

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5591770号
(P5591770)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int. Cl. F I
C09D 11/30 (2014.01) C O 9 D 11/30
B 4 1 M 5/00 (2006.01) B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J 2/01 (2006.01) B 4 1 M 5/00 A
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 17 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2011-177712 (P2011-177712)
 (22) 出願日 平成23年8月15日 (2011.8.15)
 (65) 公開番号 特開2013-40273 (P2013-40273A)
 (43) 公開日 平成25年2月28日 (2013.2.28)
 審査請求日 平成24年12月17日 (2012.12.17)

(73) 特許権者 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 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 弘中 幸治
 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 下原 憲英
 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

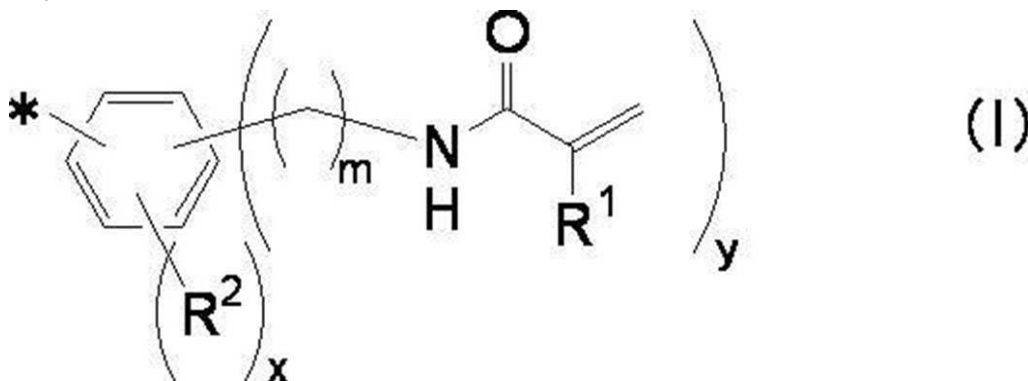
(54) 【発明の名称】 インク組成物、画像形成方法、及び印刷物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)で表される部分構造を有する繰り返し単位とカルボン酸塩を有する繰り返し単位とを含む高分子化合物、(B) 色材、及び(D) 水を含む、前記(A) 高分子化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対して、0.1~20質量%であるインク組成物。

【化1】



10

(一般式(I)中、mは0~10の整数を表し、xは0~4の整数を表し、yは1~3

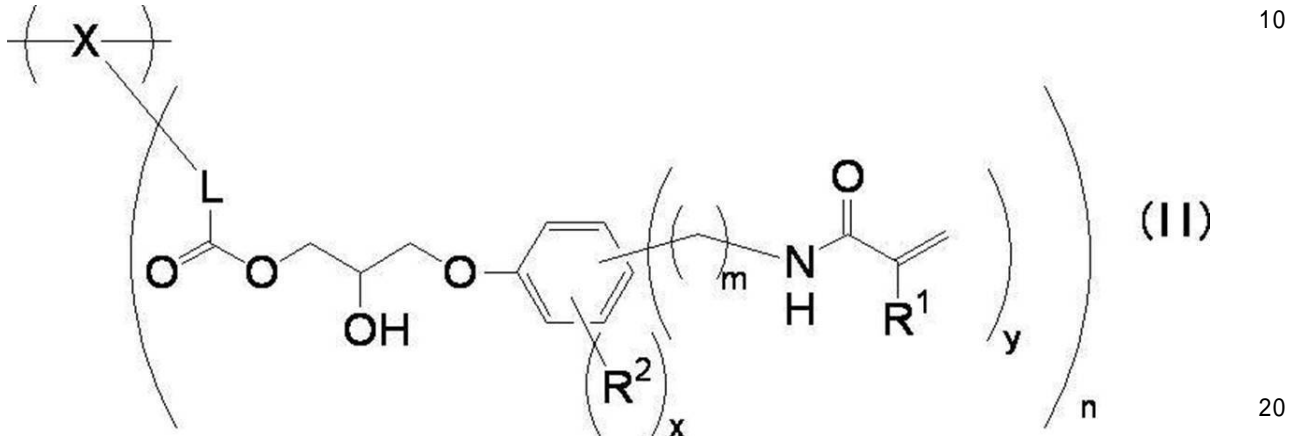
20

の整数を表し、 $1 \leq x + y \leq 5$ である。 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^1 が複数存在する場合は、複数存在する R^1 は同じでも異なってもよい。 R^2 はアルキル基、アルコキシ基、アルキレン基、又はアルケニレン基を表し、 R^2 が複数存在する場合は、複数存在する R^2 は同じでも異なってもよく、 R^2 同士が互いに結合して環を形成していてもよい。 $*$ は隣接する部位との結合位置を表す。)

【請求項2】

前記一般式(I)で表される部分構造を有する繰り返し単位が、下記一般式(II)で表される繰り返し単位である請求項1に記載のインク組成物。

【化2】

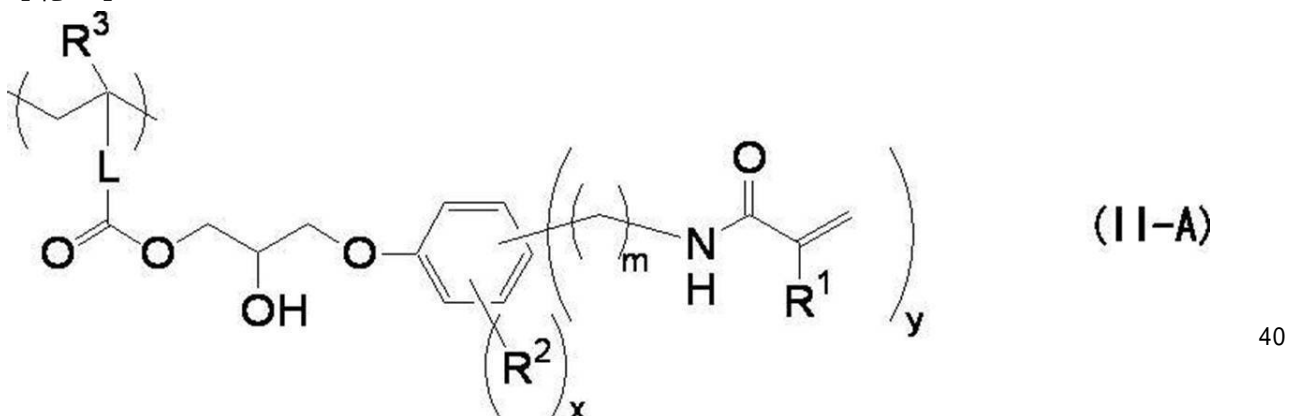


(一般式(II)中、 R^1 、 R^2 、 x 、および y は一般式(I)における R^1 、 R^2 、 x 、および y とそれぞれ同義である。 L は単結合又は2価の連結基を表す。 X は $(2+n)$ 価の連結基を表す。 m は0又は1を表し、 n は1~4の整数を表す。 $1 \leq x + y \leq 5$ である。)

【請求項3】

前記一般式(II)で表される繰り返し単位が、下記一般式(II-A)で表される繰り返し単位である請求項2に記載のインク組成物。

【化3】



(一般式(II-A)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。 R^1 、 R^2 、 L 、 x 、 y 、および m は、一般式(II)における R^1 、 R^2 、 L 、 x 、 y 、および m とそれぞれ同義である。)

【請求項4】

前記一般式(II-A)で表される繰り返し単位が、下記一般式(II-B)で表される繰り返し単位である請求項3に記載のインク組成物。

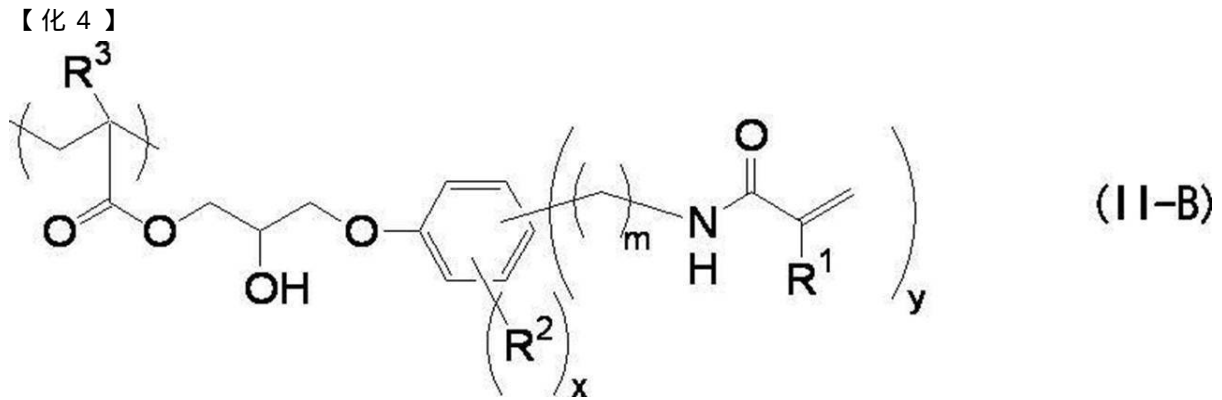
10

20

30

40

50



10

(一般式(II-B)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 y 、および m は、一般式(II)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 y 、および m とそれぞれ同義である。)

【請求項 5】

前記(A)高分子化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対して、0.5質量%～15質量%である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項 6】

前記(A)高分子化合物における一般式(I)で表される部分構造中の(メタ)アクリルアミド基の含有量が、前記(A)高分子化合物の全質量に対して、0.1mmol/g～4mmol/gである請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインク組成物。

20

【請求項 7】

前記(A)高分子化合物の重量平均分子量が、2000～200000である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項 8】

さらに、(C)有機溶剤を含有する請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項 9】

前記(C)有機溶剤の含有量が、インク組成物の総質量に対して5～95質量%である請求項8に記載のインク組成物。

30

【請求項 10】

前記(C)有機溶剤の含有量が、インク組成物の総質量に対して40～90質量%である請求項8又は請求項9に記載のインク組成物。

【請求項 11】

前記(D)水の含有量が、インク組成物の総質量に対して5～95質量%である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項 12】

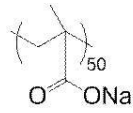
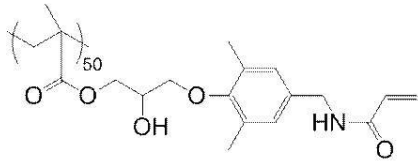
前記(D)水の含有量が、インク組成物の総質量に対して40～90質量%である請求項1～請求項8及び請求項11のいずれか1項に記載のインク組成物。

40

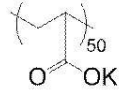
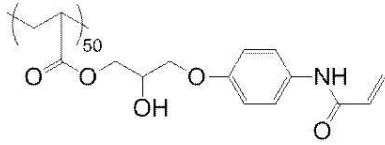
【請求項 13】

前記(A)高分子化合物が、下記構造式(A-1)～(A-3)及び(A-5)～(A-16)のいずれかで表される化合物である請求項1～請求項12のいずれか1項に記載のインク組成物。

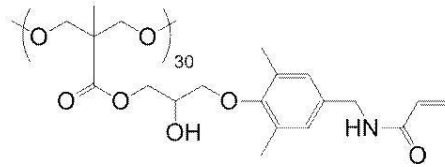
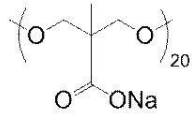
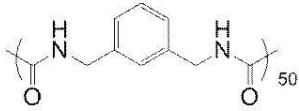
【化 5】



(A-1)
(Mw: 10,000)

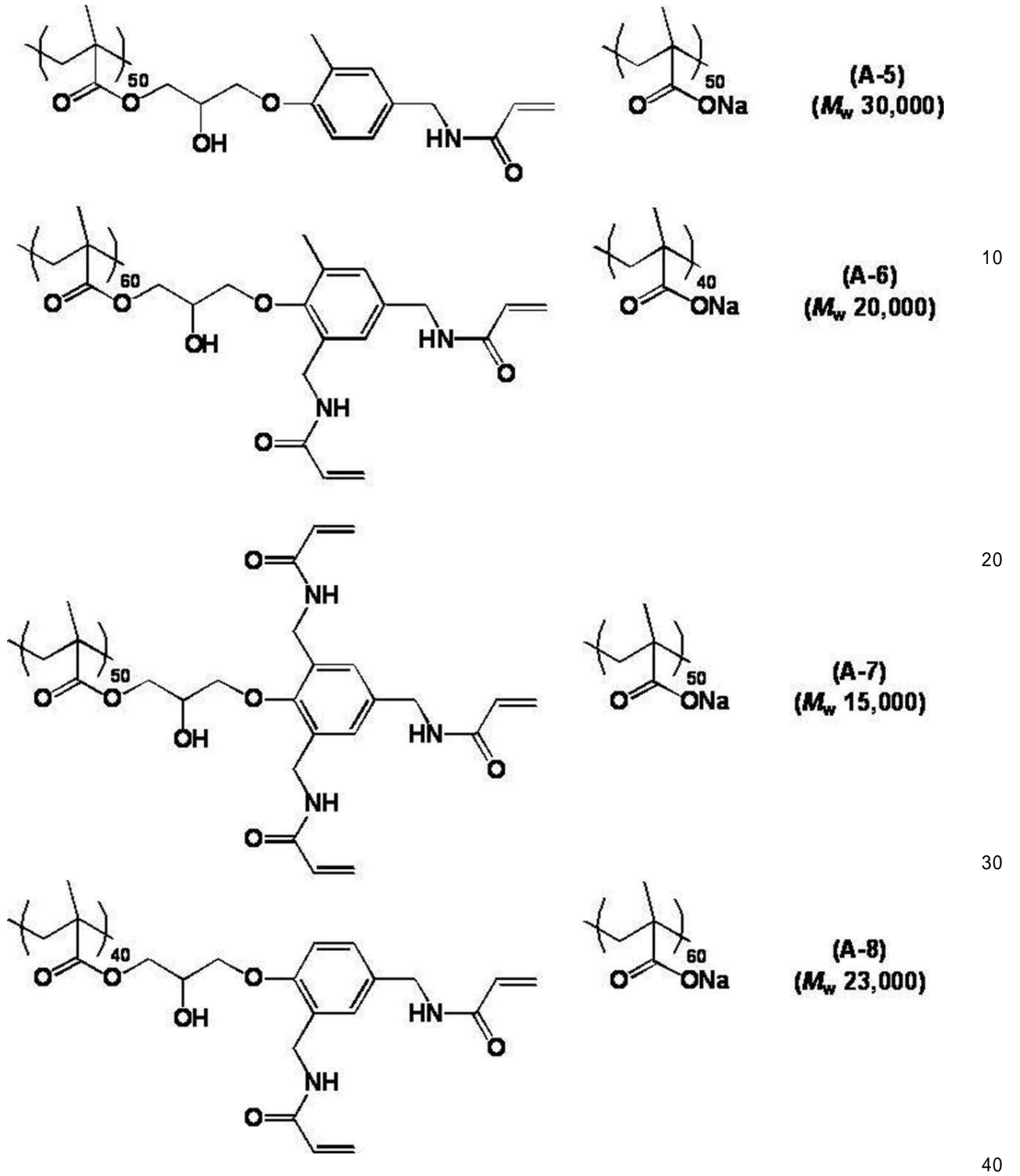


(A-2)
(Mw: 8,000)

