなかった。

尚、前記所定のメンテナンスとは、15Paの圧力を印加してインクを吐出することで、ヘッドの詰まりを解消する操作をいう。

#### 【0179】

##### [インクセットの評価]

上記で得られたインクセットS-1～S-36について以下のようにして(3)画質、(4)耐擦性、(5)耐ブロッキング性の評価を行った。評価結果を表4に示した。

##### (3) 画質

王子製紙(株)製OKトップコート+(記録媒体)を500mm/秒で稼動するステージ上に固定し、インクセットに含まれる処理液(1または2)をワイヤーバーコーターで約1.2μmの厚みとなるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。

その後、走査方向に対して斜め(75.5度)に配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドで解像度1200×1200dpi、打滴量2.4pL、ライン方式でベタ印画した。印画直後、60℃で3秒間乾燥させた。

次いで定着工程として、60℃に加熱された一对の定着ローラ間を通過させ、ニップ圧0.25MPa、ニップ幅4mmで加熱定着処理を実施し(加熱定着工程)、印画サンプルを得た。

得られた印画サンプルについて、印画状態を目視またはルーペで観察し、以下の評価基準に従って評価した。尚、×評価が、実用上問題があるレベルである。

～評価基準～

：ルーペで白抜け部を探すことが難しかった。

：目視では白抜け部の確認は難しいが、ルーペで白抜け部を探すことができた。

：目視(ルーペなし)で白抜け部を探すことができた。

×：目視(ルーペなし)で白抜け部を容易に確認できた。

#### 【0180】

##### (4) 耐擦性

上記印画サンプルについて、王子製紙(株)製OKトップコート+を文鎮(重量470g、サイズ15mm×30mm×120mm、荷重260kg/m<sup>2</sup>に相当)に巻きつけたもので、印画サンプルを3往復擦って画像のはがれを目視で観察し、下記評価基準にしたがって評価した。

尚、3往復で画像のはがれが確認できなかった場合には、更に6往復まで擦った。また、×評価が、実用上問題があるレベルである。

～評価基準～

：6往復擦りでも画像のはがれが視認できなかった。

：4往復擦りで印画サンプル面に画像のはがれが視認できなかったが、6往復擦りでは確認できた。

：2往復擦りで印画サンプル面に画像のはがれが視認できなかったが、4往復擦りで

10

20

30

40

50

は確認できた。

×：2往復擦りで印画サンプル面に画像のはがれが視認できた。

【0181】

(5)耐ブロッキング性

上記で得られた評価サンプルを3.5cm×4cmのサイズに2枚裁断し、10cm×10cmの亚克力板(厚み7mm)の上に印画面同士が向かい合うように評価サンプルを重ねて載せ、更にこの評価サンプルの上に重ねて同じサイズに裁断した未印画の特菱アート両面N(三菱製紙(株)製)を10枚載せ、更に10cm×10cmの亚克力板(厚み7mm)を載せ、25%、50%RHの環境条件下で12時間放置した。

放置後、最上部の亚克力板の上に1kgの分銅を載せて更に24時間放置した(加重700kg/m<sup>2</sup>に相当)。

更に、25%、50%RHの環境条件下で2時間保管した後、評価サンプル上に重ねた未印画の特菱アート(未印画紙)を剥がした。このときの剥がれ易さ及び剥がした後の接着を目視で観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

～評価基準～

：印画面に接着しなかった。

×：印画面に接着が生じ、紙の付着が目視で確認できた。

【0182】

また、上記で得られたインクセットS-37～S-72について、上記(3)画質、(4)耐擦性、および(5)耐ブロッキング性の各評価における加熱定着工程を以下のような硬化定着工程に変更したこと以外は上記と同様に(3)画質、(4)耐擦性、および(5)耐ブロッキング性をそれぞれ評価した。評価結果を表5に示した。

(硬化定着工程)

UVランプを用いて、露光量が2.5J/cm<sup>2</sup>となるように紫外線を照射して定着処理を実施し、印画サンプルを得た。

【0183】

(6)色にじみ(カラーブリード)

4色の水性インク組成物を含むインクセットS-73～S-94を用いて、以下のようにして色にじみを評価した。

王子製紙(株)製OKトップコート+(記録媒体)を500mm/秒で稼動するステージ上に固定し、インクセットに含まれる処理液(1または2)をワイヤーバーコーターで約1.2μmの厚みとなるように塗布し、直後に50℃で2秒間乾燥させた。

