(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2011-57830 (P2011-57830A)

(43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.			FΙ			テーマコード (参考)
CO9D	11/00	(2006.01)	CO9D	11/00		20056
B41M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	E	2H186
B41J	2/01	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	A	4 J O 3 9
			B 4 1 J	3/04	1 O 1 Y	

		審査請求 未請求 請求項の数 14 OL (全 47 頁)
(21) 出願番号	特願2009-208472 (P2009-208472)	(71) 出願人 306037311
(22) 出願日	平成21年9月9日(2009.9.9)	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 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
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】インク組成物、インクセット、および画像形成方法

(57)【要約】

【課題】高い光沢性を有する画像を形成可能で、インクジェット法に適用した場合に、吐出の安定性、回復性に優れたインク組成物を提供する。

【解決手段】インク組成物を、芳香族炭化水素化合物、縮環芳香族炭化水素化合物、芳香族複素環化合物、縮環芳香族複素環化合物、および、芳香族炭化水素化合物が2個以上連結した化合物のいずれかに由来する芳香族系部分構造の少なくとも1種、ならびに、ラジカル重合性基の少なくとも1種を有する樹脂分散剤と、着色剤とを含む着色粒子を含有せしめて構成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族炭化水素化合物、縮環芳香族炭化水素化合物、芳香族複素環化合物、縮環芳香族複素環化合物、および、芳香族炭化水素化合物が2個以上連結した化合物からなる群から選択されるいずれかの化合物に由来する芳香族系部分構造の少なくとも1種、ならびに、ラジカル重合性基の少なくとも1種を有する樹脂分散剤と、着色剤とを含む着色粒子を含有するインク組成物。

【請求項2】

水性媒体をさらに含む請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物をさらに含有する請求項1または請求項2 に記載のインク組成物。

【請求項4】

前記着色粒子は、前記樹脂分散剤で被覆された顔料を含む請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項5】

前記樹脂分散剤は、親水性構造単位をさらに含む請求項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】

前記樹脂分散剤は、前記芳香族系部分構造と、前記樹脂分散剤を構成する主鎖と、前記芳香族系部分構造および前記主鎖を連結する2価の連結基と、を有する疎水性構造単位を含む請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項7】

前記疎水性構造単位は、下記一般式(1)で表される構造単位を含む請求項6に記載のインク組成物。

【化1】

$$-\left(-CH_{2}-\stackrel{R^{11}}{\stackrel{1}{C}}-\right)_{L^{11}-L^{12}-Ar}^{R^{11}}$$

(一般式(1)中、R¹1は、水素原子またはメチル基を表し、L¹1は、- COO-、-OCO-、-OCO-、-CONR¹³-、-O-、または置換もしくは無置換のフェニレン基を表す。R¹³は、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す。L¹²は、単結合、または下記の連結基群から選ばれる1種または2種以上を組み合わせてなる2価の連結基を表す。Arは、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、またはベンゼンが2個以上連結した化合物に由来する1価の基を表す。

連結基群: 炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 1 2 のアルケニレン基、 - C O - 、 - N R ^{1 4} - (R ^{1 4} は水素原子または炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基)、 - O - 、 - S - 、 - S O - 、 - S O ₂ -)

【請求項8】

前記一般式(1)におけるL^{1 1} が、 - COO - 、または - CONR^{1 3} - (R^{1 3} は、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表す)である請求項7に記載のインク組成物。

【請求項9】

前記一般式(1)におけるArが、フェニル基である請求項7または請求項8に記載のインク組成物。

【請求項10】

10

20

30

40

インクジェット記録用である請求項1~請求項9のいずれか1項に記載のインク組成物

【請求項11】

請求項10に記載のインク組成物と、前記インク組成物と接触して凝集物を形成する凝集剤を含む処理液とを有するインクセット。

【請求項12】

請求項1~請求項10のいずれか1項に記載のインク組成物を、記録媒体上に付与して画像を形成する工程を含む画像形成方法。

【請求項13】

請求項1~請求項10のいずれか1項に記載のインク組成物と接触して凝集物を形成する処理液を、前記記録媒体上に付与する工程をさらに含む請求項12に記載の画像形成方法。

【請求項14】

前記記録媒体上に付与されたインク組成物に活性放射線を照射する工程をさらに含む請求項12または請求項13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、インク組成物、インクセット、および画像形成方法に関する。

【背景技術】

[0002]

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。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分散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。

[0003]

このような問題を解決するために、例えば、芳香環を20~70質量%含有するポリマーでカプセル化された顔料分散物を含む水性顔料インクが開示されている(例えば、特許文献1参照)。また、親水性モノマーと、ポリマーの重量に対し50~80重量%の疎水性モノマーとのランダム共重合体を分散剤として用いた顔料分散物を含むインクジェット記録用顔料インクが開示されている(例えば、特許文献2参照)。

[0004]

さらに、重合性基が導入された顔料分散剤を用いた顔料分散物をUV硬化系素材と組み合わせて用いることによって、硬化膜強度の優れたインクジェット出力物が得られる技術が開示されている(例えば、特許文献3参照。)。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0005]

【特許文献 1 】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 2 4 7 2 6 号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2006/0014855号明細書

【特許文献3】特開2004-97955号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

しかしながら、特許文献 1 に記載の水性顔料インクでは、顔料をカプセル化して分散せ しめるポリマーに含まれる芳香環の含有率が高すぎ、水系インクの諸性能、特に分散性が 10

20

30

3(

40

20

30

40

50

十分に満足できるものではなかった。また特許文献 2 に記載の顔料インクでは、分散剤ポリマーの親水性が高くなりすぎるために、粘度が高く、また粘度や分散粒径の経時安定性が不十分であった。さらに特許文献 1 および特許文献 2 に開示された技術を適用して得られた水系インクをインクジェット記録用インクとして用いた場合には、印画物の画像強度が充分とは言い難いという問題点があった。

また特許文献3に記載の高分子分散剤では、顔料分散性が十分ではなく、また良好な光沢性が得られないという問題点があった。

さらに、特許文献 1 、特許文献 2 、および特許文献 3 に開示された技術を適用して得られた水系インクをインクジェット記録用インクとして用いた場合には、吐出安定性が十分に満足できるものではなかった。

[0007]