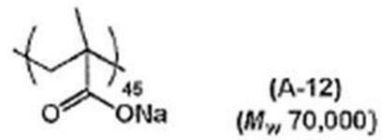
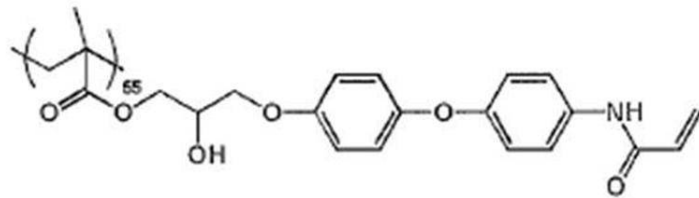
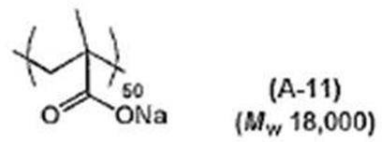
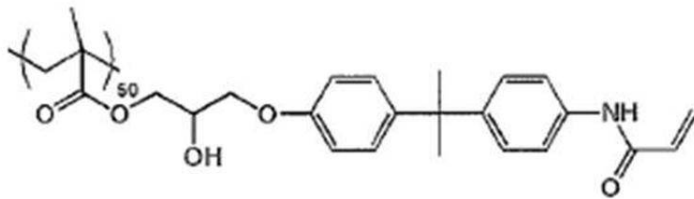
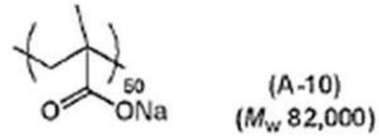
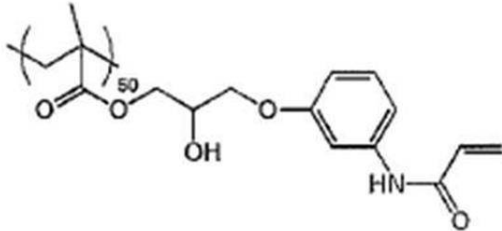
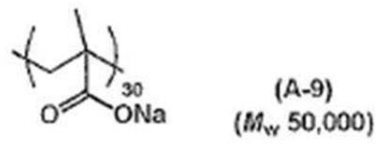
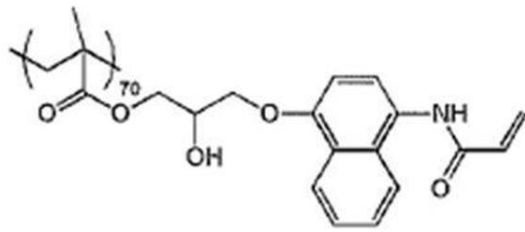


(A-3)
(Mw: 10,000)

【化6】



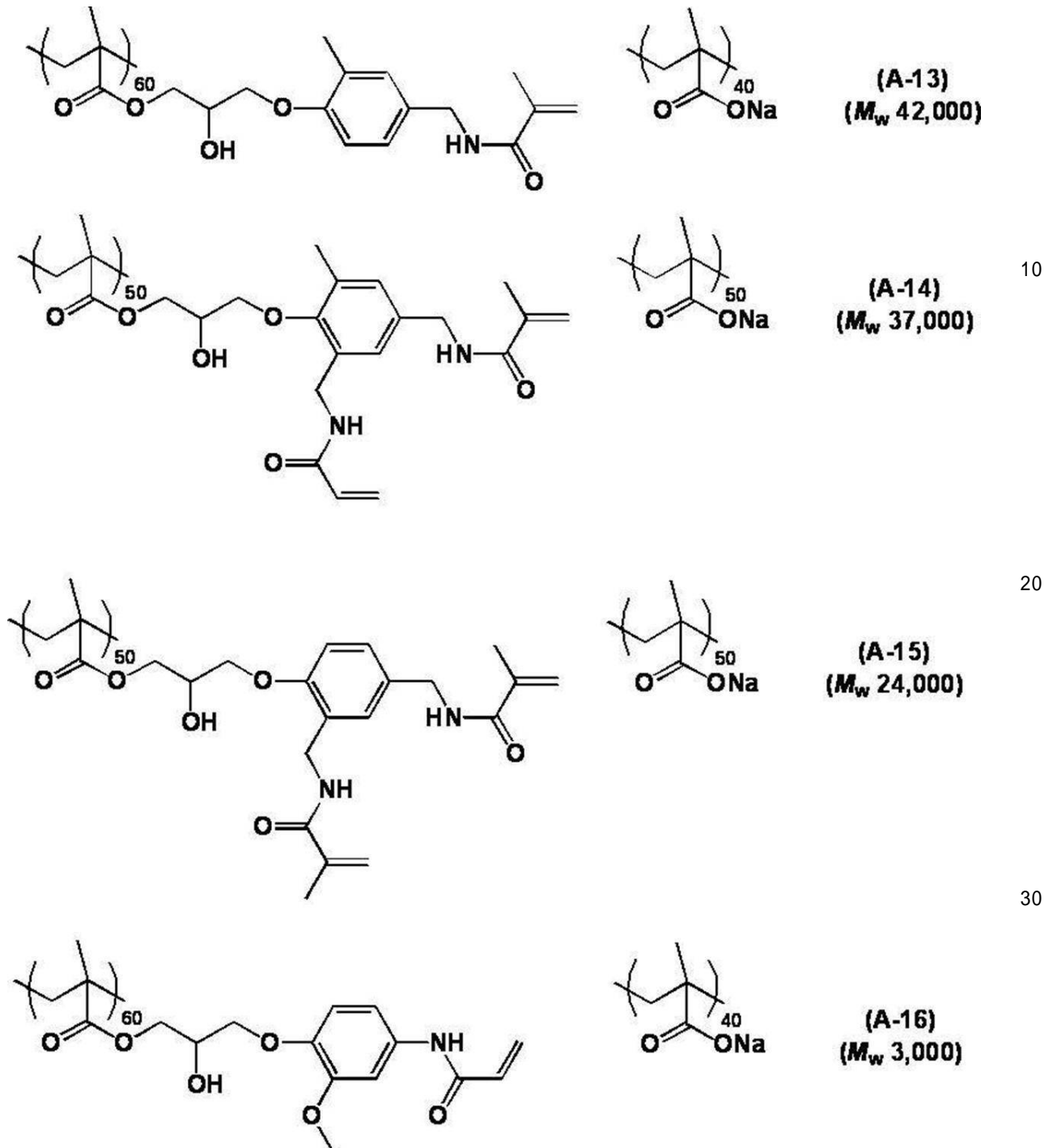
【化7】



10

20

【化 8】



【請求項 1 4】

インクジェット記録用である、請求項 1 ~ 請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

40

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 請求項 1 4 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、
付与したインク組成物を加熱乾燥する工程と、
加熱乾燥したインク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

【請求項 1 6】

前記インク付与工程が、インクジェット法により前記インク組成物を記録媒体上に付与する工程である、請求項 1 5 に記載の画像形成方法。

50

【請求項 17】

記録媒体上に、請求項 1 ~ 請求項 14 のいずれか 1 項に記載のインク組成物により形成されたか、或いは、請求項 15 又は請求項 16 に記載の画像形成方法によって記録された画像を有する印画物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録用インク組成物、画像形成方法、及び印画物に関する。

【背景技術】

【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び熔融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。インクジェット方式による画像の記録に用いられるインク組成物のなかでも、活性エネルギー線硬化型水性インクは、画像の印刷、記録媒体に印刷適性を付与するための前処理、印刷された画像の保護・装飾の後処理などに好適に使用でき、また、水を主成分とすることから安全性に優れ、低粘度化によって高密度インクジェット記録への適用が可能になるなど、多くの優れた特徴、可能性を有する技術である。

【0003】

市販の活性エネルギー線硬化型インクの多くは、比較的分子量の低いモノマー類やオリゴマー類の組み合わせが多く、硬化後に未反応モノマーやオリゴマー類などの分子量の小さい化合物が残存すると、画像表面に浸出してベタつきを生じる、また、色材との混合安定性に乏しいために色材として顔料を用いた場合には凝集が生じ、色材として染料を用いた場合には染料の析出や結晶化などが起こり、インクジェット記録用に用いたときには、ノズル詰まりや印刷画像の色調が変化してしまうという種々の問題を生じる懸念がある。

【0004】

このような問題を解決するため、ポリビニルアルコールの側鎖に重合性二重結合基を導入した水性インクジェットインク用の活性光線硬化型組成物が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

また、特許文献 2 には、カルボキシル基を有する高分子化合物にアクリルアミド基を有するエポキシ化合物を反応させた不飽和基含有カルボン酸化合物と、有機溶剤または反応性単量体を含む希釈剤とを有するソルダーレジスト用樹脂組成物が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008 - 045047 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 009244 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記特許文献 1 に記載された方法では、未だ吐出安定性が不十分であり、さらに、得られた画像、印画物の耐水性は不十分であり、過酷な条件での耐水性、耐溶剤性を要求される市場のニーズを満たすものではなかった。

また、特許文献 2 に記載されたソルダーレジスト用樹脂組成物は、得られた画像の耐水性、耐溶剤性に優れるインク組成物は得られず、また、特許文献 2 に記載のソルダーレジスト用樹脂組成物をインクジェット記録用インクに適用したときには、吐出性が不十分であり、特許文献 2 に記載のソルダーレジスト用樹脂組成物は希アルカリ水溶液で現像が可能なソルダーレジストに適する樹脂組成物を提供するにとどまるものであった。

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、上記の事情に照らし、記録した画像の耐水性、耐溶剤性に優れ、インクジェット記録用のインク組成物とした場合に吐出性に優れるインク組

10

20

30

40

50

成物を提供することである。

また、本発明は、該インク組成物を用いた画像形成方法、および印画物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】

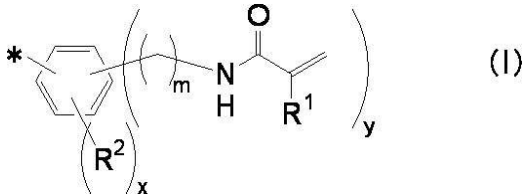
【0008】

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 > (A) 下記一般式 (I) で表される部分構造を有する繰り返し単位とカルボン酸塩を有する繰り返し単位とを含む高分子化合物、(B) 色材、及び (D) 水含有し、前記 (A) 高分子化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対して、0.1 ~ 20 質量% であるインク組成物。

【0009】

【化1】



【0010】

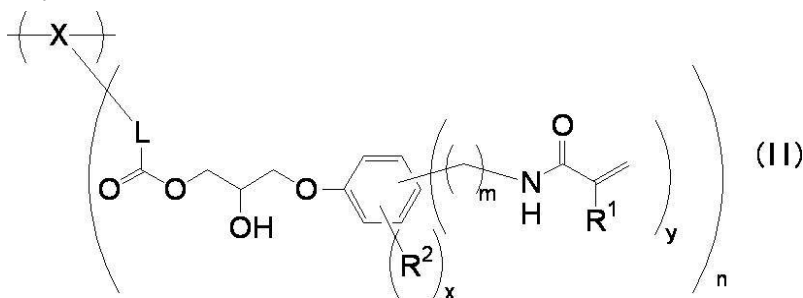
(一般式 (I) 中、m は 0 ~ 10 の整数を表し、x は 0 ~ 4 の整数を表し、y は 1 ~ 3 の整数を表し、 $1 \leq x + y \leq 5$ である。R¹ は水素原子又はメチル基を表し、R¹ が複数存在する場合は、複数存在する R¹ は同じでも異なってもよい。R² はアルキル基、アルコキシ基、アルキレン基、又はアルケニレン基を表し、R² が複数存在する場合は、複数存在する R² は同じでも異なってもよく、R² 同士が互いに結合して環を形成していてもよい。* は隣接する部位との結合位置を表す。)

【0011】

< 2 > 前記一般式 (I) で表される部分構造を有する繰り返し単位が、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位である < 1 > に記載のインク組成物。

【0012】

【化2】



【0013】

(一般式 (II) 中、R¹、R²、x、および y は一般式 (I) における R¹、R²、x、および y とそれぞれ同義である。L は単結合又は 2 価の連結基を表す。X は (2+n) 価の連結基を表す。m は 0 又は 1 を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表す。 $1 \leq x + y \leq 5$ である。)

【0014】

< 3 > 前記一般式 (II) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (II-A) で表される繰り返し単位である < 2 > に記載のインク組成物。

【0015】

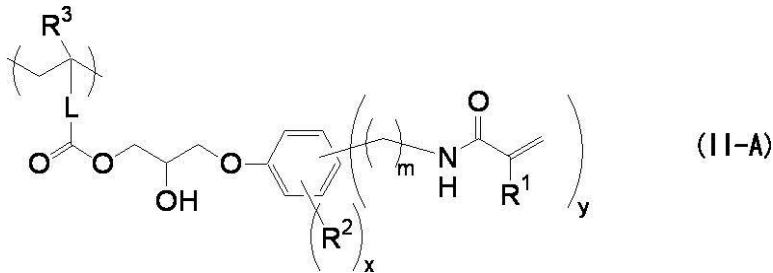
10

20

30

40

【化3】



【0016】

(一般式(II-A)中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表す。 R^1 、 R^2 、 L 、 x 、 y 、および m は、一般式(II)における R^1 、 R^2 、 L 、 x 、 y 、および m とそれぞれ同義である。)

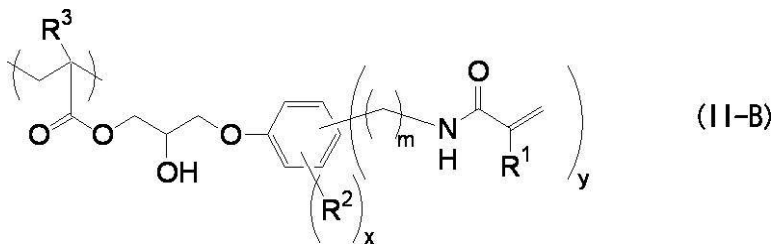
10

【0017】

<4> 前記一般式(II-A)で表される繰り返し単位が、下記一般式(II-B)で表される繰り返し単位である<3>に記載のインク組成物。

【0018】

【化4】



20

【0019】

(一般式(II-B)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 y 、および m は、一般式(II)における R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 y 、および m とそれぞれ同義である。)

【0020】

<5> 前記(A)高分子化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対して、0.5質量%~15質量%である<1>~<4>のいずれか1項に記載のインク組成物。

30

【0021】

<6> 前記(A)高分子化合物における一般式(I)で表される部分構造中の(メタ)アクリルアミド基の含有量が、前記(A)高分子化合物の全質量に対して、0.1mmol/g~4mmol/gである<1>~<5>のいずれか1項に記載のインク組成物。

<7> 前記(A)高分子化合物の重量平均分子量が、2000~200000である<1>~<6>のいずれか1項に記載のインク組成物。

【0022】

<8> さらに、(C)有機溶剤を含有する<1>~<7>のいずれか1項に記載のインク組成物。

<9> 前記(C)有機溶剤の含有量が、インク組成物の総質量に対して5~95質量%である<8>に記載のインク組成物。

40

<10> 前記(C)有機溶剤の含有量が、インク組成物の総質量に対して40~90質量%である<8>又は<9>に記載のインク組成物。

【0023】

<11> 前記(D)水の含有量が、インク組成物の総質量に対して5~95質量%である<1>~<8>のいずれか1項に記載のインク組成物。

<12> 前記(D)水の含有量が、インク組成物の総質量に対して40~90質量%である<1>~<8>及び<11>のいずれか1項に記載のインク組成物。

<13> 前記(A)高分子化合物が、下記構造式(A-1)~(A-3)及び(A-5)~(A-16)のいずれかで表される化合物である<1>~<12>のいずれか1項に

50

記載のインク組成物。

【 0 0 2 4 】

< 1 4 > インクジェット記録用である、< 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 1 5 > < 1 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、付与したインク組成物を加熱乾燥する工程と、加熱乾燥したインク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