その後、走査方向に対して斜め(75.5度)に配置して固定してあるリコー社製GELJET GX5000プリンターヘッドを用いて、インクセットS-73～S-94に含まれる、イエロー、マゼンタ、シアンの各色の水性インク組成物を用いて100%ベタ画像を解像度1200×1200dpi、打滴量2.4pLで印画した。またベタ画像を印画すると同時にブラックの水性インク組成物を用いて、ベタ画像上に文字を印画した。印画直後、60℃で3秒間乾燥させ、印画サンプルを得た。得られた印画サンプルを25%、50%RHの環境下で24時間放置した後、印画サンプルを目視で観察し、下記評価基準にしたがって評価した。評価結果を表6、表7に示した。

【0184】

～評価基準～

：にじみが確認できなかった。

：にじみが殆どなく、文字を鮮明に読むことができた。

：多少にじみが見られたが、実用上問題ないレベルだった。

×：色の境界がはっきりせず、実用上問題のあるレベルだった。

【0185】

10

20

30

40

【表 4】

インク セット	水性インク 組成物	顔料 分散物	分散剤	顔料	処理液	水性インク組成物		画像の評価			備考
						吐出 安定性	吐出 回復性	画質	耐擦性	耐ブロッ キング性	
S-1	J-1	D-1	P-1	PB15:3	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-2	J-2	D-2	P-2	PB15:3	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-3	J-3	D-3	P-3	PB15:3	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-4	J-4	D-4	P-4	PB15:3	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-5	J-5	D-5	P-5	PB15:3	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-6	J-6	D-6	P-6	PB15:3	1	◎	◎	○	○	○	本発明
S-7	J-7	D-7	P-1	PR122	1	○	○	○	○	○	本発明
S-8	J-8	D-8	P-2	PR122	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-9	J-9	D-9	P-3	PR122	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-10	J-10	D-10	P-4	PR122	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-11	J-11	D-11	P-5	PR122	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-12	J-12	D-12	P-6	PR122	1	◎	◎	○	○	○	本発明
S-13	J-13	D-13	P-1	PY74	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-14	J-14	D-14	P-2	PY74	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-15	J-15	D-15	P-3	PY74	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-16	J-16	D-16	P-4	PY74	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-17	J-17	D-17	P-5	PY74	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-18	J-18	D-18	P-6	PY74	1	◎	◎	○	○	○	本発明
S-19	J-19	D-19	P-1	CB	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-20	J-20	D-20	P-2	CB	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-21	J-21	D-21	P-3	CB	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-22	J-22	D-22	P-4	CB	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-23	J-23	D-23	P-5	CB	1	○	◎	◎	◎	○	本発明
S-24	J-24	D-24	P-6	CB	1	○	◎	○	○	○	本発明
S-25	J-25	D-25	P-7	PB15:3	1	×	×	×	×	×	比較例
S-26	J-26	D-26	P-8	PB15:3	1	○	×	○	○	×	比較例
S-27	J-27	D-27	P-7	PR122	1	○	×	×	×	×	比較例
S-28	J-28	D-28	P-8	PR122	1	△	△	○	△	△	比較例
S-29	J-29	D-29	P-7	PY74	1	△	×	×	×	×	比較例
S-30	J-30	D-30	P-8	PY74	1	△	△	△	△	○	比較例
S-31	J-31	D-31	P-7	CB	1	○	×	×	×	×	比較例
S-32	J-32	D-32	P-8	CB	1	△	△	○	△	△	比較例
S-33	J-3	D-3	P-3	PB15:3	2	◎	◎	×	△	×	比較例
S-34	J-9	D-9	P-3	PR122	2	◎	◎	×	×	×	比較例
S-35	J-15	D-15	P-3	PY74	2	◎	◎	×	△	×	比較例
S-36	J-21	D-21	P-3	CB	2	◎	◎	×	×	×	比較例