本発明は、上記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする

即ち、本発明は、高い光沢性を有する画像を形成可能で、インクジェット法に適用した場合に、吐出の安定性、回復性に優れたインク組成物を提供することを目的とする。

【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> 芳香族炭化水素化合物、縮環芳香族炭化水素化合物、芳香族複素環化合物、縮環芳香族複素環化合物、および、芳香族炭化水素化合物が2個以上連結した化合物からなる群から選択されるいずれかの化合物に由来する芳香族系部分構造の少なくとも1種、ならびに、ラジカル重合性基の少なくとも1種を有する樹脂分散剤と、着色剤とを含む着色粒子を含有するインク組成物。

< 2 > 水性媒体をさらに含む前記 < 1 > に記載のインク組成物。

<3> エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物をさらに含有する前記<1>または<2> に記載のインク組成物。

< 4 > 前記着色粒子は、前記樹脂分散剤で被覆された顔料を含む前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか1項に記載のインク組成物。

< 5 > 前記樹脂分散剤は、親水性構造単位をさらに含む前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

[0009]

<6> 前記樹脂分散剤は、前記芳香族系部分構造と、前記樹脂分散剤を構成する主鎖と、前記芳香族系部分構造および前記主鎖を連結する2価の連結基と、を有する疎水性構造単位を含む前記<1>

< 7 > 前記疎水性構造単位は、下記一般式(1)で表される構造単位を含む前記 < 6 > に記載のインク組成物。

[0010]

【化1】

$$-\left(-CH_{2}-\stackrel{R^{11}}{\stackrel{1}{C}}\right)_{L^{11}-L^{12}-Ar}$$
 (1)

[0011]

(一般式(1)中、 R^{-1-1} は、水素原子またはメチル基を表し、 L^{-1-1} は、 - COO - 、 - OCO - 、 - CON R^{-1-3} - 、 - O - 、または置換もしくは無置換のフェニレン基を表す。 R^{-1-3} は、水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。 L^{-1-2} は、単結合、ま

たは下記の連結基群から選ばれる 1 種または 2 種以上を組み合わせてなる 2 価の連結基を表す。 A r は、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、またはベンゼンが 2 個以上連結した化合物に由来する 1 価の基を表す。

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、-CO-、-NR¹⁴-(R¹⁴は水素原子または炭素数が1~6のアルキル基)、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-)

[0012]

< 8 > 前記一般式(1)における L 1 が、 - C O O - 、または - C O N R 1 3 - (R 1 3 は、水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す)である前記 < 7 > に記載のインク組成物。

< 9 > 前記一般式(1)におけるArが、フェニル基である前記<7>または<8>に 記載のインク組成物。

[0 0 1 3]

< 1 0 > インクジェット記録用である前記 < 1 > ~ < 9 > のいずれか1項に記載のインク組成物。

< 1 1 > 前記 < 1 0 > に記載のインク組成物と、前記インク組成物と接触して凝集物を 形成する凝集剤を含む処理液とを有するインクセット。

< 1 2 > 前記 < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか1項に記載のインク組成物を、記録媒体上に付与して画像を形成する工程を含む画像形成方法。

< 1 3 > 前記 < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか1項に記載のインク組成物と接触して凝集物を形成する処理液を、前記記録媒体上に付与する工程をさらに含む前記 < 1 2 > に記載の画像形成方法。

< 1 4 > 前記記録媒体上に付与されたインク組成物に活性放射線を照射する工程をさらに含む前記 < 1 2 > または < 1 3 > に記載の画像形成方法。

【発明の効果】

[0014]

本発明によれば、高い光沢性を有する画像を形成可能で、インクジェット法に適用した場合に、吐出の安定性、回復性に優れたインク組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

[0015]

< インク組成物 >

本発明のインク組成物は、芳香族炭化水素化合物、縮環芳香族炭化水素化合物、芳香族複素環化合物、縮環芳香族複素環化合物、および、芳香族炭化水素化合物が2個以上連結した化合物からなる群から選択されるいずれかの化合物に由来する芳香族系部分構造の少なくとも1種、ならびに、ラジカル重合性基の少なくとも1種を有する樹脂分散剤と、着色剤とを含む着色粒子の少なくとも1種を含有し、必要に応じてその他の成分を含んで構成される。

かかる構成のインク組成物であることで、高い光沢性を有する画像を形成可能で、インクジェット法に適用した場合に、吐出の安定性、回復性に優れる。

[0016]

[着色粒子]

本発明における着色粒子は後述する樹脂分散剤の少なくとも 1 種と着色剤の少なくとも 1 種とを含む。また前記着色粒子は、前記着色剤の表面の少なくとも一部が前記樹脂分散剤で被覆されていることが好ましい。

[0017]

(樹脂分散剤)

本発明における樹脂分散剤は着色剤の分散剤として用いられる。

前記樹脂分散剤の構造は、樹脂分散剤を構成するポリマー中に、(1)芳香族炭化水素化合物、縮環芳香族炭化水素化合物、芳香族複素環化合物、縮環芳香族複素環化合物、および、芳香族炭化水素化合物が2個以上連結した化合物からなる群から選択されるいずれ

10

20

30

40

かの化合物に由来する芳香族系部分構造の少なくとも 1 種と、(2)ラジカル重合性基の 少なくとも1種とを少なくとも含む。このような形態であることで、樹脂分散剤と着色剤 の相互作用がより強固になり、着色剤が微細に分散され、経時安定性に優れる着色粒子の 分散物が得られる。またインク組成物が含むことがある重合性化合物とともに、高い光沢 性を有し、強度の高い画像を形成することができる。

[0018]

(1) 芳香族系部分構造

前記樹脂分散剤は、芳香族系部分構造の少なくとも1種を含むが、前記芳香族系部分構 造 は 、 芳 香 族 炭 化 水 素 化 合 物 、 縮 環 芳 香 族 炭 化 水 素 化 合 物 、 芳 香 族 複 素 環 化 合 物 、 縮 環 芳 香 族 複 素 環 化 合 物 、 お よ び 、 芳 香 族 炭 化 水 素 化 合 物 が 2 個 以 上 連 結 し た 化 合 物 か ら な る 群 から選択されるいずれかの化合物に由来する部分構造であれば特に制限はない。中でも、 着 色 剤 の 微 細 分 散 性 と 分 散 安 定 性 の 観 点 か ら 、 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、またはベンゼンが2個以上連結した化合物に由 来する1価の基であることが好ましい。