【 0 0 2 5 】

< 1 6 > 前記インク付与工程が、インクジェット法により前記インク組成物を記録媒体上に付与する工程である、< 1 5 > に記載の画像形成方法。

< 1 7 > 記録媒体上に、< 1 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物により形成されたか、或いは、< 1 5 > 又は < 1 6 > に記載の画像形成方法によって記録された画像を有する印画物。

【 0 0 2 6 】

本発明のメカニズムは明らかではないが、発明者は以下のように推察する。本発明における一般式 (I) で表される部分構造を側鎖に有する高分子化合物は、カルボキシル基を有するポリマーに一般式 (I) で表される部分構造を有するエポキシ環化合物を付加させた高分子化合物である。この一般式 (I) で表される部分構造に含まれる炭素炭素の不飽和結合は、高分子の側鎖の末端に位置するので、本発明の高分子化合物を含むインク組成物は、放射線、あるいは熱に対する硬化性が飛躍的に向上し、記録した画像は耐水性、耐溶剤性に優れたものとなったものと考えられる。

さらに、前記高分子化合物が有する一般式 (I) で表される部分構造は芳香環を含んでおり、これによって色材の分散性が向上し、また、前記した高分子化合物の含有量を、インク組成物の全質量に対して、0 . 1 ~ 2 0 質量% 含むことによって、(B) 色材の分散安定性に優れたインク組成物となるので、インクジェット記録で吐出したときに、色材の凝集等によるインクジェットノズルや配管部の詰まりがなく、安定な吐出性を実現できたものと考えられる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、記録した画像の耐水性、耐溶剤性に優れ、インクジェット記録用のインク組成物とした場合に吐出性に優れるインク組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、該インク組成物を用いた画像形成方法、および印画物を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

インク組成物

以下に、本発明のインク組成物を構成する各成分について、詳細に説明する。

本発明のインク組成物は、(A) 下記一般式 (I) で表される部分構造を側鎖に有する高分子化合物 (以下、適宜「特定高分子化合物」と称する。)、及び (B) 色材を含有し、特定高分子化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対して、0 . 1 ~ 2 0 質量% であることを特徴とする。

ただし本発明では、特定高分子化合物がさらにカルボン酸塩を有する繰り返し単位を含み、かつ、特定高分子化合物及び (B) 色材の他に、さらに (D) 水を含有するインク組成物を適用する。

【 0 0 2 9 】

< (A) 一般式 (I) で表される部分構造を側鎖に有する高分子化合物 = 特定高分子化合物 >

本発明のインク組成物は、(A) 下記一般式 (I) で表される部分構造を側鎖に有する高分子化合物 (特定高分子化合物) を含む。

【 0 0 3 0 】

10

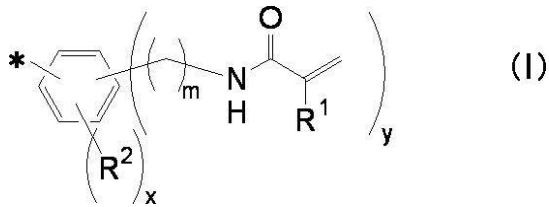
20

30

40

50

【化5】



【0031】

(一般式(I)中、 m は0～10の整数を表し、 x は0～4の整数を表し、 y は1～3の整数を表し、 $1 \leq x + y \leq 5$ である。 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^1 が複数存在する場合は、複数存在する R^1 は同じでも異なってもよい。 R^2 はアルキル基、アルコキシ基、又はアルケニレン基を表し、 R^2 が複数存在する場合は、複数存在する R^2 は同じでも異なってもよく、 R^2 同士が互いに結合して環を形成していてもよい。 $*$ は隣接する部位との結合位置を表す。)

10

【0032】

一般式(I)中、 R^2 が表すアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基であり、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基などであり、これらのうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。特に好ましくは、メチル基である。

20

【0033】

一般式(I)中、 R^2 が表すアルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基であり、炭素数1～5アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などであり、これらのうち、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。特に好ましくは、メトキシ基である。

【0034】

また、一般式(I)中、複数存在する R^2 同士が結合して環を形成するとき、 R^2 は炭素数3～4のアルケニレン基を表し、炭素数4のアルケニレン基が好ましい。アルケニレン基の具体例としては、プロペニレン基、ブテニレン基などであり、これらのうち、ブテニレン基が好ましい。環構造としては例えば、ナフタレン環などであり、これらの環は置換基を有していてもよい。

30

また、一般式(I)において、 R^2 が複数存在する場合は、複数存在する R^2 は同じでも異なってもよい。

【0035】

一般式(I)中、 m は0～10の整数を表し、好ましくは0～5の整数であり、0～2の整数が特に好ましい。

x は0～4の整数を表し、好ましくは0～2の整数である。また、 y は1～3の整数を表し、好ましくは1～2の整数である。

$1 \leq x + y \leq 5$ であるが、好ましくは、 $1 \leq x + y \leq 3$ である。

40

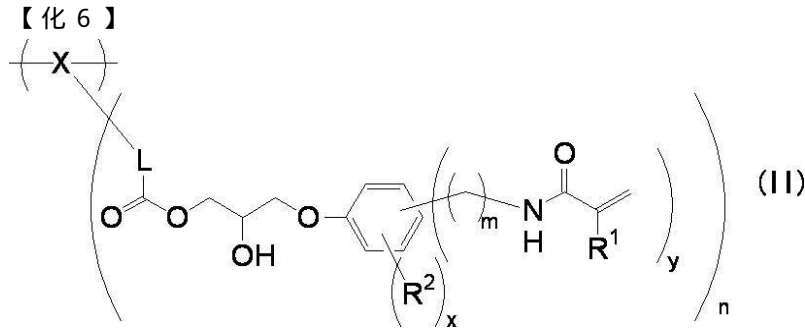
【0036】

一般式(I)においては、 R^1 が、水素原子であり、 R^2 がメチル基であり、 m が0～2の整数であり、 x が0～2の整数であり、 $1 \leq x + y \leq 3$ であることが特に好ましい。

【0037】

前記(A)一般式(I)で表される部分構造を側鎖に有する高分子化合物は、下記一般式(II)で表される繰り返し単位を含む重合体であることが好ましい。

【0038】



【0039】

(一般式(II)中、 R^1 、 R^2 、 x 、および y は一般式(I)における R^1 、 R^2 、 x 、および y とそれぞれ同義である。Lは単結合又は2価の連結基を表す。Xは $(2+n)$ 価の連結基を表す。 m は0又は1を表し、 n は1~4の整数を表す。1 $x+y$ 5である。)

【0040】

一般式(II)中、Xは $(2+n)$ 価の連結基を表す。 n は1~4の整数であり、1~3であることが好ましく、1~2であることがより好ましく、1であることが特に好ましい。

$(2+n)$ 価の連結基としては、炭素数1~10の連結基であることが好ましい。炭素数1~10の $(2+n)$ 価の連結基としては、炭素数1~10のアルカンまたはシクロアルカンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物から水素原子を $(2+n)$ 個除いた残基等が挙げられる。 $(2+n)$ 価の連結基で表されるアルカン残基は、直鎖であっても分岐していてもよい。具体的には、メタン、エタン、プロパン、2-メチルプロパン、ブタン、2-メチルブタン、ペンタン、シクロヘキサン等のアルカンまたはシクロアルカンから水素原子を $(2+n)$ 個除いた残基が挙げられるが、これらに制限されるものではない。Xの炭素数は3~7であることが好ましく、炭素数3~5であることが最も好ましい。また、これらのアルカン残基、及びシクロアルカン残基中には、エーテル結合、アミド結合、芳香環、水酸基、カルボキシル基等が存在していてもよい。

【0041】

これらの基の中でも、Xとしては、エタン、プロパン、水酸基を2つ有する2-メチルプロパン、水酸基を2つ有する2-メチルブタンから水素原子を $(2+n)$ 個除いた残基が好ましい。

【0042】

一般式(II)中、Lが表す2価の連結基としては、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数6~20のアリーレン基又は炭素数7~30のアラルキレン基であることが好ましく、炭素数1~20のアルキレン基であることがさらに好ましい。前記アルキレン基及びアラルキレン基中に含まれるアルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。また、前記アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基中には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、またはスルフィド結合が存在していてもよく、水酸基で置換されていてもよい。

【0043】

Lが炭素数1~20のアルキレン基である場合、アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。Lがアルキレン基である場合の炭素数は1~12であることがより好ましく、炭素数1~8であることがさらに好ましい。Lが表すアルキレン基の具体例としては、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_4H_7(C_4H_9)C_4H_8-$ 、 $-C_{18}H_{36}-$ 、1,4-trans-シクロヘキシレン基、 $-C_2H_4-OCO-NH-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-OCO-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-$ 、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-O-C_5H_{10}-O-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-O-CH_2-$ 、 $-C_3H_6-O-CH_2-$ 、 $-C_4H_8-O-CH_2-$ 、 $-C_5H_{10}-O-CH_2-$ 、 $-C_6H_{12}-O-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-NH-$

10

20

30

40

50

COO-、-C₂H₄-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OCO-、-CH₂-CH(OH)-CH₂-、-C₂H₄-OCO-、-C₂H₄-O-C₅H₁₀-、-CH₂-O-C₅H₉(C₅H₁₁)-、-C₂H₄-NH-COO-C₂H₄-、-C₂H₄-CONH-C₂H₄-、-C₄H₈-OCONH-C₆H₁₂-、-CH₂-OCONHC₁₀H₂₀-、-CH₂CH(OH)CH₂-等を挙げることができる。

【0044】

Lが炭素数6~20のアリーレン基である場合、アリーレン基の炭素数は6~18であることが好ましく、6~14であることがさらに好ましく、6~10であることが特に好ましい。Lが表すアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ピフェニレン基、-C₆H₄-CO-C₆H₄-、-C₆H₄-S-、ナフチレン基等を挙げることができる。

10

【0045】

Lが炭素数7~30のアラルキレン基である場合、アラルキレン基の炭素数は7~18であることが好ましく、7~14であることがさらに好ましく、7~10であることが特に好ましい。アラルキレン基の具体例としては、-C₃H₆-C₆H₄-、-C₂H₄-C₆H₄-C₆H₄-、-CH₂-C₆H₄-C₆H₄-C₂H₄-、-C₂H₄-OCO-C₆H₄-、-C₆H₄-O-CH₂-、-C₂H₄-C₆H₄-O-CH₂-、-C₂H₄-C₆H₃(O-CH₃)-O-CH₂-、-C₂H₄-O-C₂H₄-C₆H₄-S-等を挙げることができる。

【0046】

これらの基の中でも、Lとしては、-CH₂-、-C₂H₄-が好ましい。

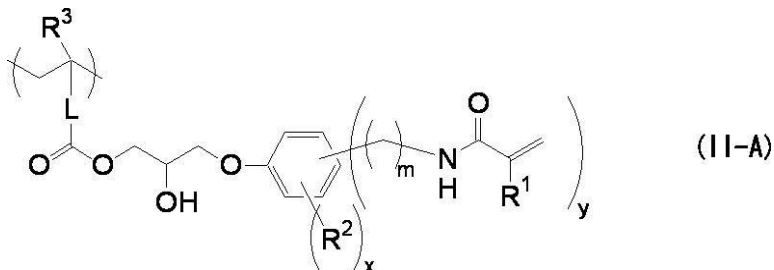
20

【0047】

前記一般式(II)で表される繰り返し単位が、下記一般式(II-A)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0048】

【化7】



30

【0049】

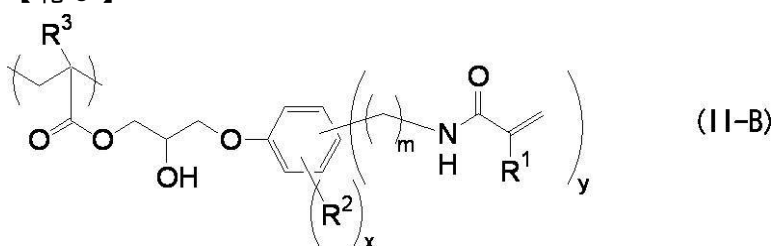
(一般式(II-A)中、R³は水素原子又はメチル基を表す。R¹、R²、L、x、y、およびmは、一般式(II)におけるR¹、R²、L、x、y、およびmとそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。)

【0050】

さらに、前記一般式(II-A)で表される繰り返し単位が、下記一般式(II-B)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0051】

【化8】



40

【0052】

(一般式(II-B)中、R¹、R²、R³、x、y、およびmは、一般式(II)におけ

50

る R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 、 y 、および m とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。)

【0053】

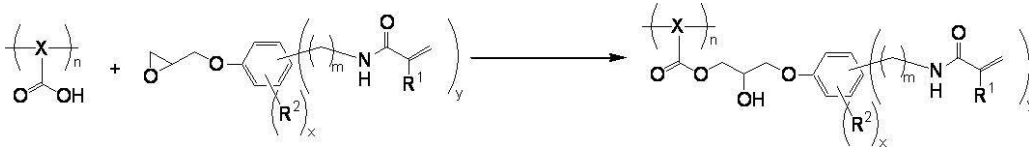
本発明における特定高分子化合物は、下記のスキームで示すように、ポリマーが有するカルボキシル基に、一般式(I)で表されるアクリルアミド基を部分構造として有するエポキシ化合物を反応させることによって合成することができる。

なお、下記のスキームは一般式(II)におけるLが単結合のエポキシ化合物を用いた例であるが、Lが2価の連結基である場合でも同様である。

下記のスキームでXは、一般式(II)におけるXを表す。

【0054】

【化9】



【0055】

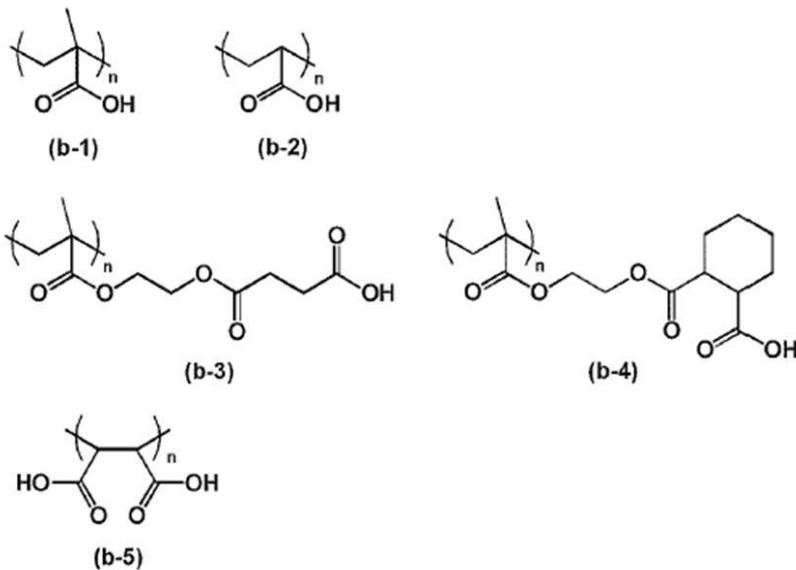
上記のスキームにおけるポリマーが有するカルボキシル基の例としては、下記のような構造を挙げることができるが、これらの構造に限定されるものではなく、側鎖に複数のカルボキシル基を有するポリマーであれば、どのようなポリマーでも制限はない。

下記に記載のポリマーが有するカルボキシル基の構造のうち、特に好ましくはアクリル酸、またはメタクリル酸構造を含むポリマーである。

なお、上記スキームにおける n 、および下記に記載のポリマーが有するカルボキシル基における n は繰り返し単位の繰り返し数を示す。また下記のポリマーが有するカルボキシル基において、(b-6)、および(b-11)は、主鎖構造がポリウレタン構造である。下記構造の中では、(b-1)、(b-2)、(b-3)、(b-4)が好ましく、(b-1)、(b-2)が特に好ましい。