10

20

30

【 0 1 8 6 】

【表 5】

インク セット	水性インク 組成物	顔料 分散物	分散剤	顔料	処理液	水性インク組成物		画像の評価			備考
						吐出 安定性	吐出 回復性	画質	耐擦性	耐ブロッ キング性	
S-37	J-33	D-1	P-1	PB15:3	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-38	J-34	D-2	P-2	PB15:3	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-39	J-35	D-3	P-3	PB15:3	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-40	J-36	D-4	P-4	PB15:3	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-41	J-37	D-5	P-5	PB15:3	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-42	J-38	D-6	P-6	PB15:3	1	◎	◎	○	○	○	本発明
S-43	J-39	D-7	P-1	PR122	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-44	J-40	D-8	P-2	PR122	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-45	J-41	D-9	P-3	PR122	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-46	J-42	D-10	P-4	PR122	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-47	J-43	D-11	P-5	PR122	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-48	J-44	D-12	P-6	PR122	1	◎	◎	○	○	○	本発明
S-49	J-45	D-13	P-1	PY74	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-50	J-46	D-14	P-2	PY74	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-51	J-47	D-15	P-3	PY74	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-52	J-48	D-16	P-4	PY74	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-53	J-49	D-17	P-5	PY74	1	◎	◎	◎	○	○	本発明
S-54	J-50	D-18	P-6	PY74	1	◎	◎	○	○	○	本発明
S-55	J-51	D-19	P-1	CB	1	○	○	○	◎	○	本発明
S-56	J-52	D-20	P-2	CB	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-57	J-53	D-21	P-3	CB	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-58	J-54	D-22	P-4	CB	1	○	○	◎	◎	○	本発明
S-59	J-55	D-23	P-5	CB	1	◎	◎	◎	◎	○	本発明
S-60	J-56	D-24	P-6	CB	1	○	◎	○	○	○	本発明
S-61	J-57	D-25	P-7	PB15:3	1	△	×	×	×	×	比較例
S-62	J-58	D-26	P-8	PB15:3	1	○	×	△	○	○	比較例
S-63	J-59	D-27	P-7	PR122	1	×	×	×	×	×	比較例
S-64	J-60	D-28	P-8	PR122	1	×	○	△	×	○	比較例
S-65	J-61	D-29	P-7	PY74	1	×	×	×	×	×	比較例
S-66	J-62	D-30	P-8	PY74	1	△	△	×	○	×	比較例
S-67	J-63	D-31	P-7	CB	1	△	×	×	×	×	比較例
S-68	J-64	D-32	P-8	CB	1	○	○	○	×	△	比較例
S-69	J-35	D-3	P-3	PB15:3	2	◎	◎	×	△	×	比較例
S-70	J-41	D-9	P-3	PR122	2	◎	◎	△	×	×	比較例
S-71	J-47	D-15	P-3	PY74	2	◎	◎	△	△	×	比較例
S-72	J-53	D-21	P-3	CB	2	◎	◎	×	×	×	比較例

10

20

30

【 0 1 8 7 】

【表 6】

インク セット	水性インク 組成物	顔料 分散物	分散剤	顔料	処理液	色にじみ	備考
S-73	J-1	D-1	P-1	PB15:3	1	△	本発明
	J-7	D-7	P-1	PR122			
	J-13	D-13	P-1	PY74			
	J-19	D-19	P-1	CB			
S-74	J-2	D-2	P-2	PB15:3	1	○	本発明
	J-8	D-8	P-2	PR122			
	J-14	D-14	P-2	PY74			
	J-20	D-20	P-2	CB			
S-75	J-3	D-3	P-3	PB15:3	1	◎	本発明
	J-9	D-9	P-3	PR122			
	J-15	D-15	P-3	PY74			
	J-21	D-21	P-3	CB			
S-76	J-4	D-4	P-4	PB15:3	1	◎	本発明
	J-10	D-10	P-4	PR122			
	J-16	D-16	P-4	PY74			
	J-22	D-22	P-4	CB			
S-77	J-5	D-5	P-5	PB15:3	1	○	本発明
	J-11	D-11	P-5	PR122			
	J-17	D-17	P-5	PY74			
	J-23	D-23	P-5	CB			
S-78	J-6	D-6	P-6	PB15:3	1	◎	本発明
	J-12	D-12	P-6	PR122			
	J-18	D-18	P-6	PY74			
	J-24	D-24	P-6	CB			
S-79	J-2	D-2	P-2	PB15:3	1	◎	本発明
	J-8	D-8	P-2	PR122			
	J-14	D-14	P-2	PY74			
	J-21	D-21	P-3	CB			
S-80	J-3	D-3	P-3	PB15:3	1	○	本発明
	J-9	D-9	P-3	PR122			
	J-15	D-15	P-3	PY74			
	J-58	D-26	P-8	PB15:3			
S-81	J-25	D-25	P-7	PB15:3	1	×	比較例
	J-27	D-27	P-7	PR122			
	J-29	D-29	P-7	PY74			
	J-31	D-31	P-7	CB			
S-82	J-26	D-26	P-8	PB15:3	1	×	比較例
	J-28	D-28	P-8	PR122			
	J-30	D-30	P-8	PY74			
	J-32	D-32	P-8	CB			
S-83	J-3	D-3	P-3	PB15:3	2	×	比較例
	J-9	D-9	P-3	PR122			
	J-15	D-15	P-3	PY74			
	J-21	D-21	P-3	CB			