また前記芳香族系部分構造は、着色剤の微細分散性と分散安定性の観点から、2価の連 結基を介して樹脂分散剤の主鎖を構成する原子に結合し、樹脂分散剤の疎水性構造単位を 構成していることが好ましく、下記一般式(1)で表される疎水性構造単位におけるAr として前記樹脂分散剤に含まれることがより好ましい。

[0019]

【化2】

[0020]

一般式(1)中、R¹¹は水素原子またはメチル基を表す。

一般式(1)中、L¹¹は-COO-、-OCO-、-CONR¹³-(R¹³は、水 素原子または炭素数1~6のアルキル基を示す)、-O-、または置換もしくは無置換の フェニレン基を表す。 L ^{1 1} は - C O O - 、 - C O N H - 、 - C O N C H ₃ - 、または置 換もしくは無置換のフェニレン基であることが好ましく、-COO-であることがより好 ましい。

[0021]

一般式(1)中、L¹²は単結合、または下記の連結基群から選ばれる1種または2種 以上を組み合わせてなる2価の連結基を表す。

前記連結基群から選ばれるL¹²が、2価の連結基を2種以上組み合わせてなる場合、 それぞれの連結基は同一であっても、または、異なるものであってもよい。

[0022]

(連結基群)

炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 1 2 のアルケニレン基、 - C O - 、 - N R ^{1 4} - (R ^{1 4} は水素原子または炭素数が1~6のアルキル基)、 - O - 、 - S - 、 - S O - \ - S O 2 -

[0023]

前記アルキレン基は、炭素数1~12が好ましく、2~6がより好ましい。

前記アルケニレン基は、炭素数2~12が好ましく、2~4がより好ましい。

前記アルキレン基、アルケニレン基は、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。

10

20

30

40

[0024]

前記 $L^{1/2}$ としては単結合、または、アルキレン基、 -O - 、 -CO - 、もしくは -N $R^{1/4}$ - ($R^{1/4}$ は水素原子または炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基)から選ばれる少なくとも 1 種を含む 2 価の連結基であることが好ましく、アルキレン基、 -O - 、または -CO - から選ばれる少なくとも 1 種を含む 2 価の連結基であることがより好ましい。

[0025]

一般式(1)中、Arは、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、またはベンゼンが2個以上連結した化合物に由来する1価の基を表す。ここで「化合物に由来する1価の基」とは、化合物の任意の位置から1個の水素原子を取り除いて構成される1価の基を意味する。

前記炭素数8以上の縮環型芳香環化合物としては、少なくとも2個以上のベンゼン環が縮環した芳香環化合物、および少なくとも1種以上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芳香環化合物が挙げられる。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。

[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)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いてもよい。芳香環が縮環したヘテロ環化合物の具体例としては、フタルイミド、ナフタルイミド、アクリドン、カルバゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾールなどが挙げられる。

[0027]

前記ベンゼンが 2 個以上連結した化合物とは、 2 個以上のベンゼンが単結合または 2 価の連結基、または 3 価の連結基で結合されている化合物をいう。 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 - 、 - SO 2 - 、およびそれらの組み合わ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。 3 価の連結基としてはメチン基が挙げられる。

ここで、ベンゼン環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いても良い。ベンゼン環の数としては、2~6個が好ましく、2~3個がより好ましい。ベンゼンが2個以上連結された化合物の具体例としては、ビフェニル、トリフェニルメタン、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0028]

一般式(1)中、Arとしては、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、またはカルバゾールに由来する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、アクリドンに由来する1価の基がより好ましい。

A r はそれぞれ置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、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、シアノ基等を挙げることができ、より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のアルキシル基、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、シアノ基等を挙げることができる。

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 置換基も上述と同義である。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。 10

20

30

[0029]

前記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む共重合体は、共重合体を得た後に対応する官能基を高分子反応により導入してもよいが、対応する下記一般式(2)で表されるモノマーを共重合することにより形成することが好ましい。

[0 0 3 0]

【化3】

$$= \bigvee_{L^{11}-L^{12}-Ar}^{R^{11}} (2)$$

10

[0 0 3 1]

一般式(2)中、R 1 1 、L 1 2 、A r は、それぞれ対応する一般式(1)の R 1 1 、L 1 2 、A r と同義であり、好ましい例も同様である。一般式(2)で表されるモノマーは単独で、または2種類以上を混合して用いても良い。

以下に、一般式(2)で表されるモノ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。

【化4】

[0033]

【化5】

[0 0 3 4]

M-29

本発明において、一般式(2)で表されるモノマーにより形成される一般式(1)で表される構造単位の含有量としては、樹脂分散剤の全質量中、2~95質量%が好ましく、5~50質量%がより好ましく、5~40質量%が特に好ましい。

[0035]

本発明における一般式(1)で表される構造単位は、L 1 1が、-COO-、-CONR 1 3 -、または、置換もしくは無置換のフェニレン基であって、L 1 2が、単結合、または、アルキレン基、-O-、-CO-、もしくは-NR 1 4 -(R 1 4 は水素原子または炭素数が1~6のアルキル基)から選ばれる少なくとも1種を含む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、またはカルバゾールに由来する1価の基であることが好ましい。

より好ましくは、 L^{1} が、-COO-であって、 L^{1} が、アルキレン基、-O-、または-CO-から選ばれる少なくとも 1 種を含む 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、アクリドンに由来する 1 価の基である。

[0036]

(2) ラジカル重合性基

本発明における樹脂分散剤はラジカル重合性基の少なくとも 1 種を有する。樹脂分散剤がラジカル重合性基を有することで、例えば、樹脂分散剤のガラス転移温度(Tg)が低下し、インクジェット法に適用した場合に吐出回復性が向上する。また、樹脂分散剤が有するラジカル重合性基と、インク組成物が含有することがある重合性化合物とが反応することで、例えば、形成される画像部がより均一に硬化し、光沢性が向上する。

前記ラジカル重合性基は、ラジカル重合性基の前駆体を有するモノマーを重合する方法、ラジカル重合性基を高分子反応によりポリマーに導入する方法のいずれの方法で導入しても構わない。