【0056】

【化10】



【0057】

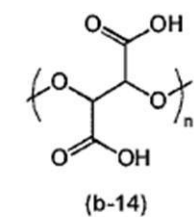
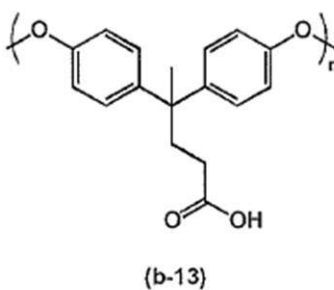
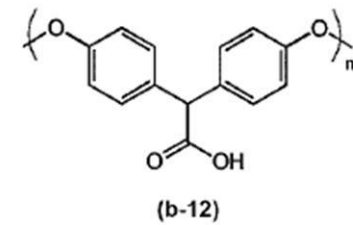
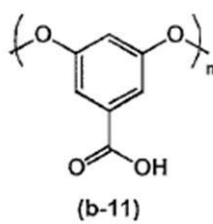
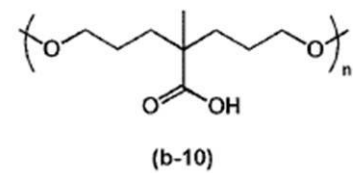
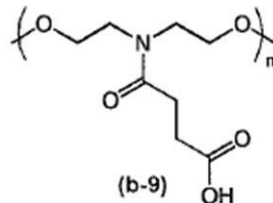
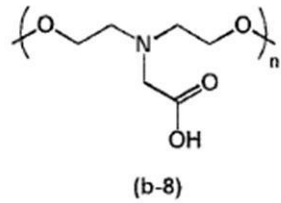
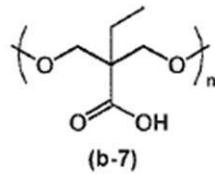
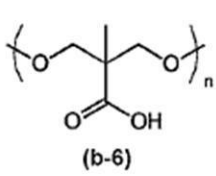
10

20

30

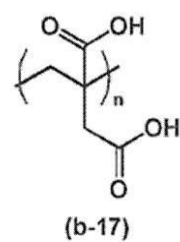
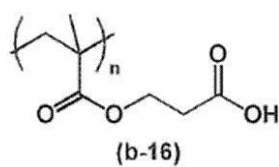
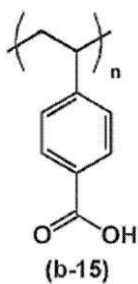
40

【化 1 1】



【 0 0 5 8 】

【化 1 2】



【 0 0 5 9 】

上記したカルボキシル基を有するポリマーは、カルボキシル基を有するモノマーを重合させて得ることができる。また、カルボキシル基を有するポリマーは、カルボキシル基を有するモノマーとカルボキシル基を有さないモノマーとを共重合させて得たものでもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

カルボキシル基を有さないモノマーの例としては、(メタ)アクリレート、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、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

具体的には、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、2 - フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビス(4 - (メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、N - メチロールアクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、エポキシ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2 - ビス(4 - メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等の(メタ)アクリル誘導体；その他、アリルグリシジエーテル等のアリル化合物の誘導体などが挙げられる。更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品若しくは業界で公知のラジカル重合性のモノマーを用いることができる。

【 0 0 6 2 】

また、上記したカルボキシル基を有するポリマーは、カルボキシル基を有する多価アルコール(好ましくは2価アルコール)をジイソシアネート化合物と反応させて得ることができる。このようなジイソシアネート化合物の例としては、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2, 4 - もしくは2, 6 - トリレンジイソシアネート(TDI)、m - もしくはp - フェレンジイソシアネート、1, 3 - もしくは1, 4 - キシリレンジイソシアネート(XDI)、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート(NDI)、3, 3 - ジメチル - 4, 4 - ビフェレンジイソシアネート(TODI)ヘキサメレンジイソシアネート(HDI)、水添MDI(H12MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などである。

【 0 0 6 3 】

本発明の特定高分子化合物は、上記スキームに示したように、上述のカルボキシル基を有するポリマーに、一般式(I)で表されるアクリルアミド基を部分構造として有するエポキシ化合物を付加して、合成される。

一般式(I)で表されるアクリルアミド基を部分構造として有するエポキシ化合物は、エポキシ環と一般式(I)で表されるアクリルアミド基とを有していればどのような化合物でもよいが、好ましい化合物として下記に示す化合物が挙げられる。特に好ましくは、下記のうち(m - 1) ~ (m - 3)である。ただし、本発明においては、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 6 4 】

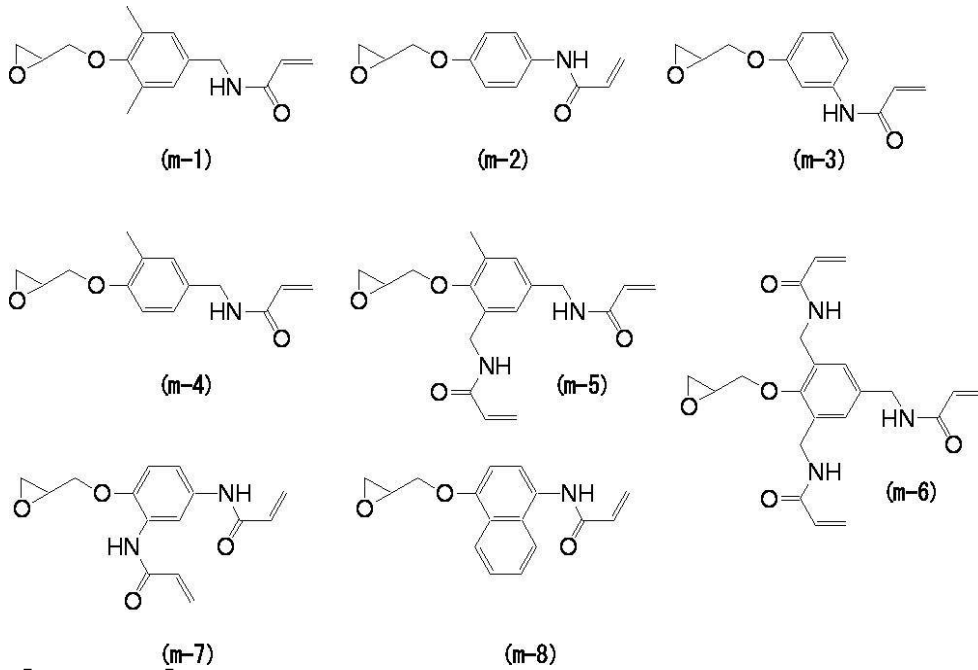
10

20

30

40

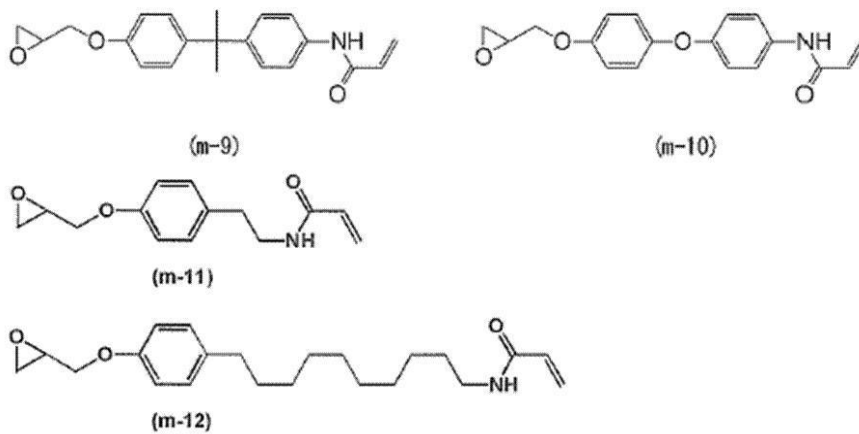
【化 1 3】



10

【 0 0 6 5】

【化 1 4】



20

30

【 0 0 6 6】

本発明のインク組成物が水を含んでいる場合の特定高分子化合物は水溶性、又は、水分散性であることが好ましく、水溶性であることがさらに好ましい。

本発明における「水溶性又は水分散性」とは、特定高分子化合物の 1 g を、25 の水、30 ml 以下で溶解或いは目視で確認できない状態に均一分散しうることを指し、20 ml 以下の水で溶解或いは分散できることがより好ましく、10 ml 以下の水で溶解或いは分散できることが特に好ましい。

【 0 0 6 7】

本発明のインク組成物が水を含んでいる場合、特定高分子化合物は水溶性基を有することが好ましく、特定高分子化合物における水溶性基は、特定高分子化合物に水溶性もしくは水分散性を持たせることが可能な基であれば限定されない。特定高分子化合物が有してもよい水溶性基としては、ノニオン性水溶性基でもよいし、アニオン性もしくはカチオン性のようなイオン性水溶性基のいずれも使用することができ、限定的ではない。

40

【 0 0 6 8】

本発明で用いられるノニオン性水溶性基としては、限定的ではないが、例えば、窒素原子又は酸素原子を含む複素環化合物から水素原子を 1 個除いた残基、アミド基、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルコール性水酸基及びポリアルキレンオキシ構造を有する基等が挙げられ、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルコール

50

性水酸基、及びポリアルキレンオキシ構造を有する基が好ましく、アルコール性水酸基、及びポリアルキレンオキシ構造を有する基が更に好ましい。

【0069】

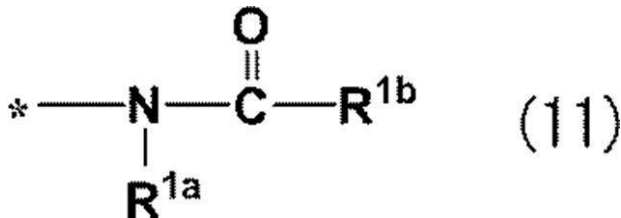
前記窒素原子又は酸素原子を含む複素環化合物としては、ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、エチレンウレア等の環状ウレア類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル類、12-クラウン-4等のクラウンエーテル類が挙げられる。

【0070】

前記アミド基としては、限定的ではないが、例えば、下記式(11)で表される基が好ましく挙げられる。

【0071】

【化15】



【0072】

式(11)中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R^{1a} 及び R^{1b} は互いに結合して4~6員環を形成していてもよい。) 20

【0073】

前記式(11)における R^{1a} 及び R^{1b} は、各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。前記 R^{1a} 及び R^{1b} におけるアルキル基としては、直鎖または分岐のアルキル基を表し、-COO-結合、-O-結合、又は-NH-結合を含んでいても良い。前記アルキル基は、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6がより好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。 R^{1a} 及び R^{1b} は、互いに結合して4~6員環を形成していてもよい。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。前記 R^{1a} 及び R^{1b} で表されるアルキル基の具体例としては、メチル基、t-ブチル基等が挙げられる。 30

【0074】

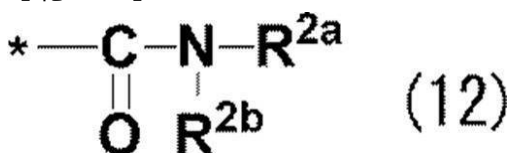
式(11)において、 R^{1a} 及び R^{1b} が有していてもよい置換基としては、水酸基、等が好ましい。

【0075】

前記アルキル置換カルバモイル基としては、カルバモイル基のNに結合する水素原子がアルキル基で置換されたモノアルキルカルバモイル基、又は、カルバモイル基のNに結合する2つの水素原子がアルキル基で置換されたジアルキルカルバモイル基が挙げられる。具体的には、下記式(12)で表される基が好ましく挙げられる。

【0076】

【化16】



式(12)中、 R^{2a} 及び R^{2b} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 R^{2a} 及び R^{2b} は互いに結合して4~6員環を形成していてもよい。) 40

【0077】

前記式(12)における R^{2a} 及び R^{2b} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。前記 R^{2a} 及び R^{2b} におけるアルキル基としては、直鎖または分岐のアルキル基 50

を表し、-O-結合、-COO-結合、-C(=O)結合を含んでも良い。前記アルキル基は、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6がより好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。R^{2a}及びR^{2b}は互いに結合して4~6員環を形成していてもよい。前記R^{2a}及びR^{2b}で表されるアルキル基の具体例としては、限定的ではないが、メチレン基、エチレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

【0078】

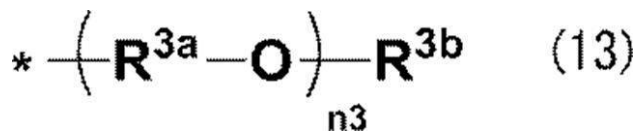
式(12)において、R^{2a}及びR^{2b}が有していてもよい置換基としては、炭素数1~2のアルコキシ基、水酸基等が好ましい。

【0079】

前記ポリアルキレンオキシ構造を有する基としては、限定的ではないが、例えば、下記式(13)で表される基が好ましく挙げられる。

【0080】

【化17】



【0081】

(式(13)中、R^{3a}はアルキレン基を表し、R^{3b}は水素原子又はアルキル基を表す。n3は、4~50の整数を表す。複数存在するR^{3a}は各々同一であっても異なってもよい。)

【0082】

前記式(13)におけるR^{3a}はアルキレン基を表す。前記R^{3a}で表されるアルキレン基としては、直鎖、分岐または環状のアルキレン基を表し、-O-結合又は-COO-結合を含んでもよい。前記アルキレン基は、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6が好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。式(13)の基において複数存在するR^{3a}は、各々同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。R^{3a}で表されるアルキレン基の具体例としては、エチレン基等が挙げられる。

【0083】

前記式(13)におけるR^{3a}が有していてもよい置換基としては、炭素数1~2のアルコキシ基、水酸基等が好ましい。

【0084】

前記式(13)におけるR^{3b}は水素原子又はアルキル基を表す。前記R^{3b}で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基を表し、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6がより好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。R^{3b}で表されるアルキル基としては、具体的にはメチル基、エチル基等が挙げられる。

【0085】

前記式(13)におけるn3は、4~50の整数を表し、5~40がより好ましく、10~30が更に好ましい。

【0086】

本発明で用いられるイオン性水溶性基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、及びこれらの塩、並びに4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる基であることが好ましい。塩としては、金属塩やオニウム塩等が挙げられる。

イオン性水溶性基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、及びこれらの塩からなる群から選ばれる基であることがより好ましく、カルボキシル基、スルホ基、及びこれらの塩からなる群から選ばれる基であることがさらに好ましく、カルボキシル基及びこの塩であることが特に好ましい。

【0087】

10

20

30

40

50

カルボキシル基の金属塩としては、カルボキシル基のアルカリ金属塩であることが好ましい。具体例としては、 $-COOLi$ 、 $-COONa$ 、 $-COOK$ 、等が挙げられ、 $-COONa$ 、 $-COOK$ 等であることが好ましい。

【0088】

カルボキシル基のオニウム塩としては、カルボキシル基のアンモニウム塩や、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられ、アンモニウム塩であることが好ましい。具体例としては、カルボキシル基のテトラアルキルアンモニウム塩、カルボキシル基のトリアルキルアリアルアンモニウム塩等が挙げられ、カルボキシル基のテトラアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。アンモニウム塩を形成するアルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリアル基としてはフェニル基が好ましい。

10

【0089】

スルホ基の金属塩としては、スルホ基のアルカリ金属塩であることが好ましい。具体例としては、 $-SO_3Li$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3K$ 、等が挙げられ、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3K$ であることが好ましい。

【0090】

スルホ基のオニウム塩としては、スルホ基のアンモニウム塩や、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられ、アンモニウム塩であることが好ましい。具体例としては、スルホ基テトラアルキルアンモニウム塩、スルホ基のトリアルキルアリアルアンモニウム塩等が挙げられ、スルホ基のテトラアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。アンモニウム塩を形成するアルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリアル基としてはフェニル基が好ましい。