10

20

30

40

【 0 1 8 8 】

【表 7】

インクセット	水性インク組成物	顔料分散物	分散剤	顔料	処理液	色にじみ	備考
S-84	J-33	D-1	P-1	PB15:3	1	△	本発明
	J-39	D-7	P-1	PR122			
	J-45	D-13	P-1	PY74			
	J-51	D-19	P-1	CB			
S-85	J-34	D-2	P-2	PB15:3	1	◎	本発明
	J-40	D-8	P-2	PR122			
	J-46	D-14	P-2	PY74			
	J-52	D-20	P-2	CB			
S-86	J-35	D-3	P-3	PB15:3	1	◎	本発明
	J-41	D-9	P-3	PR122			
	J-47	D-15	P-3	PY74			
	J-53	D-21	P-3	CB			
S-87	J-36	D-4	P-4	PB15:3	1	◎	本発明
	J-42	D-10	P-4	PR122			
	J-48	D-16	P-4	PY74			
	J-54	D-22	P-4	CB			
S-88	J-37	D-5	P-5	PB15:3	1	○	本発明
	J-43	D-11	P-5	PR122			
	J-49	D-17	P-5	PY74			
	J-55	D-23	P-5	CB			
S-89	J-38	D-6	P-6	PB15:3	1	◎	本発明
	J-44	D-12	P-6	PR122			
	J-50	D-18	P-6	PY74			
	J-56	D-24	P-6	CB			
S-90	J-34	D-2	P-2	PB15:3	1	◎	本発明
	J-40	D-8	P-2	PR122			
	J-46	D-14	P-2	PY74			
	J-53	D-21	P-3	CB			
S-91	J-35	D-3	P-3	PB15:3	1	○	本発明
	J-41	D-9	P-3	PR122			
	J-47	D-15	P-3	PY74			
	J-64	D-32	P-8	CB			
S-92	J-57	D-25	P-7	PB15:3	1	×	比較例
	J-59	D-27	P-7	PR122			
	J-61	D-29	P-7	PY74			
	J-63	D-31	P-7	CB			
S-93	J-58	D-26	P-8	PB15:3	1	×	比較例
	J-60	D-28	P-8	PR122			
	J-62	D-30	P-8	PY74			
	J-64	D-32	P-8	CB			
S-94	J-35	D-3	P-3	PB15:3	2	×	比較例
	J-41	D-9	P-3	PR122			
	J-47	D-15	P-3	PY74			
	J-53	D-21	P-3	CB			

## 【0189】

表 4 ~ 表 7 から、本発明のインクセットに含まれる水性インク組成物は、吐出安定性、吐出回復性に優れることが分かる。また本発明のインクセット用いて形成した画像は、色にじみの発生が抑制され、画質、耐擦性および耐ブロッキング性のいずれにおいても優れた結果を示すことが分かる。

10

20

30

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 柿野 竜輝  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 石塚 孝宏  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 佐々田 美里  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H186 AA02 AA05 AB02 AB05 AB11 AB12 AB13 AB23 AB27 AB54  
AB55 AB58 AB61 BA08 DA12 FA14 FA16 FA18 FB11 FB15  
FB16 FB17 FB25 FB29 FB30 FB36 FB44 FB46 FB54  
4J039 AD17 AD20 AD21 BA04 BA13 BA15 BA16 BC07 BC12 BC16  
BC19 BC33 BC56 BC59 BE01 BE12 BE22 BE27 BE32 CA03  
CA06 EA36 EA47 GA24