用いることのできるラジカル重合性基としては、「高分子データハンドブック(高分子

20

30

40

学会編、培風館、1986)」等の文献に記載のラジカル重合性基であれば特に限定されないがより具体的には、下記一般式(A)~(C)のいずれかで表される構造の炭素・炭素不飽和結合を有する官能基(以下、ラジカル重合性基と称する)を有することが好ましい。

【 0 0 3 7 】 【 化 6 】

[0038]

一般式(A)~(C)中、R 4 ~ R 1 4 は、それぞれ独立に、水素原子、または 1 価の置換基を表す。 X 、 Y は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、または - N R 1 5 - またはフェニレン基を表す。ここで、 R 1 5 は、水素原子、または 1 価の有機基を表す。

前記一般式(A)において、R⁴~R⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、または1価の 置換基を表す。R⁴としては、水素原子、または置換基を有してもよいアルキル基など有 機基が挙げられ、中でも具体的には、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチル エステル基が好ましい。また、R⁵、およびR⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキルオキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルボニル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、これらの基に導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

Xは、酸素原子、硫黄原子、または、 - NR ¹⁵ - を表す。ここで、R ¹⁵ としては、 水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

[0039]

前記一般式(B)において、R⁷~R¹ は、それぞれ独立に、水素原子、または1価の置換基を表す。R⁷~R¹ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

また、これらの基に導入しうる置換基としては、一般式(A)において導入しうる置換基として挙げたものが例示される。

Y は、酸素原子、硫黄原子、または - N R ^{1 5} - を表す。 R ^{1 5} としては、一般式(A) における R ^{1 5} と同様のものが挙げられる。

[0040]

20

30

20

30

40

前記一般式(C)において、R¹²~R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子、または1個の置換基を表す。具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

またこれらの基に導入しうる置換基としては、一般式(A)において導入しうる置換基として挙げたものが例示される。

Zは、酸素原子、硫黄原子、・NR¹⁵・またはフェニレン基を表す。 R¹⁵としては、一般式(A)におけるのと同様のものが挙げられる。

[0041]

本発明に係る前記一般式(A)で表される構造のラジカル重合性を有する樹脂分散剤は、下記に示す<1>および<2>の合成方法の少なくともどちらか一方により製造することできる。

(合成方法<1>)

下記一般式(D1)または一般式(D2)で表されるラジカル重合性化合物の1種以上を重合させて高分子化合物を合成した後に、塩基を用いて、プロトンを引き抜き、Z¹を脱離させて所望の高分子化合物を得る方法。

[0042]

【化7】

[0 0 4 3]

一般式(D 1)および(D 2)中、R 4 ~ R 6 は、上記一般式(A)におけるR 4 ~ R 6 と同義である。Z 1 は、アニオン性脱離基を表す。Q は、酸素原子、 - N H - 、または - N R 1 7 - を表す(ここで、R 1 7 は置換基を有していてもよいアルキル基を表す)。R 1 6 は水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、メチルアルコキシ基、メチルエステル基が好ましい。A は、2 価の有機連結基を表す。また X は一般式(A)における X と同義である。

一般式(D1)または一般式(D2)で表されるラジカル重合性化合物としては、下記の化合物を例として挙げることできるがこれらに限定されるものではない。

[0 0 4 4]

40

【化8】

[0045]

これらの一般式(D1)または一般式(D2)で表されるラジカル重合性化合物は、市販品として、或いは、後述する合成例に示す合成法により容易に入手できる。これらの一般式(D1)または一般式(D2)で表されるラジカル重合性化合物を1種以上及び、必要に応じて他のラジカル重合性化合物を用いて、通常のラジカル重合法によって重合させ、高分子化合物を合成した後に、所望の量の塩基を高分子溶液中に、冷却或いは加熱条件下で滴下、反応を行い、必要に応じて、酸による中和処理を行うことで、一般式(A)で表される基を導入することできる。高分子化合物の製造には、一般的に公知の懸濁重合法或いは溶液重合法などを適用することできる。

[0046]

ここで、用いられる塩基としては、無機化合物(無機塩基)、有機化合物(有機塩基)のどちらを使用してもよい。好ましい無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム・t-ブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、DBUのような有機アミン化合物等が挙げられる。

[0 0 4 7]

(合成方法 < 2 >)

特定の官能基を有するラジカル重合性化合物を 1 種以上重合させて幹高分子化合物 (主鎖を構成する高分子化合物)を合成した後に、前記幹高分子化合物の側鎖官能基と下記一般式 (E)で表される構造を有する化合物とを反応させて所望の高分子化合物を得る方法

[0048]

【化9】

$$\begin{array}{cccc}
O \\
-C \\
R^4
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
R^6 \\
R^5$$
(E)

[0049]

一般式(E)中のR4~R6は、上記一般式(A)におけるR4~R6と同義である。 合成方法<2>において幹高分子化合物の合成に用いる、特定の官能基を有するラジカル重合性化合物の官能基の例としては、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、エポキシ基等が挙げられる。かかる官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、2・ヒドロキシエチルアクリレート、2・ヒドロキシエチルメタクリレート、4・ヒドロキシブチルメタクリレート、7クリル酸、メタクリル酸、アクリル酸クロリド、メタクリル酸カロリド、メタクリル酸無水物、N,N・ジメチル・2・アミノエチルメタクリレート、2・クロロエチルメタクリレート、2・イソシアン酸エチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリンジルメタクリレート等が挙げられる。

[0050]

このような官能基を有するラジカル重合性化合物を1種以上重合させて、また必要に応じて他のラジカル重合性化合物と共重合させ、幹高分子化合物を合成した後に、上記一般式(E)で表される基を有する化合物を反応させて所望の高分子化合物を得ることできる。ここで、一般式(E)で表される基を有する化合物の例としては、前述のかかる官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例として挙げた化合物が挙げられる。

[0051]

本発明に係る前記一般式(B)で表される構造のラジカル重合性を有する樹脂分散剤は、下記に示す<3>および<4>の合成方法の少なくともどちらか一方により製造することできる。

[0052]

(合成方法 < 3 >)

一般式(B)で表される不飽和基と、該不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物を1種以上、更に必要に応じて、他のラジカル重合性化合物を重合させて、高分子化合物を得る方法。この方法は、一分子中に付加重合性の異なるエチレン性不飽和基を複数有する化合物、例えば、アリルメタクリレートのような化合物を用いる方法である。