20

【0091】

リン酸基の金属塩としては、リン酸基のアルカリ金属塩であることが好ましい。具体例としては、リン酸基のナトリウム塩やカリウム塩等が挙げられ、リン酸基のナトリウム塩であることが好ましい。

【0092】

リン酸基のオニウム塩としては、リン酸基のアンモニウム塩や、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられ、アンモニウム塩であることが好ましい。具体例としては、リン酸基のテトラアルキルアンモニウム塩、リン酸基のトリアルキルアリアルアンモニウム塩等が挙げられ、リン酸基のテトラアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。アンモニウム塩を形成するアルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリアル基としてはフェニル基が好ましい。

30

【0093】

ホスホン酸基の金属塩としては、ホスホン酸基のアルカリ金属塩であることが好ましい。具体例としては、ホスホン酸基のナトリウム塩やカリウム塩等が挙げられ、ホスホン酸基のナトリウム塩であることが好ましい。

【0094】

ホスホン酸基のオニウム塩としては、ホスホン酸基のアンモニウム塩や、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられ、アンモニウム塩であることが好ましい。具体例としては、ホスホン酸基のテトラアルキルアンモニウム塩、ホスホン酸のトリアルキルアリアルアンモニウム塩等が挙げられ、ホスホン酸基のテトラアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。アンモニウム塩を形成するアルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が好ましく、アリアル基としてはフェニル基が好ましい。

40

【0095】

4級アンモニウム塩としては、4級アンモニウムイオンとハロゲン化物イオンからなる塩、4級アンモニウムイオンとスルホン酸イオン、リン酸イオン、ホスホン酸イオン等の有機アニオンからなる塩、4級アンモニウムイオンと BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 等のフッ素原子を含有するアニオンからなる塩等が挙げられ、4級アンモニウムイオンとハロゲン化物イオンからなる塩であることが好ましい。

4級アンモニウムイオンとしては、トリアルキルアンモニウム構造を有していることが

50

好ましく、前記アルキル基の炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがさらに好ましい。具体的にはトリメチルアンモニウム構造又はトリエチルアンモニウム構造を有していることが好ましい。

4級アンモニウム塩の具体例としては、 $-N^+(CH_3)_3Cl^-$ 、 $-N^+(C_2H_5)_3Cl^-$ 、 $-N^+(C_4H_9)_3Cl^-$ 等が挙げられ、 $-N^+(CH_3)_3Cl^-$ 又は $-N^+(C_2H_5)_3Cl^-$ 等であることが好ましい。

【0096】

なお、本発明のインク組成物が水を含んでいる場合、特定高分子化合物が水溶性基を有する繰り返し単位(a4)を有することが好ましく、特定高分子化合物の水溶性基の個数は、限定的でなく、例えば1個でも複数でもよく、その数は、水溶性基の種類、分子量等に応じて適宜選択される。水溶性基が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

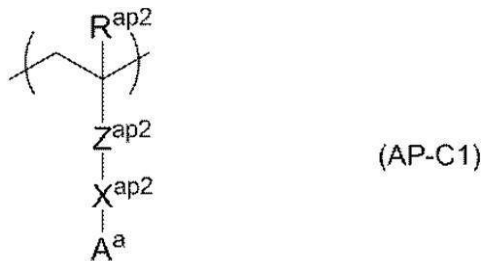
10

【0097】

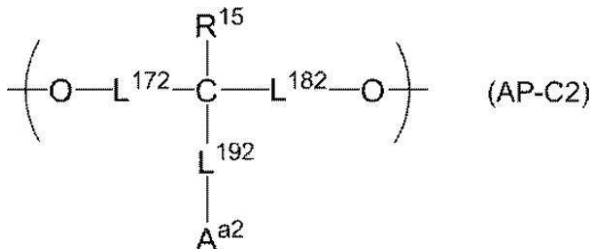
特定高分子化合物が水溶性基を有する繰り返し単位(a4)を含む場合、特定高分子化合物は下記一般式(AP-C1)、(AP-C2)、(AP-C3)又は(AP-C4)のいずれか1種の構造を有することが好ましい。特に、一般式(AP-C1)の構造を有することが好ましい。

【0098】

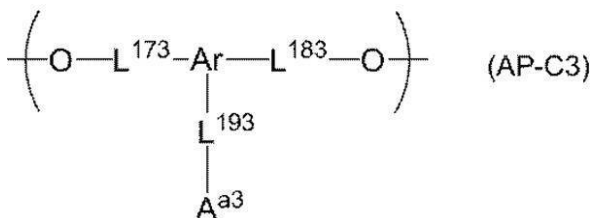
【化18】



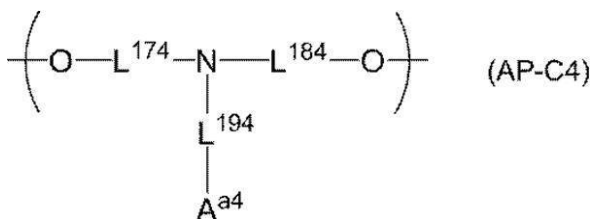
20



30



40



【0099】

前記一般式(AP-C1)において、 R^{ap2} は水素原子またはメチル基を表す。 Z^a

50

P^2 は $-COO-$ 、 $-CONR^{a \times 2}$ - または単結合を表し、 $R^{a \times 2}$ は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $X^{a \times P^2}$ は単結合、アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基を表す。 A^a は水溶性基を表す。

【0100】

一般式 (AP - C1) において、 $R^{a \times P^2}$ は水素原子またはメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

【0101】

一般式 (AP - C1) において、 $Z^{a \times P^2}$ は $-COO-$ 、 $-CONR^{a \times 2}$ - または単結合を表し、 $-COO-$ であることが好ましい。 $R^{a \times 2}$ は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。炭素数 1 ~ 4 のアルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。 $R^{a \times 2}$ は水素原子または炭素数 1 ~ 2 のアルキル基、即ち、メチル基、又は、エチル基であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。なお、 $R^{a \times 2}$ は置換基を有していても、置換基を有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

10

【0102】

前記 $R^{a \times 2}$ が有していてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 8 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I 等) 等が挙げられる。

【0103】

一般式 (AP - C1) において、 $X^{a \times P^2}$ は単結合またはアルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキレン基であることが好ましい。これらの基は置換基を有していても、置換基を有していなくてもよい。また、これらの基の中には、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合が存在していてもよい。一般式 (AP - C1) において、 $X^{a \times P^2}$ は単結合であることが好ましい。

20

【0104】

前記 $X^{a \times P^2}$ が有していてもよい置換基としては、炭素数 1 ~ 8 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I 等) 等が挙げられる。

30

【0105】

$X^{a \times P^2}$ が炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基である場合、前記アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。 $X^{a \times P^2}$ がアルキレン基である場合の炭素数は 2 ~ 12 であることがより好ましく、炭素数 2 ~ 8 であることがさらに好ましい。 $X^{a \times P^2}$ のアルキレン基の具体例としては、 $-CH_2-$ 、 $-C_2H_4-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-C_6H_{12}-$ 、 $-C_4H_7(C_4H_9)C_4H_8-$ 、 $-C_{18}H_{36}-$ 、1,4-*trans*-シクロヘキシレン基、 $-C_2H_4-OCO-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-OCO-$ 、 $-C_2H_4-O-C_5H_{10}-$ 、 $-CH_2-O-C_5H_9(C_5H_{11})-$ 、 $-C_2H_4-CONH-C_2H_4-$ 、 $-C_4H_8-OCONH-C_6H_{12}-$ 、 $-CH_2-OCONHC_{10}H_{20}-$ 、 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 等を挙げることができる。

40

【0106】

$X^{a \times P^2}$ が炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である場合、前記アリーレン基の炭素数は 6 ~ 18 であることが好ましく、6 ~ 14 であることがさらに好ましく、6 ~ 10 であることが特に好ましい。 $X^{a \times P^2}$ のアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ピフェニレン基、 $-C_6H_4-CO-C_6H_4-$ 、ナフチレン基等を挙げることができる。

【0107】

$X^{a \times P^2}$ が炭素数 7 ~ 20 のアラルキレン基である場合、前記アラルキレン基の炭素数は 7 ~ 18 であることが好ましく、7 ~ 14 であることがさらに好ましく、7 ~ 10 であることが特に好ましい。アラルキレン基の具体例としては、 $-C_3H_6-C_6H_4-$ 、-

50

$C_2H_4 - C_6H_4 - C_6H_4 -$ 、 $-CH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - C_2H_4 -$ 、 $-C_2H_4 - OCO - C_6H_4 -$ 等を挙げることができる。

【0108】

A^a で表される水溶性基としては、好ましい範囲も含めて、既述の水溶性基と同様のものを挙げることができる。

【0109】

一般式(A P - C 1)において、 R^{ap2} は水素原子であり、 Z^{ap2} は $-COO-$ であり、 X^{ap2} は単結合、炭素数2~8のアルキレン基又は炭素数6~10のアリーレン基であり、 A^a はカルボキシル基、スルホ基、又はこれらの塩であることが好ましい。

【0110】

前記一般式(A P - C 2)、(A P - C 3)及び(A P - C 4)において、 A^{a2} 、 A^{a3} 及び A^{a4} は各々独立に水溶性基を表し、好ましい範囲も含めて、既述の水溶性基と同様のものを挙げることができ、カルボキシル基及びこの塩であることが特に好ましい。

【0111】

前記一般式(A P - C 2)、(A P - C 3)及び(A P - C 4)において、 L^{172} 、 L^{173} 、 L^{174} 、 L^{182} 、 L^{183} 、 L^{184} 、 L^{192} 、 L^{193} 、及び L^{194} は各々独立に、単結合、置換基(例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲンの各基が好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。前記 L^{172} 、 L^{173} 、 L^{174} 、 L^{182} 、 L^{183} 、 L^{184} 、 L^{192} 、 L^{193} 、及び L^{194} は各々独立に炭素数1~20個のアルキレン基又は炭素数6~15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1~8個のアルキレン基がより好ましい。また必要に応じ、前記 L^{172} 、 L^{173} 、 L^{174} 、 L^{182} 、 L^{183} 、 L^{184} 、 L^{192} 、 L^{193} 、及び L^{194} 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお、前記 R^{15} 、 L^{172} 、 L^{182} 、 L^{192} のうちの2個又は3個で環を形成してもよい。

ここで、 L^{172} 、 L^{173} 、 L^{174} 、 L^{182} 、 L^{183} 、 L^{184} 、 L^{192} 、 L^{193} 、及び L^{194} は同一であっても異なってもよい。

【0112】

前記一般式(A P - C 2)において、 R^{15} は水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 等のハロゲン原子、 $-CONH_2$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-NHCONHR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-OCONHR^{16}$ (ここで、前記 R^{16} は、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数7~15のアラルキル基を表す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアリーロキシ基を表し、水素原子又は炭素数1~8個のアルキル基又は炭素数6~15個のアリール基であることが好ましい。

【0113】

前記一般式(A P - C 3)において、 A_r は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を表す。前記芳香族炭化水素基の炭素数は6~15個であることが好ましい。

【0114】

前記一般式(A P - C 2)、(A P - C 3)及び(A P - C 4)において、 A^{a2} 、 A^{a3} 及び A^{a4} がカルボキシル基である場合、その繰り返し単位の原料となるジオール化合物としては、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、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミド、などが挙げられる。

【0115】

10

20

30

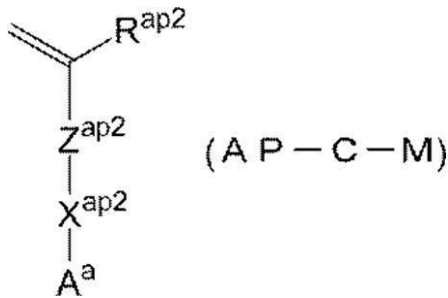
40

50

上記一般式 (AP-C1) で表される構造は、(AP-C-M) で表される単量体を重合して得ることができる。

【0116】

【化19】



10

【0117】

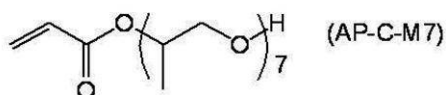
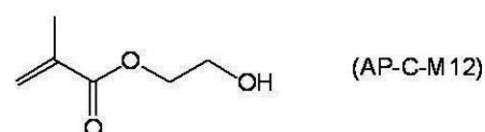
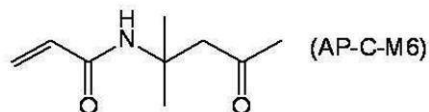
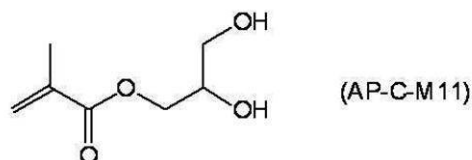
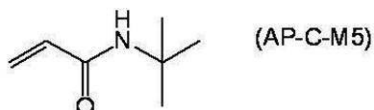
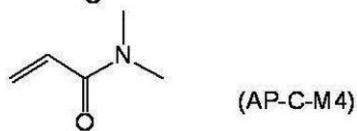
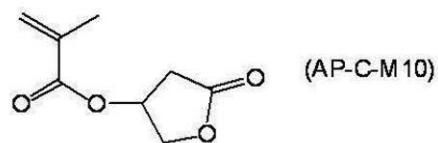
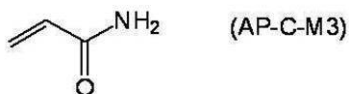
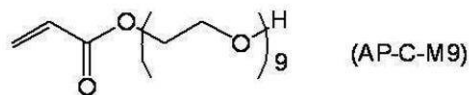
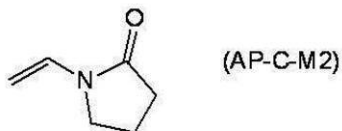
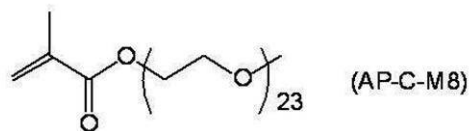
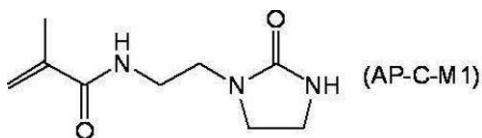
式 (AP-C-M) において、 R^{ap2} 、 Z^{ap2} 、 X^{ap2} 、 A^a は (AP-C1) における定義と好ましい範囲も含めて同様である。

【0118】

式 (AP-C-M) で表される単量体の好ましい例としては以下の化合物 (AP-C-M1) ~ (AP-C-M27) を挙げるができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0119】

【化20】



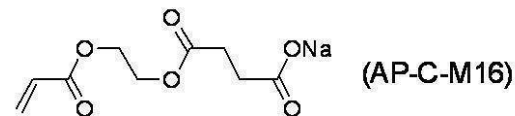
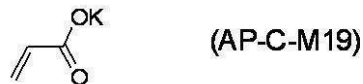
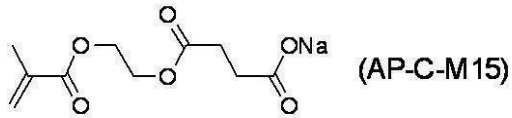
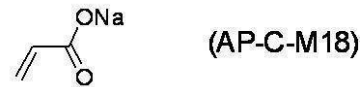
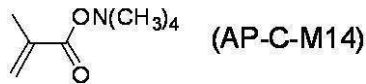
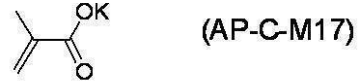
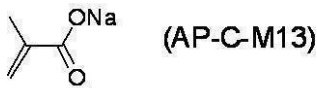
【0120】