一般式(B)で表される不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2・アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルアクリレート、プロパルギルメタクリレート、N・アリルアクリレート、N・アリルメタクリレート、N・アリルメタクリレート、N・N・ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等が例として挙げられる。

[0053]

(合成方法 < 4 >)

官能基を有するラジカル重合性化合物を 1 種以上重合させて高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と下記一般式(F)で表される構造を有する化合物を反応させて一般式(B)で表される基を導入する方法。

[0 0 5 4]

10

20

30

【化10】

[0055]

一般式(F)中のR 7 ~R 1 1は、上記一般式(B)におけるR 7 ~R 1 1と同義である。

合成方法 < 4 > において官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、前述の合成方法 < 2 > で示した官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例が挙げられる。

一般式(F)で表される構造を有する化合物としては、アリルアルコール、アリルアミン、ジアリルアミン、2 - アリロキシエチルアルコール、2 - クロロ - 1 - ブテン、アリルイソシアネート等が例として挙げられる。

[0056]

本発明に係る前記一般式(C)で表される構造のラジカル重合性を有する樹脂分散剤は、下記に示す<5>および<6>の合成方法の少なくともどちらか一方により製造することできる。

[0057]

(合成方法 < 5 >)

一般式(C)で表される不飽和基と、該不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物を1種以上、更に必要に応じて、他のラジカル重合性化合物と共重合させて、高分子化合物を得る方法。

一般式(C)で表される不飽和基よりも更に付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、2・フェニルビニルメタクリレート、1・プロペニルアクリレート、1・プロペニルメタクリレート、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド等が例として挙げられる。

[0058]

(合成方法 < 6 >)

官能基を有するラジカル重合性化合物を 1 種以上重合させて高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と一般式(G)で表される構造を有する化合物を反応させて導入する方法

[0059]

【化11】

[0060]

一般式(G)中のR¹² ~ R¹⁴ は、上記一般式(C)におけるR¹² ~ R¹⁴ と同義である。

合成方法 < 6 > において官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、前述の合成方法 < 2 > で示した官能基を有するラジカル重合性化合物の具体例が挙げられる。

10

20

30

40

一般式(G)で表される構造を有する化合物としては、2 - ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、4 - クロロメチルスチレン等が例として挙げられる。

これらのラジカル重合性基を有する構造単位の中でも、前記一般式(A)及び(B)で表される構造のラジカル重合性基を有する構造単位であることが好ましい。その中でも特に好ましくは、前記一般式(A)で表される構造のラジカル重合性基を有する構造単位あり、更に、R⁴が、水素原子、またはメチル基、Xが酸素原子または窒素原子であるものが最も好ましい。

前記一般式(A)~(C)のいずれかで表される構造のラジカル重合性基を有する構造単位として好ましい具体例を以下に示す。

[0061]

【化12】

[0062]

【化13】

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array}$$

[0063]

ラジカル重合性基を有する構造単位は、前記樹脂分散剤中に 1 種類だけであってもよいし、 2 種類以上含有されていてもよい。

本発明における樹脂におけるラジカル重合性基を有する構造単位の含有量は、その構造や、インク組成物の設計等によって適宜決められるが、好ましくは1~90質量%が好ましく、5~70質量%がより好ましく、10~60質量%がさらに好ましい。ラジカル重合性基を有する構造単位の含有量を1質量%以上とすることで硬化時の硬化性が向上し、強度の高い画像を得ることができる。一方、90質量%以下とすることで、着色粒子分散

50

20

30

40

50

物の凝集や粘度上昇を抑制し、安定性が向上する。

[0064]

本発明における樹脂分散剤は、(1)芳香族炭化水素化合物、縮環芳香族炭化水素化合物、芳香族複素環化合物、縮環芳香族複素環化合物、および、芳香族炭化水素化合物が2個以上連結した化合物のいずれかに由来する芳香族系部分構造の少なくとも1種を含む構造単位、ならびに、(2)ラジカル重合性基を含む構造単位の他に、微細分散性と分散安定性の観点から、親水性構造単位の少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。

[0065]

[親水性構造単位]

前記親水性構造単位としては、例えば、イオン性基および非イオン性基の少なくとも 1 種を含む親水性構造単位を挙げることができる。前記イオン性基としては、 3 級アミノ基などのカチオン性の解離性基や、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基などのアニオン性の解離性基が挙げられる。また前記非イオン性親水性基としては、ヒドロキシル基、ポリアルキレンオキシ基 (好ましくは、ポリエチレンオキシ基)などが挙げられる。

本発明における樹脂分散剤は、イオン性基を有する親水性構造単位の少なくとも 1 種を含むことが好ましく、アニオン性基を有する親水性構造単位の少なくとも 1 種を含むことがより好ましく、カルボキシル基を有する親水性構造単位の少なくとも 1 種を含むことがさらに好ましい。

[0066]

前記イオン性基を有する親水性構造単位は、イオン性基を有するモノマーを共重合することにより形成することができる。前記イオン性基を有するモノマーとしては、アニオン性基含有モノマー及びカチオン性基含有モノマーが挙げられる。

またポリマーの重合後、ポリマー鎖にイオン性基を導入してもよい。

[0067]

カチオン性基含有モノマーとしては不飽和 3 級アミン含有ビニルモノマーまたは不飽和 アンモニウム塩含有ビニルモノマーが挙げられる。

不飽和3級アミン含有ビニルモノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-6-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。

不飽和アンモニウム塩含有ビニルモノマーとしては、例えば、 N , N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート 4 級化物、 N , N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート 4 級化物、 N , N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート 4 級化物等が挙げられる。

[0068]

アニオン性基含有モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モ ノマー、および不飽和リン酸モノマーを挙げることができる。

不飽和カルボン酸モノマーとしては、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。

不飽和スルホン酸モノマーとしては、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。

不飽和リン酸モノマーとしては、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、ジブチル - 2 - アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル - 2 - アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

[0069]

前記イオン性基を有するモノマーは、上記の中でも、着色剤の分散性及び安定性の観点

から、アニオン性基を有するモノマーが好ましく、カルボキシル基を有するモノマーであることが更に好ましい。

前記イオン性基を有するモノマーは 1 種単独でも、または 2 種類以上を混合して用いても良い。

[0070]

前記イオン性基を含有する親水性構造単位の樹脂分散剤中における含有比率は、樹脂分散剤の全質量に対して、1質量%以上80質量%未満が好ましく、2質量%以上70質量%未満がより好ましく、3質量%以上60質量%未満が特に好ましい。親水性構造単位の含有量が1質量%以上であると、水分散液中での荷電反発性が高く、顔料微細化及び分散安定性に優れる。一方、親水性構造単位の含有量が80質量%以下であると、分散剤の水溶性が低く保たれて顔料表面からの分散剤の脱着が少ないために、分散安定性に優れる。

[0071]

本発明における樹脂分散剤がカルボキシル基等の酸性基を含有する場合、樹脂分散剤の酸価は、5mg KOH/g以上500mg KOH/g未満が好ましく、10mg KOH/g以上450mg KOH/g以上400mg KOH/g以上450mg KOH/g以上400mg KOH/g未満が特に好ましい。カルボン酸等の酸性基を含有する場合の樹脂分散剤の酸価が5mg KOH/g以上であると、解離したカルボキシル基による分散物の荷電反発が良好で分散性に優れる。ポリマーの酸価が500mg KOH/g以下であると、樹脂分散剤の親水性が低く保たれて着色剤に吸着し、水性媒体中への溶出が少なく抑えられる。

[0072]

なお、酸価とは、ポリマー(樹脂分散剤)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(JIS K 0070:1992)に記載の方法で測定されるものである。

[0073]

前記非イオン性の親水性基を有する構造単位は、これに対応するモノマーを重合することにより形成することができるが、樹脂分散剤を構成するポリマーの重合後、ポリマー鎖に非イオン性の親水性官能基を導入してもよい。

前記非イオン性の親水性基を有する構造単位を形成するモノマーは、重合体を形成しうる官能基と非イオン性の親水性の官能基とを有していれば特に制限はなく、公知のいかなるモノマー類をも用いることができるが、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。

ビニルモノマー類の例としては、親水性の官能基を有する(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。親水性の官能基としては、水酸基、(窒素原子が無置換の)アミド基、及び後述するような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。これらのうち、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有する(メタ)アクリレートが特に好ましい。

[0074]

[0075]

前記非イオン性の親水性基を有する構造単位は、水酸基を含む親水性の構造単位であることも好ましい態様である。構造単位中の水酸基数としては、特に限定されず、着色剤分散樹脂の親疎水性、重合時の溶媒や他のモノマーとの相溶性の観点から、1~4が好ましく、1~3がより好ましく、1~2が特に好ましい。

[0076]

10

20

30

20

30

40

50

本発明における樹脂分散剤は、(1)前記芳香族系部分構造の少なくとも1種を有する構造単位、(2)前記ラジカル重合性基を有する構造単位、および、前記親水性構造単位の他に、その他の疎水性構造単位を含んでいてもよい。その他の疎水性構造単位は対応する疎水性基を有する共重合成分を共重合することで導入することができる。また、ポリマーの重合後に、ポリマー鎖に疎水性官能基を導入してもよい。

その他の疎水性構造単位を構成する共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック・基礎編・(高分子学会編、培風館、1986)」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

[0077]

その他の疎水性構造単位を構成す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。

具体的な例としては、(メタ)アクリレート類として、メチル(メタ)アクリレート、 エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソまたはタ ーシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 (イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートが挙げられ、炭素 数1~6のアルキル(メタ)アクリレートが好ましい。(メタ)アクリルアミド類として 、 N - メチル(メタ)アクリルアミド、 N - エチル(メタ)アクリルアミド、 N - プロピ ル(メタ)アクリルアミド、 N - イソプロピル(メタ)アクリルアミド、 N - n - ブチル アクリル (メタ) アミド、 N ・ t ・ ブチル (メタ) アクリルアミド、 N ・シクロヘキシル - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N , N - ジエチル(メタ)アクリルアミド、ビニル)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類が挙げられ、(メタ)アクリルアミド 、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドが好ましい。スチレン類として、スチレン、 メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピ ルスチレン、n‐ブチルスチレン、tert‐ブチルスチレン、メトキシスチレン、ブト キシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレ ン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基(例えばt-Bocなど)で 保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、および - メチルスチレン、ビ ニルナフタレン等などが挙げられ、スチレン、 - メチルスチレンが好ましい。また、ビ ニルエステル類として、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネ ート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、および安息香酸ビニルなどのビニ ルエステル類が挙げられ、中でも、ビニルアセテートが好ましい。

[0078]

本発明における樹脂分散剤は、分散安定性、吐出回復性、光沢性の観点から、前記芳香族系部分構造を含む構造単位を5~50質量%、前記ラジカル重合性基を含む構造単位を5~70質量%、アニオン性基を有する親水性構造単位を2~70質量%含むことが好ましく、前記一般式(1)で表される構造単位を5~40質量%、前記ラジカル重合性基を含む構造単位を10~60質量%、アニオン性基を有する親水性構造単位を3~60質量%含むことがより好ましい。

[0079]

本発明で用いる樹脂分散剤に含まれるポリマーの分子量範囲は、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着色剤への吸着に時間がかからなくなる傾向の観点から好まし

ll.

また、前記ポリマーの分子量分布(重量平均分子量値/数平均分子量値で表される)は、1~6であることが好ましく、1~4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、TSKgel GMHxL、TSKgel G2000HxL(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て換算した分子量である

[080]

本発明における樹脂分散剤はグラフトポリマー、櫛形ポリマー、スターポリマー等の分岐ポリマー構造をしていても構わない。また、本発明における樹脂分散剤は、各構造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構造単位は、如何なる導入順序で合成されたものであっても良く、同一の構成成分を2度以上用いてもよいが、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。

[0081]

本発明に用いられる着色剤分散用樹脂は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈殿重合、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。

[0082]

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法が好ましい。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。

[0083]

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などと関連して設定する必要があり、通常、 0 ~ 1 0 0 程度であるが、 5 0~ 1 0 0 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、 $1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、特に、 $1 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ には可能の表す。

[0084]

本発明における樹脂分散剤に含まれるポリマーとして好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、具体例中の a ~ d は各構造単位のポリマー中における含有率(質量基準)であり、具体的な含有率の例を下記表 1 に示した。またこれらのポリマーの重量平均分子量(以下、単に「分子量」ということがある)の例を併せて表 1 に示した。尚、例示化合物 P - 4 において、 n 4 である。