20

30

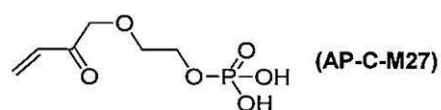
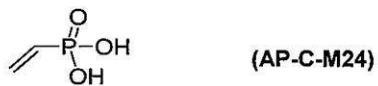
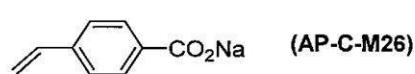
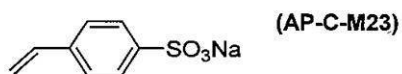
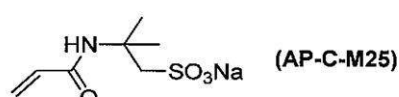
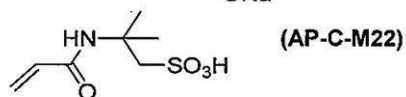
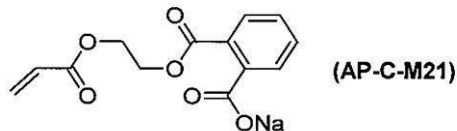
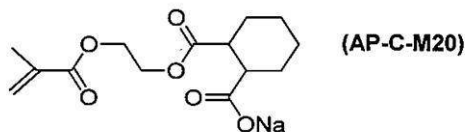
40

【化 2 1】



【 0 1 2 1】

【化 2 2】



【 0 1 2 2】

インク組成物をインクジェット法により吐出する際の吐出性等の観点から、特定重合体の重量平均分子量は2,000~200,000であることが好ましく、7,000~100,000であることがより好ましく、10,000~50,000であることがさらに好ましく、10,000~40,000であることが特に好ましい。

【 0 1 2 3】

なお重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)で測定される。GPCは、例えば、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を、溶離液としてNMP(N-メチルピロリドン)を用いる。

【 0 1 2 4】

以上で説明した本発明の特定高分子化合物として、以下の化合物を挙げる事ができる

10

20

30

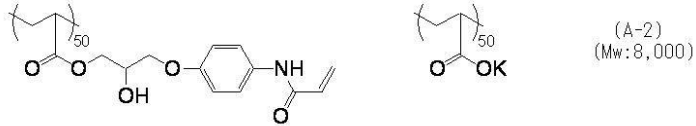
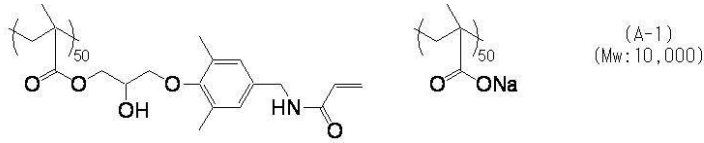
40

50

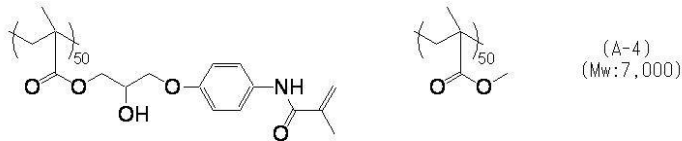
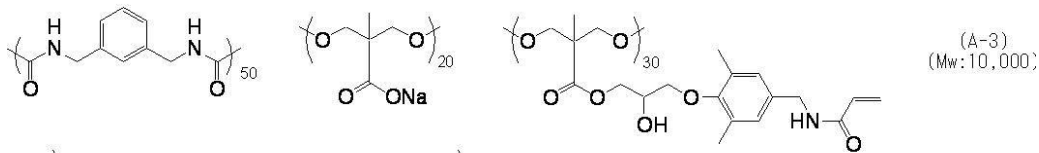
が、本発明はこれに限定されない。なお、一般式中における数値は、それぞれの繰り返し単位の比率（モル基準）を表す。

【 0 1 2 5 】

【 化 2 3 】



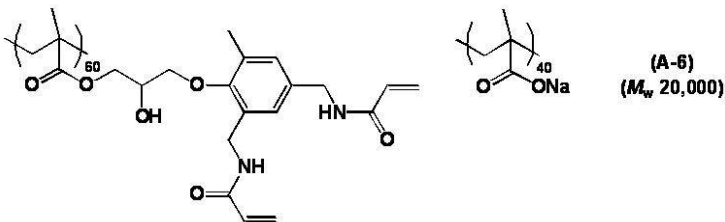
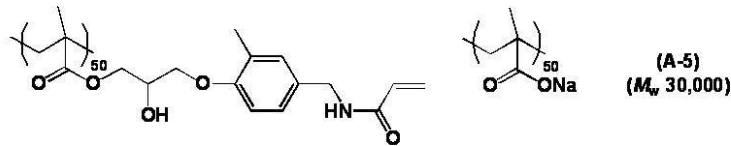
10



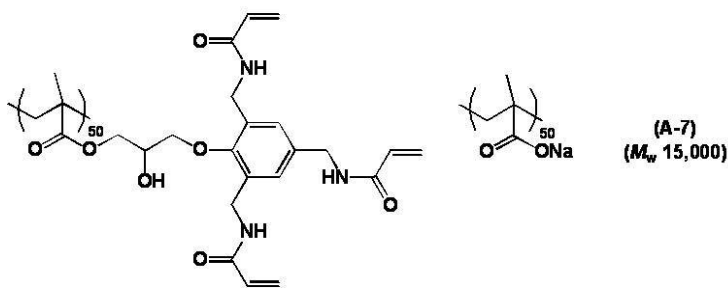
20

【 0 1 2 6 】

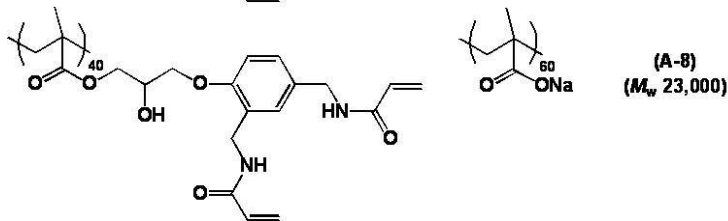
【 化 2 4 】



30

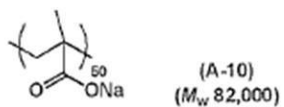
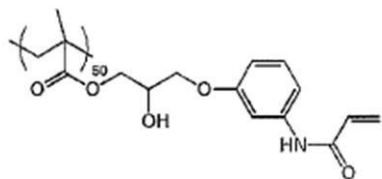
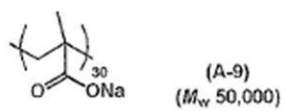
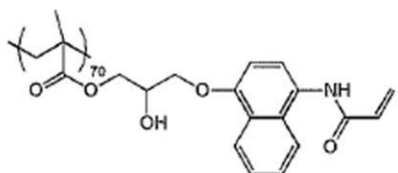


40

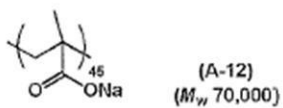
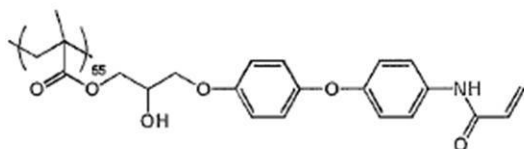
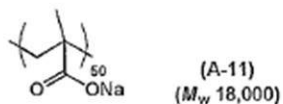
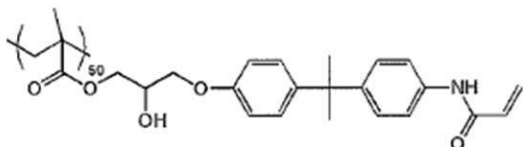


【 0 1 2 7 】

【化 2 5】



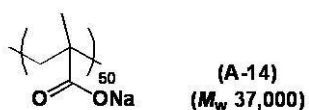
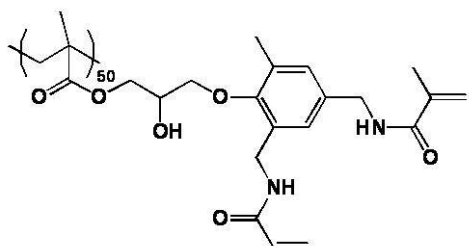
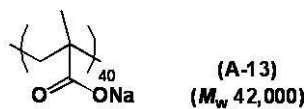
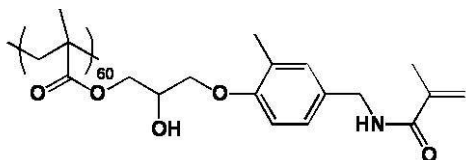
10



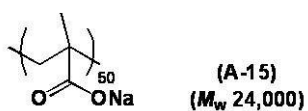
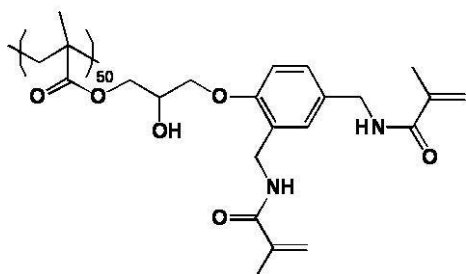
20

【 0 1 2 8】

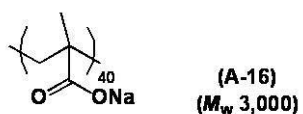
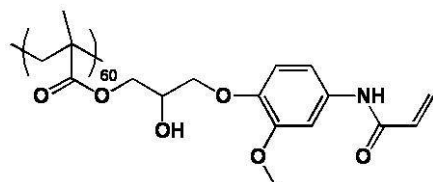
【化 2 6】



30

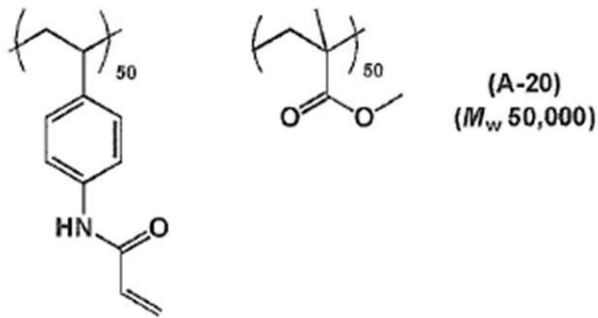


40



【 0 1 2 9】

【化 27】



10

【0130】

上記例示化合物のなかでも、耐水性、吐出性の観点から、(A-1)～(A-3)が好ましい。

本発明のインク組成物に含まれる前記(A)特定高分子化合物は1種のみであっても2種以上を併用してもよい。

本発明においては、(A)特定高分子化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対して、0.1～20質量%であるが、0.5～15質量%であることが好ましく、1～10質量%であることが特に好ましい。この範囲とすることによって、耐水性、吐出性が特に良好となる。

【0131】

20

(A)一般式(I)で表される部分構造を側鎖に有する高分子化合物における一般式(I)で表される部分構造中の(メタ)アクリルアミド基の含有量は、特定重合体中、0.1mmol/g～4mmol/gが好ましく、0.5mmol/g～3.5mmol/gがより好ましく、1mmol/g～3mmol/gがさらに好ましい。この範囲とすることで、特定重合体を用いたインク組成物の硬化性が向上し、強固な膜を形成できるので、基材との密着性が上がり、耐溶剤性、および耐水性が向上する。

なお、カルボキシル基を有するポリマーに、エポキシ基を有する(メタ)アクリルアミド化合物を付加させる反応は定量的に進行させることができ、仕込み通りにポリマーに(メタ)アクリルアミド基を導入できるが、実際に導入できたかどうかは、 $^1\text{H-NMR}$ 測定等により確認することができる。

30

【0132】

<(B)色材>

本発明のインク組成物は、(B)色材を含有する。

本発明に用いることができる色材としては、特に制限はなく、顔料、水溶性染料、分散染料等の公知の色材から任意に選択して使用することができる。この中でも、色材としては、耐候性に優れ、色再現性に富む点から、顔料を含むことがより好ましい。

【0133】

(顔料)

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、公知の有機顔料及び無機顔料などが挙げられ、また、染料で染色した樹脂粒子、市販の顔料分散体や表面処理された顔料(例えば、顔料を分散媒として水、液状有機化合物や不溶性の樹脂等に分散させたもの、及び、樹脂や顔料誘導體等で顔料表面を処理したもの等)も挙げられる。なお、前記顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年、朝倉書店発行)、橋本勲著「有機顔料ハンドブック」(2006年、カラーオフィス発行)、W. Herbst, K. Hunger編「Industrial Organic Pigments」(1992年、Wiley-VHC発行)、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報、特開2003-342503号公報、特開2009-235370号公報に記載のものが挙げられる。

40

【0134】

50

前記有機顔料及び無機顔料としては、例えば、黄色顔料、赤色顔料、マゼンタ顔料、青色顔料、シアン顔料、緑色顔料、橙色顔料、紫色顔料、褐色顔料、黒色顔料、白色顔料等が挙げられる。

前記黄色顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、10、65、73、74、75、97、98、111、116、130、167、205等のモノアゾ顔料、61、62、100、168、169、183、191、206、209、212等のモノアゾレーキ顔料、12、13、14、16、17、55、63、77、81、83、106、124、126、127、152、155、170、172、174、176、214、219等のジスアゾ顔料、24、99、108、193、199等のアントラキノン顔料、60等のモノアゾピラゾロン顔料、93、95、128、166等の縮合アゾ顔料、109、110、139、173、185等のイソインドリン顔料、120、151、154、175、180、181、194等のベンズイミダゾロン顔料、117、129、150、153等のアゾメチン金属錯体顔料、138等のキノフタロン顔料、213等のキノキサリン顔料が好ましい。

【0135】

前記赤色又はマゼンタ顔料としては、C.I.ピグメントレッド193等のモノアゾレーキ顔料、38等のジスアゾ顔料、2、5、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、22、23、31、32、112、114、146、147、150、170、184、187、188、210、213、238、245、253、256、258、266、268、269等のナフトールAS顔料、3、4、6等のナフトール顔料、49、53、68等のナフトールレーキ顔料、237、239、247等のナフトールASレーキ顔料、41等のピラゾロン顔料、48、52、57、58、63、64：1、200等のBONAレーキ顔料、81：1、169、172等のキサンテンレーキ顔料、88、181、279等のチオインジゴ顔料、123、149、178、179、190、224等のペリレン顔料、144、166、214、220、221、242、262等の縮合アゾ顔料、168、177、182、226、263等のアントラキノン顔料、83等のアントラキノンレーキ顔料、171、175、176、185、208等のベンズイミダゾロン顔料、122、202(C.I.ピグメントバイオレット19との混合物を含む)、207、209等のキナクリドン顔料、254、255、264、270、272等のジケトピロロピロール顔料、257、271等のアゾメチン金属錯体顔料が好ましい。

【0136】

前記青色又はシアン顔料としては、C.I.ピグメントブルー25、26等のナフトールAS顔料、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17：1、75、79等のフタロシアニン顔料、1、24：1、56、61、62等の染付けレーキ顔料、60等のアントラキノン系顔料、63等のインジゴ顔料、80等のジオキサジン顔料が好ましい。

前記緑色顔料としては、C.I.ピグメントグリーン1、4等の染付けレーキ顔料、7、36等のフタロシアニン顔料、8等のアゾメチン金属錯体顔料が好ましい。

前記橙色顔料としては、C.I.ピグメントオレンジ1等のモノアゾ顔料、2、3、5等のナフトール顔料、4、24、38、74等のナフトールAS顔料、13、34等のピラゾロン顔料、36、60、62、64、72等のベンズイミダゾロン顔料、15、16等のジスアゾ顔料、17、46等のナフトールレーキ顔料、19等のナフトレンスルホン酸レーキ顔料、43等のペリノン顔料、48、49等のキナクリドン顔料、51等のアントラキノン系顔料、61等のイソインドリン顔料、66等のイソインドリン系顔料、68等のアゾメチン金属錯体顔料、71、73、81等のジケトピロロピロール顔料が好ましい。