[0085]

10

20

30

20

【化14】

P-1
$$\downarrow$$
 a \downarrow b \downarrow c \downarrow c \downarrow c \downarrow d \downarrow c \downarrow c \downarrow c \downarrow c \downarrow d \downarrow c \downarrow c

P-2
$$CO_2$$
 CO_2 $CO_$

P-3
$$\longleftrightarrow_{CO_2}$$
 $\longleftrightarrow_{CO_2}$ \longleftrightarrow_{CO

P-4
$$CO_2$$
 O _n Ph CO_2 O ₀ CO_2 O ₀ CO_2 O ₀ O ₀

P-5
$$\longleftrightarrow$$
 CO_2 \longleftrightarrow C

P-6
$$\longrightarrow$$
 a \longrightarrow b \longrightarrow CO₂H \longrightarrow CO₂CH₃

P-7
$$\longleftrightarrow$$
 a \longleftrightarrow b \longleftrightarrow c \longleftrightarrow c

[0086]

【化15】

P-14
$$\begin{array}{c}
 & \downarrow \\
 &$$

[0087]

【化16】

P-15
$$+\downarrow a$$
 $+\downarrow b$ $+\downarrow c$ $+\downarrow$

[0 0 8 8]

【表1】

樹脂		重量平均 分子量			
分散剤	а	Ь	С	d	(x10 ⁴)
P-1	40	30	15	15	5.6
P-2	60	20	15	5	12.3
P-3	50	20	15	15	5.3
P-4	40	30	10	20	3.6
P-5	20	35	15	30	4.6
P-6	20	40	10	30	3.4
P-7	70	10	10	10	13.2
P-8	40	30	15	15	7.6
P-9	40	30	20	10	8.3
P-10	60	20	10	10	2.3
P-11	40	30	15	15	8.6
P-12	15	50	15	20	5.6
P-13	20	30	15	35	2.6
P-14	15	50	10	25	9.7
P-15	40	30	10	20	8.6
P-16	50	20	15	15	6.3
P-17	50	25	10	15	5.8

30

20

40

[0089]

本発明における前記樹脂分散剤の含有率としては特に制限はないが、後述する着色剤との混合比(着色剤:樹脂分散剤、質量基準)として、1:0.06~1:3の範囲が好ましく、1:0.125~1:1.5である。

[0 0 9 0]

(着色剤)

本発明における着色粒子は、着色剤の少なくとも1種を含有する。

着色剤としては、公知の染料、顔料等を特に制限なく用いることができる。中でも、インク着色性の観点から、水に殆ど不溶であるか、または難溶である着色剤であることが好ましい。具体的には、例えば、各種顔料、分散染料、油溶性染料、J会合体を形成する色素等を挙げることができ、更に、耐光性の観点から顔料であることがより好ましい。

[0091]

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。

[0092]

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。

[0093]

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 2 0 0 7 - 1 0 0 0 7 1 号公報の段落番号 [0 1 4 2] ~ [0 1 4 5] に記載の顔料などが挙げられる。

中でも、着色性と色相の観点から、イエロー色調インクに含まれる顔料としてはて.I.ピグメントイエロー74(PY74)が好ましく、マゼンタ色調インクに含まれる顔料としてはC.I.ピグメントレッド122(PR122)が好ましく、シアン色調インクに含まれる顔料としては、C.I.ピグメントブルー15:3(PB15:3)が好ましい。またブラック色調インクに含まれる顔料としてはカーボンブラックが好ましい。

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て使用してもよい。

[0094]

前記着色剤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。

[0095]

~着色粒子の製造方法~

本発明における着色粒子は、例えば、前記着色剤と前記樹脂分散剤と該樹脂分散剤を溶解または分散する有機溶剤との混合物に、塩基性物質を含む水溶液を加える工程(混合・水和工程)の後、前記有機溶剤を除く工程(溶剤除去工程)を設けて分散物として製造することができる。

本発明においては、着色剤が微細に分散され、保存安定性に優れた着色粒子の分散物を作製することができる。

[0096]

有機溶剤は、前記樹脂分散剤を溶解または分散できることが必要であるが、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 下で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。

[0097]

50

10

20

30

前記着色粒子の分散物は、更に詳細には、下記の工程(1)、(2)よりな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。

工程(1):着色剤、樹脂分散剤、及び該樹脂分散剤を溶解または分散する有機溶剤と 共に、塩基性物質を含み、水を主成分とする溶液を含有する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

[0098]

前記工程(1)では、まず、樹脂分散剤を有機溶剤に溶解または分散させて混合物を得る(混合工程)。次に、着色剤、塩基性物質を含み、水を主成分とする溶液、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、水中油型の分散物を得る。

[0099]

前記塩基性物質は、樹脂分散剤が有することがあるアニオン性基(好ましくは、カルボキシル基)の中和に用いられる。前記アニオン性基の中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる着色粒子の分散物の液性が、例えば p H が 4 . 5 ~ 1 0 であるものが好ましい。前記樹脂分散剤の望まれる中和度により、 p H を決めることもできる。

[0100]

前記着色粒子の分散物の製造方法で用いる着色剤、樹脂分散剤、及びその他の添加剤は、既述の着色剤粒子の項において述べたものと同義であり、好ましい例も同様である。

[0 1 0 1]

前記有機溶剤の好ましい例としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒が挙げられる。これらのうちアルコール系溶媒としては、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。ケトン系溶媒としては、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。エーテル系溶媒としては、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。これらの溶媒の中では、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。有機溶剤は、1種単独で用いても複数併用してもよい。

[0102]

前記着色粒子の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、縦型も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、0.01~1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズを用いた微分散処理を行うことにより得ることができる。

[0103]

本発明における着色粒子の分散物の製造方法における有機溶剤の除去は、特に方法が限定されるものではなく、減圧蒸留等の公知に方法により除去できる。

[0104]

本発明における着色粒子の体積平均粒径としては、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。体積平均粒径が前記範囲内であることにより、発色性、分散安定性、インクジェト法における吐出安定性が良好となる。着色粒子の体積平均粒径は、動的光散乱法を用いて測定される値である。

[0105]

「水性媒体]

本発明のインク組成物は水性媒体を含むことが好ましい。前記水性媒体は少なくとも水を含み、必要に応じて水溶性有機溶剤の少なくとも 1 種をさらに含んで構成される。水溶性有機溶剤を含有することにより、乾燥防止、湿潤性付与、あるいは浸透促進を行うこと