【0137】

前記褐色顔料としては、C.I.ピグメントブラウン5等のBONAレーキ顔料、23、41、42等の縮合アゾ顔料、25、32等のベンズイミダゾロン顔料が好ましい。

前記紫色顔料としては、C.I.ピグメントバイオレット1、2、3、27等の染付けレーキ顔料、13、17、25、50等のナフトールAS顔料、5:1等のアントラキノンレーキ顔料、19等のキナクリドン顔料、23、37等のジオキサジン顔料、29等のペリレン顔料、32等のベンズイミダゾロン顔料、38等のチオインジゴ顔料が好ましい。

前記黒色顔料としては、C.I.ピグメントブラック1等のインダジン顔料、7であるカーボンブラック、10であるグラファイト、11であるマグネタイト、20等のアントラキノン顔料、31、32等のペリレン顔料が好ましい。

前記白色顔料としては、C.I.ピグメントホワイト4である酸化亜鉛、6である酸化チタン、7である硫化亜鉛、12である酸化ジルコニウム(ジルコニウムホワイト)、18である炭酸カルシウム、19である酸化アルミニウム・酸化ケイ素(カオリンクレー)、21又は22である硫酸バリウム、23である水酸化アルミニウム(アルミナホワイト)、27である酸化ケイ素、28であるケイ酸カルシウムが好ましい。

白色顔料に使用される無機粒子は単体でもよいし、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等の酸化物や有機金属化合物、有機化合物との複合粒子であってもよい。

中でも前記酸化チタンは、他の白色顔料と比べて比重が小さい、屈折率が大きい、隠蔽力や着色力が大きい、酸やアルカリ、その他の環境に対する耐久性にも優れていることから、好適に使用される。なお、前記酸化チタンに加えて他の白色顔料(上述した白色顔料以外のものであってもよい。)を併用してもよい。

【0138】

顔料粒子の体積平均粒径は、好ましくは0.005~0.5 μ m、より好ましくは0.01~0.45 μ m、更に好ましくは0.015~0.4 μ mとなるよう、顔料、分散剤、媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。

なお、本発明においては、粒子の平均粒子径及び粒径分布は、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150(日機装(株)製)等の市販の粒径測定装置を用いて、動的光散乱法により体積平均粒径を測定することにより求められるものである。

【0139】

(水溶性染料)

次に、本発明における(B)色材として好ましく使用される染料について述べる。

染料としては、従来公知の化合物(染料)から適宜選択して使用することができる。具体的には、特開2002-114930号公報の段落番号[0023]~[0089]、特開2008-13646号公報の段落番号[0136]~[0140]に記載の化合物などを挙げることができ、これらを本発明にも適用することができる。

【0140】

(分散染料)

また、本発明においては、(B)色材として、分散染料を用いることもできる。

分散染料の好ましい具体例としては、C.I.ディスパースイエロー 5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184:1、186、198、199、201、204、224及び237; C.I.ディスパースオレンジ 13、29、31:1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163; C.I.ディスパースレッド 54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167:1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362; C.I.ディスパースバイオレット 33; C.I.ディスパースブルー 56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165:1、165:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368; 並びにC.I.ディスパースグリーン 6:1及び9等が挙げられる。

【0141】

本発明のインク組成物に含まれる色材は、1種単独でもよいし、2種以上でもよい。

(B)色材のインク組成物中における含有量は、色材の物性(比重、着色力や色味等)、インク組成物を何色組み合わせる印刷物を作製するかといった条件により適宜選択することができるが、インク組成物全体の質量に対して、0.1~30質量%であることが好ましく、0.5~20質量%であることがより好ましい。

【0142】

(分散剤)

色材として顔料を用いる場合には、顔料粒子を調製する際に、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよく、用いることのできる顔料分散剤としては、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、あるいはスチレン、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ことができる。

10

【0143】

また、本発明のインク組成物には、自己分散顔料を用いることもできる。本発明でいう自己分散顔料とは、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。

20

【0144】

本発明でいう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又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。

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。

【0145】

このような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、WO97/48769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、特開平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酸化させることにより、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、スルフォン化ピリジン塩、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、酸化によりスルフォ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

40

【0146】

そのほかの表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、特開平11-49974号公報、特開2000-273383号公報、特開2000-303014号公報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、特願2000-377068、同2001-1495、同2001-234966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、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。

【0147】

顔料表面における極性基は、フリーでも塩の状態でもよいし、あるいはカウンター塩を

50

有していてもよい。カウンター塩としては、例えば、無機塩（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（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。

【0148】

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、ヘンシェルミキサー、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、フィルタを使用することも好ましい。

10

【0149】

インク組成物中の分散剤の好ましい添加量は、インク組成物中における顔料の質量をP、インク組成物中における高分子分散剤の質量をDとした場合、その質量比（D/P）が、 $0.01 \leq D/P \leq 2.0$ であることが好ましく、 $0.03 \leq D/P \leq 1.5$ であることがより好ましく、 $0.05 \leq D/P \leq 0.6$ であることが更に好ましい。

【0150】

さらに、分散時には、分散剤に加えて、一般にシナジストと呼ばれる分散助剤（例えば、ルーブリゾール社より市販されているSOLSPERSEシリーズの5000、12000、22000、BASF・ジャパン社より市販されているEFA6745等）や、各種界面活性剤、消泡剤を添加して、顔料の分散性、濡れ性を向上させることも好ましい。

20

【0151】

本発明において、顔料の分散を行う場合には、顔料と分散剤とを混合した後、極性有機溶媒に添加して分散する、又は、極性有機溶媒と分散剤とを混合した後、顔料を添加して分散することが好ましい。分散には、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ソルトミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサー、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分散装置を用いることができる。中でもビーズミル分散装置は、分散性に優れるので好ましい。

ビーズミル分散を行う際に使用するビーズは、好ましくは $0.01 \sim 3.0$ mm、より好ましくは $0.05 \sim 1.5$ mm、更に好ましくは $0.1 \sim 1.0$ mmの体積平均径を有するものを用いることにより、安定性に優れた顔料分散物を得ることができる。

30

【0152】

<その他の添加剤>

本発明のインク組成物には、必須成分である特定高分子化合物、色材に加えて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、公知の添加剤を併用することができる。以下、インク組成物に使用しうる添加剤について説明する。

【0153】

<(C)有機溶剤>

本発明のインク組成物は、目的に応じて、さらに、(C)有機溶剤を併用することも好ましい態様の1つとして挙げることができる。

40

本発明のインク組成物が水を含んでいる場合、有機溶剤は水溶性有機溶剤であることが望ましい。ここで水溶性有機溶剤とは、25℃の水に対する溶解度が10質量%以上である有機溶剤をいう。

本発明で用いることのできる水溶性有機溶剤としては、例えば、下記のもものが挙げられる。

【0154】

・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）、

50

・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、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2 - メチルプロパンジオール等）、

・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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、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、ポリエチレンイミン、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）、

・複素環類（例えば、2 - ピロリドン、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、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジン、 - ブチロラクトン、プロピオンカーボネート等）、

・スルホキシド類（例えば、ジメチルスルホキシド等）、

・スルホン類（例えば、スルホラン等）、

・その他（尿素、アセトニトリル、アセトン等）

【0155】

好ましい水溶性有機溶剤としては、多価アルコールエーテル類、複素環類が挙げられ、これらを併用して使用することが好ましい。多価アルコールエーテル類では、いわゆるグリコールエーテル類が好ましく、具体的には、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましい。複素環類としては、2 - ピロリドン、 - ブチロラクトン等が好ましく、2 - ピロリドンが特に好ましい。特に沸点の高い溶媒は吐出性向上の観点で好ましく用いることができ、常圧での沸点が120 以上であることが好ましく、150 以上であることがさらに好ましい。

【0156】

有機溶剤は、単独もしくは複数を併用してもよい。有機溶剤のインク組成物中の添加量としては、総量で5 ~ 95 質量%であり、好ましくは30 ~ 95 質量%であり、特に好ましくは40 ~ 90 質量%である。

【0157】

< (D) 水 >

本発明のインク組成物は、(D) 水を含むことも好ましい態様の1つとして挙げることができる。

水としては、不純物を含まないイオン交換水、蒸留水などを用いることが好ましい。

本発明のインク組成物における水の含有量は、5 ~ 95 質量%であることが好ましく、30 ~ 95 質量%であることがさらに好ましく、40 ~ 90 質量%であることが特に好ましい。

【0158】

本発明では、(A) 特定高分子化合物、(B) 色材に加えて、(C) 有機溶剤、及び(D) 水を含むことも好ましい態様の1つとして挙げることができる。

(A) 特定高分子化合物、(B) 色材に加えて、(C) 有機溶剤、及び(D) 水を含む場合、インク組成物中におけるそれぞれの含有量は、(A) 特定高分子化合物：1～50質量%、(B) 色材：0.1～30質量%、(C) 有機溶剤と(D) 水との合計：20～98.9質量%であることが好ましく、(A) 特定高分子化合物：2～40質量%、(B) 色材：0.5～25質量%、(C) 有機溶剤と(D) 水との合計：35～97.5質量%であることがさらに好ましく、(A) 特定高分子化合物：3～30質量%、(B) 色材：0.5～20質量%、(C) 有機溶剤と(D) 水との合計：50～96.5質量%であることが特に好ましい。

10

【0159】

本発明において(C) 有機溶剤および(D) 水を含有する場合、(C) 有機溶剤と(D) 水との含有比率(質量基準)は、(C) 有機溶剤：(D) 水=1：0.1～1：2.0であることが好ましく、1：0.2～1：1.0であることがさらに好ましく、1：0.5～1：5であることがさらに好ましく、1：1～1：5であることが最も好ましい。

【0160】

(界面活性剤)

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加することができる。好ましく使用される界面活性剤としては、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、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、ポリオキシエチレンアルキルア릴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、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。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

20

【0161】

また、本発明においては、高分子界面活性剤も用いることができ、以下の水溶性樹脂が、吐出安定性の観点から好ましい高分子界面活性剤として挙げられる。水溶性樹脂として好ましく用いられるのは、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ことができる。

30

【0162】

(ラテックス)

本発明のインク組成物には、ラテックスを添加することができる。本発明に用いるラテックスとしては、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所謂ソープフリーラテックスであってもよい。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)を用いることも好ましい。

40

【0163】

本発明のインク組成物に用いられるラテックスにおけるポリマー粒子の体積平均粒径は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。ラテックス中のポリマー粒子の平均粒子径は、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。

【0164】

50

本発明のインク組成物において、ラテックスを用いる場合、その添加量は、固形分添加量でインク組成物の総量に対して、0.1質量%以上、20質量%以下となるように添加されることが好ましく、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。

【0165】

(水性ポリマー)

本発明のインク組成物には、(A)特定高分子化合物とは構造が異なる水性ポリマーを添加することができる。

特定高分子化合物とは構造が異なる水性ポリマーの好ましい例としては、天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、若しくはアルブミンなどのたんぱく質類、アラビアゴム、もしくはトラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、若しくはアルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、若しくはエチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体が挙げられる。

【0166】

水性ポリマーの他の好ましい例としては、合成高分子が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、若しくはアクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、若しくはスチレン-メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレンアクリル酸樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に好ましい例としては、ポリビニルピロリドン類が挙げられる。

【0167】

本発明に用いる特定高分子化合物とは構造が異なる水溶性ポリマーの重量平均分子量は、1,000以上200,000以下が好ましい。更には、3,000以上20,000以下がより好ましい。

【0168】

特定高分子化合物とは構造が異なる水溶性ポリマーの添加量は、溶解された顔料に対して10質量%以上1,000質量%以下が好ましい。更には、50質量%以上200質量%以下がより好ましい。

【0169】

(重合開始剤)

本発明のインク組成物は、重合開始剤を含有することが好ましい。インク組成物が水を含有する場合、重合開始剤は水溶性であることが好ましく、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。水溶性開始剤としては、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)(BASF社製Irgacure-2959)が好ましい。

また、アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択される重合開始剤を用いることが好ましい。

【0170】

-アミノケトン類に包含される化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2

10

20

30

40

50

- モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (ヘキシル)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - エチル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 等が挙げられる。また、B A S F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等の如き市販品としても入手可能であり、これらも - アミノケトン類に包含される化合物であり、本発明に好適に使用しうる。

【0171】

アシルフォスフィンオキシド類に包含される化合物の例としては、例えば、[2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド] は、D a r o c u r T P O (B A S F 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) - フェニルフォスフィンオキシド] は、I r g a c u r e 8 1 9 (B A S F ジャパン社製)の商品名で入手可能である。

10

【0172】

本発明のインク組成物が、重合開始剤を含む場合には、上記したアシルフォスフィンオキシド類が好ましいが、本発明の効果を損なわない限り、他の重合開始剤を用いてもよい。

またアシルフォスフィンオキシド類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。

20

【0173】

他の公知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、- ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類、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、- 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、E P 1 1 2 6, 5 4 1に記載されるような)、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, 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、ヘキサアリー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(t i t a n o c e n e s)、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、G B 2, 3 3 9, 5 7 1に記載されるような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。

30

40

【0174】

本発明のインク組成物における重合開始剤の含有量は、インク組成物100質量部に対して、好ましくは0~10質量部が好ましく、より好ましくは0~5質量部、さらに好ましくは0~3質量部の範囲で含有されるのが適当である。なお、ここで重合開始剤の含有量とは、重合開始剤の総含有量を意味する。

【0175】

(増感色素)

本発明においては、公知の増感色素を併用することができる。併用しうる公知の増感色素の例としては、ベンゾフェノン、チオキサントン等が挙げられ、特にイソプロピルチオキサントン、アントラキノン、3 - アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケト

50

ン、3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノン、エオシン、ローダミン及びエリスロシンなどが好ましい態様として挙げられる。

【0176】

(重合性化合物)

本発明のインク組成物は、特定高分子化合物以外の重合性化合物を含有しても良い。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。

【0177】

本発明で用いられる重合性化合物は、室温において蒸留水に少なくとも2質量%以上溶解するものであるが、15質量%以上溶解することが好ましく、任意の割合で水と均一に混合するものがとくに好ましい。

【0178】

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、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらのエステル類、およびそれらの塩、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、メタクリル酸およびそれらのエステル、塩が好ましい。

【0179】

本発明で用いることができる重合性化合物は水溶性を付与するために、ポリ(エチレンオキシ)鎖、ポリ(プロピレンオキシ)鎖、あるいはイオン性基(例えばカルボキシル基、スルホ基など)を有することが好ましい。ポリ(エチレンオキシ)鎖、ポリ(プロピレンオキシ)鎖、を有する場合はエチレンオキシ、プロピレンオキシのユニットの数は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。

【0180】

本発明に係るインク組成物には、上述した各構成要素に加えて、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、防ばい剤、防錆剤、固体湿潤剤、シリカ微粒子等を適宜選択して用いることができ、例えば、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、特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報及び同62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、同57-87989号公報、同60-72785号公報、同61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報および特開平4-219266号公報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。

【0181】

<インク組成物の調製方法>

本発明に係るインク組成物の調製方法としては、特に制限はなく、各成分を、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル、サンドミルなどの高速回転ミル、攪拌槽型ミルなどの媒体攪拌ミル、ディスパーなどの簡単な分散機により攪拌、混合し、分散させることにより調製することができる。各成分の添加順序については任意である。また、分散粒子をより微細化するために、ビーズミルや高圧噴射ミルなどの分散機を用いて混合してもよい。また、顔料や高分子分散剤の種類によっては、顔料分散前のプレミックス時にアニオン性樹脂を添加するようにしてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 2 】

本発明のインク組成物は、25における表面張力が20～40mN/mであることが好ましい。表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(協和界面科学(株)製)を用い、25の条件下で測定されるものである。また、粘度は、1～40mPa・sが好ましく、3～30mPa・sがより好ましい。インク組成物の粘度は、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO.LTD製)を用い、25の条件下で測定されるものである。

【 0 1 8 3 】

画像形成方法

本発明の画像形成方法は、前記インク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、付与した前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程とを含むことを特徴とする。これらの工程を行うことで、記録媒体上に定着したインク組成物による画像が形成される。

10

【 0 1 8 4 】

<インク付与工程>

以下、本発明の画像形成方法における、インク付与工程について説明する。本発明におけるインク付与工程は、前記インク組成物を記録媒体上に付与する工程であれば限定されない。

【 0 1 8 5 】

本発明の画像形成方法はインクジェット法を用いてインク付与工程を行うことが好ましい。本発明に用いることができるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。すなわち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、本発明の画像形成方法における記録媒体へのインク組成物の吐出を実施することができる。

20

【 0 1 8 6 】

本発明で用いることのできるインクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、加熱手段を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルタ、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1～100 μ m、より好ましくは8～30 μ mのマルチサイズドットを、好ましくは320×320～4,000×4,000dpi、より好ましくは400×400～1,600×1,600dpi、さらに好ましくは720×720dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明というdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

30

【 0 1 8 7 】

本発明のインク組成物は、吐出されるインク組成物を一定温度にすることが望ましいことから、インクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク(中間タンクがある場合は中間タンク)からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。

40

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク組成物の流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンタ立上げ時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

【 0 1 8 8 】

上記のインクジェット記録装置を用いて、インク組成物の吐出はインク組成物を好まし

50

くは25~80、より好ましくは25~50に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは3~15mPa・s、より好ましくは3~13mPa・sに下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明のインク組成物として、25におけるインク組成物の粘度が50mPa・s以下であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

【0189】

吐出時のインク組成物の温度はできるだけ一定に保つことが好ましい。本発明において、インク組成物の温度の制御幅は、好ましくは設定温度の ± 5 、より好ましくは設定温度の ± 2 、さらに好ましくは設定温度 ± 1 とすることが適当である。

【0190】

本発明において、記録媒体としては、特に限定されず、支持体や記録材料として公知の記録媒体を使用することができる。記録媒体としては、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。中でも、本発明のインク組成物は密着性に優れるため、記録媒体として非吸収性記録媒体に対して好適に使用することができ、密着性の観点から、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチック基材が好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂基材がより好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂シート又はフィルムがさらに好ましい。

【0191】

<照射工程>

以下、本発明の画像形成方法における、照射工程について説明する。本発明における照射工程は、前記記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する工程であれば限定されない。本発明のインク組成物に活性エネルギー線を照射することで、インク組成物中の化合物の架橋反応が進行し、画像を定着させ、印画物の耐溶剤性等を向上させることが可能となる。

【0192】

前記照射工程で用いることができる活性エネルギー線としては、紫外線（以下、UV光とも称する）、可視光線、電子線等をあげることができ、UV光を使用することが好ましい。

【0193】

UV光のピーク波長は、必要に応じて用いられる増感色素の吸収特性にもよるが、例えば、200~405nmであることが好ましく、250~405nmであることがより好ましく、250~390nmであることが更に好ましい。

【0194】

UV光の出力は、2,000mJ/cm²以下であることが好ましく、より好ましくは、10mJ/cm²~2,000mJ/cm²であり、更に好ましくは、20mJ/cm²~1,000mJ/cm²であり、特に好ましくは、50mJ/cm²~800mJ/cm²である。

更に、UV光は、露光面照度が、例えば、10mW/cm²~2,000mW/cm²、好ましくは、20mW/cm²~1,000mW/cm²で照射されることが適当である。

【0195】

UV光源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されており、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。また、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用であり、LED(UV-LED)、LD(UV-LD)は小型、高寿命、高効率、低コストであり、UV光源として期待されてい

10

20

30

40

50

る。

【0196】

本発明のインク組成物は、このようなUV光に、例えば、0.01秒間～120秒間、好ましくは、0.1秒間～90秒間照射されることが適当である。

照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査する方式や、駆動を伴わない別光源によって行われ、駆動を伴わない別光源によって行われる方式が好ましい。活性放射線の照射は、インク着弾、熱定着後、一定時間（例えば、0.01秒間～60秒間、好ましくは、0.01秒間～30秒間、より好ましくは、0.01秒間～15秒間）をおいて行われること

10

【0197】

<加熱乾燥工程>

記録媒体上に吐出されたインク組成物は、加熱手段により必要に応じて併用される水及び有機溶剤が蒸発されることにより定着されることが好ましい。吐出された本発明のインク組成物に熱を加え、定着する工程について説明する。

加熱手段としては、必要に応じて併用される水及び有機溶剤を乾燥させることができればよく、限定されないが、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、熱オープン、ヒート版加熱などを使用することができる。

加熱温度は、インク組成物中に必要に応じて併用される水及び有機溶剤が蒸発し、かつ特定高分子化合物、および、必要に応じて添加されるポリマーバインダーの皮膜を形成することができる特には制限はないが、40℃以上であればその効果が得られ、40℃～150℃程度が好ましく、より好ましくは、40℃～80℃程度である。

20

なお、乾燥/加熱時間は、インク組成物中に必要に応じて併用される水及び有機溶剤が蒸発し、かつ樹脂剤の皮膜を形成することができる特には制限はなく、用いるインク組成物の組成・印刷速度を加味して適宜設定することができる。

加熱により定着された前記溶剤型インク組成物は、必要に応じて、UV光を照射して、さらに光定着することができる。印刷物の強度、耐水性、耐溶剤性等を向上するためにUV光による定着をすることが好ましい。

【0198】

印画物

本発明の印画物は、本発明の画像形成方法によって記録されたことを特徴とする。本発明の印画物は、本発明の画像形成方法によって記録された印画物であることから、記録された画像の耐溶剤性、耐水性及び基材への密着性に優れた印画物となる。

30

【実施例】

【0199】

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。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0200】

実施例、比較例で使用した色材（顔料）分散物、およびインク組成物に使用の素材を以下に示す。

40

【0201】

<色材分散物Aの調製>

攪拌機、冷却管を備えた500mlの三口フラスコにメチルエチルケトン44gを加えて窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここにメチルエチルケトン25gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.43g、ベンジルメタクリレート30g、メタクリル酸5g、及びメチルメタクリレート15gを溶解した溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応した後、メチルエチルケトン1gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.21gを溶解した溶液を加え、78℃に昇温して4時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに2回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥し、ポリマー分

50

散剤 D - 1 を 43 g 得た。

得られた樹脂の組成は、 ^1H -NMR で確認し、GPC より求めた重量平均分子量 (Mw) は 42,000 であった。さらに、JIS 規格 (JIS K 0070 : 1992) に記載の方法により酸価を求めたところ、65.4 mg KOH / g であった。

【0202】

C. I. ピグメント・ブルー 15 : 3 (フタロシアニンブルー A 220、大日精化 (株) 製) 10 部と、上記ポリマー分散剤 D - 1 5 部と、メチルエチルケトン 42 部と、1 mol / L の NaOH 水溶液 5.5 部と、イオン交換水 87.2 部とを混合し、ビーズミルにより 0.1 mm ジルコニアビーズを用いて 3 時間分散した。得られた分散物を減圧下、55 でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去することにより、顔料濃度が 10.2 質量% の色材分散物 A を得た。

10

【0203】

<色材分散物 B の調製>

IRGALITE BLUE GLVO (シアン顔料、C. I. Pigment Blue 15 : 3、BASF・ジャパン社製) 35 部と、アジスパー PB 821 (ポリエステル系高分子分散剤、味の素 (株) 製) 12.5 部と、プロピレンカーボネート (4-メチル-2-オキソ-1,3-ジオキソラン、和光純薬工業社製) 52.5 部とを混合し、攪拌機で均一になるまで攪拌し、得られた予備分散液を、さらに縦型ビーズミル (アイメックス (株) 製レディーミル) で 0.1 mm ジルコニアビーズを用いて 3 時間分散し、色材分散物 B を作製した。色材分散物 B における色材の体積平均粒子径を、ナノトラック粒度分布測定装置 UPA-EX 150 (日機装 (株) 製) を用いて、動的光散乱法により体積平均粒径を測定すると、190 nm であった。

20

【0204】

特定高分子化合物としては、前記例示化合物 (A - 2) ~ (A - 4)、(A - 6)、(A - 9)、(A - 16) を用い、また、用いた有機溶剤を以下に示す。

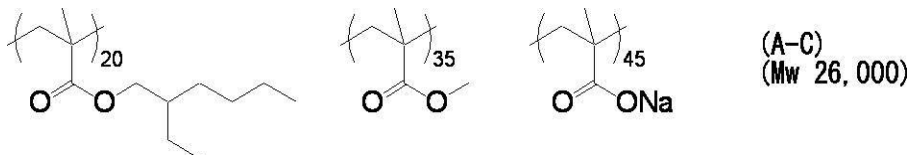
- ・ 2 - ピロリドン (シグマアルドリッチジャパン株式会社製)
- ・ 2 - メチルプロパンジオール (シグマアルドリッチジャパン株式会社製)
- ・ ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (シグマアルドリッチジャパン株式会社製)
- ・ プロピレンカーボネート (和光純薬工業社製)

30

比較例で用いた比較ポリマーは下記に示す (A - C) である。

【0205】

【化 28】



【0206】

<その他の化合物>

- ・ Irg-2959 (重合開始剤 BASF (株) 製、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)
 - ・ 特開 2008 - 45047 号公報の実施例に記載の変性ポリビニルアルコール (A)
- なお、実施例及び比較例で使用する化合物のうち、製造元の記載のない化合物は、公知の方法、又は、公知の方法を応用し、合成した。

40

【0207】

(実施例 1 ~ 5、実施例 7 ~ 8、参考例 9、実施例 10 ~ 11、参考例 12、及び比較例 1 ~ 4)

<インク組成物の調製>

得られた色材分散物 A、及び B を用い、下記表 1 に記載の組成により、実施例 1 ~ 5、実施例 7 ~ 8、参考例 9、実施例 10 ~ 11、参考例 12、及び比較例 1 ~ 4 のインク組

50

成物を、ミキサー（シルバーソン社製 L4R）を用いて 2,500 回転/分にて 10 分間攪拌して、それぞれ調製した。

得られたインク組成物は、プラスチック製のディスポーザブルシリンジに詰め、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）製の孔径 5 μm のフィルタ（ミリポア社製の Millex-SV、直径 25 mm）にて濾過して完成インクとした。なお、表 1 の組成における各数値は、質量部を表す。

また、インク組成物の粘度を、VISCOMATE VM-10A-L（CMC マテリアルズ（株）製）を用い、25 の条件下で測定したところ、実施例 1 ~ 5、実施例 7 ~ 8、参考例 9、実施例 10 ~ 11、及び参考例 12 の粘度は 5 ~ 25 mPa \cdot s であった。

10

【0208】

< 画像形成方法 >

約 2,000 mJ/cm² の露光エネルギーで露光したものをを用いた。また、印画物の保管は、印画面と基材面を重ね合わせた上に、重りによって均一な加重（1.5 kg/cm²）を印画物全体にかけた状態を 48 時間（45 恒温槽保管）で行った。48 時間後、印画面と基材面を剥ぎ取り、目視によって下記基準に従い評価した。

【0209】

次に、インクジェット記録装置として、市販のインクジェットプリンタ（ローランドディー・ジー・社製 SP-300V）を用意した。

得られた各インク組成物を上記インクジェットプリンタに装填し、ポリ塩化ビニルシート（エイブリー・デニソン社製、AVERY 400 GLOSS WHITE PERMANENT）に画像を形成し、以下の各評価用の印画物を得た。

20

【0210】

さらに、低圧水銀灯（UVO-CLEANER MODEL 42、JELIGHT COMPANY 社製）の光線下で、約 1000 mJ/cm² の照射を行って、インクを硬化させ、印画物を得た。

得られた各インク組成物及び印画物を使用し、以下の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0211】

< 耐水性評価 >

上記画像記録方法に従い、平均膜厚（乾燥前）が 12 μm のベタ画像の描画を行った後、印画物の表面を蒸留水を含浸した綿棒にて擦り、以下の基準で評価した。なお、評価ランク A、および B は実用上問題のないレベルである。

A：10 回以上擦っても、画像に変化が認められなかった。

B：5 ~ 9 回の擦りで、画像の濃度が低下した。

C：2 ~ 4 回の擦りで、画像の濃度が低下した。

D：1 回擦っただけで、画像の濃度が著しく低下した。

30

【0212】

< 耐溶剤性評価 >

上記画像記録方法に従い、平均膜厚（乾燥前）が 12 μm のベタ画像の描画を行った後、印画物の表面をイソプロピルアルコールを含浸した綿棒にて擦り、以下の基準で評価した。なお、評価ランク A、および B は実用上問題のないレベルである。

40

A：10 回以上擦っても、画像に変化が認められなかった。

B：5 ~ 9 回の擦りで、画像の濃度が低下した。

C：2 ~ 4 回の擦りで、画像の濃度が低下した。

D：1 回擦っただけで、画像の濃度が著しく低下した。

【0213】

< 吐出性評価 >

上記インクジェットプリンタを用いて、標準印刷モードにて 30 分間吐出し、停止後、5 分間経過した後に記録媒体（エイブリー・デニソン社製、AVERY 400 GLO

50

SS WHITE PERMANENT) 上に標準印刷モードにてベタ画像及び細線を記録して得られた画像(5cm×5cm)を観察した。観察した画像を下記の評価基準に従って目視により評価した。なお、評価ランクA、およびBは実用上問題のないレベルである。

【0214】

A：抜けの発生等によるドット欠けの発生が認められず、良好な画像が得られた。

B：抜けの発生等によるドット欠けの発生がわずかに認められたが、実用上支障を来さない程度であった。

C：抜けの発生等によるドット欠けの発生があり、実用に耐えない画像であった。

D：正常な吐出ができなかった。

【0215】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例7	実施例8	参考例8	実施例9	実施例10	実施例11	参考例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
特定高分子 化合物	A-2	7	-	-	-	7	7	-	18	13	-	-	-	-	23	35
	A-3	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-16	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	7	-	-	-	-
色材	色材分散物A	15	15	15	15	15	15	-	15	15	15	-	15	15	15	15
	色材分散物B	-	-	-	-	-	-	15	-	-	15	-	-	-	-	-
有機溶剤	2-ピロリドン	15	15	15	15	5	30	-	15	15	15	-	15	15	5	-
	2-メチルプロパン ジオール	5	5	5	5	-	20	-	5	5	5	-	5	5	5	5
	ジブロピレングリコール モノメチルエーテル	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-	35	-	-	-	-
	プロピレンカーボネート	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	40	-	-	-	-
水	蒸留水	55	55	55	55	70	25	-	42	49	-	-	55	55	49	42
	A-C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-
比較ポリマー その他の 化合物	Irg-2959	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	3	3	3
	特開2008-45047記載の 変性ポリビニルアルコール(A)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-
	耐水性	A	A	A	A	B	B	A	B	B	A	A	D	C	C	C
評価結果	耐溶剤性	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B	B	B	B	B
	吐出性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	C	C	C

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、本発明を用いた各実施例は、耐水性、耐溶剤性、及び吐出性のいずれにおいても優れた効果が得られた。これに対し、本発明を用いていない各比較例は、耐水性、耐溶剤性、及び吐出性のすべてにおいて優れた効果が得られたものはなかった。

フロントページの続き

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2009-221281(JP,A)
特開平05-009244(JP,A)
特開2010-069805(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/30
B41M 5/00