10

20

30

40

ができる。具体的には、水溶性有機溶剤を乾燥防止剤として含有することにより、例えば ノズルのインク噴射口において着色剤分散物を用いたインクが乾燥することによる目詰ま りを防止できる。乾燥防止剤や湿潤剤として含有する場合、水より蒸気圧の低い水溶性有 機溶剤が好ましい。また、水溶性有機溶剤を浸透促進剤として含有することにより、イン クジェット法で吐出されたインクを紙によりよく浸透させることができる。

[0106]

水溶性有機溶剤の例として、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチ ロールプロパン、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、 トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプ ロピレングリコール、2 - ブテン・1 , 4 - ジオール、2 - エチル・1 , 3 - ヘキサンジ オール、 2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、 1 , 2 - オクタンジオール、 1 , 2 -ヘキサンジオール、1,2-ペンタンジオール、4-メチル-1,2-ペンタンジオール 等のアルカンジオール(多価アルコール類);エタノール、メタノール、ブタノール、プ ロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類;エチレング リコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ ールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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エチルエーテル、ジエチレ ングリコールモノ・n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-iso-プロピル エーテル、ジエチレングリコールモノ・iso-プロピルエーテル、エチレングリコール モノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレン グリコールモノ・t - ブチルエーテル、1 - メチル・1 - メトキシブタノール、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エチルエーテル、プロピレ ングリコールモノ・t・ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ・n・プロピルエー テル、プロピレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、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モノエチルエーテル、ジプロピレングリコ ールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - i s o - プロピルエー テルなどのグリコールエーテル類; 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、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキ シド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホラン等が 挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を併用することができる。

[0107]

乾燥防止や湿潤の目的としては、多価アルコール類が有用であり、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、 1 , 3 - ブタンジオール、 2 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、 3 - メチル - 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 5 - ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、 1 , 6 - ヘキサンジオール、 2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、 1 , 2 , 4 - ブタントリオール、 1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール、 などが挙げられる。これらは、 1 種単独で使用してもよいし、 2 種以上を併用してもよい。

[0108]

浸透促進の目的としては、ポリオール化合物が好ましく、脂肪族ジオールが好適である。脂肪族ジオールとしては、例えば、2 - エチル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、3 , 3 - ジメチル - 1 , 2 - ブタンジオール、2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 , 4 - ジメチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ヘキサンジオール、5 - ヘキセン - 1 , 2 - ジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2 - エチル - 1 , 3 - ペンタンジオールが好ましい例として挙げることができる。

[0109]

10

20

30

20

30

40

50

前記水溶性有機溶剤は、1種単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。水溶性有機溶剤の含有量としては、インク組成物の全質量に対して、1質量%以上60質量%以下、好ましくは5質量%以上40質量%以下である。

また、インク組成物中に含有される水の量としては特に制限はないが、好ましくは10 質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは30質量%以上80質量%以下であり 、更に好ましくは50質量%以上70質量%以下である。

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

[0110]

「重合性化合物]

本発明のインク組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の少なくとも 1種を含むことが好ましく、エチレン性不飽和結合を有する水溶性重合性化合物(以下、「特定重合性化合物」ということがある)の少なくとも 1種を含むことがより好ましい。

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つ有する水溶性の化合物(例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態のいずれでもよい)である。特定重合性化合物は、インク組成物中に1種のみ用いてもよいし、目的の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種以上の重合性化合物を併用することが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

[0111]

特定重合性化合物は、室温下で蒸留水に2質量%以上溶解するものが好ましく、15質量%以上溶解するものがより好ましく、任意の割合で水と均一に混合するものが特に好ましい。

[0112]

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、マレイン酸等の不飽和カルボン酸のエステル類(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等)およびアミド類、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、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル類およびアミド類から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0113]

特定重合性化合物は、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。鎖の長さが前記範囲内であると、水溶性を得ながら、硬化したときの皮膜の硬度や記録媒体に対する密着性等も確保することができる。

[0114]

特定重合性化合物は、感度、滲み、記録媒体との密着性をより改善するために、ラジカル重合性の化合物として、モノアクリレートと分子量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とを併用する態様が好ましい。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が、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点で好ましい。さらに、単官能、二官能、三

20

40

50

官能以上の多官能モノマーの少なくとも3種の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、記録媒体との密着性をより改善する観点から好ましい。

[0115]

特定重合性化合物の特に好ましい具体例としては、以下に示す構造の化合物(例示化合物 2 - 1 ~ 2 - 4)が挙げられる。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。

[0116]

【化17】

 $CH_2=CH-C-O+CH_2CH_2O+C-CH=CH_2$ $\ddot{0}$

[0117]

本発明のインク組成物におけるエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の含有率としては、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。

[0118]

[重合開始剤]

本発明のインク組成物は、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。

[0119]

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。

[0120]

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。

[0 1 2 1]

$$Ar^{1D} - C - C - N \\ R^{2D} R^{4D}$$
 (5)

[0122]

前記一般式(5)において、Ar 1 D は、-SR 5 1 又は - N(R 5 2) (R 5 3)で置換されているフェニル基を表し、R 5 1 は、水素原子、又はアルキル基を表す。R 5 2 とR 5 3 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 1 2 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。R 5 2 とR 5 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 - O - あるいは - N(R 5 4) - を含むものであってもよい。R 5 4 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

[0 1 2 3]

R 1 D 及び R 2 D は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表す。 R 1 D と R 2 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。 R 3 D 及び R 4 D は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 1 2 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、 R 3 D と R 4 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 - O - あるいは - N (R 5 4) - を含むものであってもよい。 R 5 4 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

[0124]

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、チバガイギー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。

[0125]

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。

[0126]

【化19】

$$\begin{array}{ccc}
 & O & O \\
 & II & II \\
 & IP - C - R^{7D} \\
 & IR^{6D} & (6)
\end{array}$$

[0127]

前記一般式(6)において、R⁵D及びR^{6D}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、R^{7D}は、脂肪族基、芳香族基

10

20

30

40

20

30

40

50

、又は複素環基を表す。

[0128]

前記R⁵ D、R⁶ D、又はR⁷ 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。

[0129]

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。

[0130]

前記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシル基、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 3 0 以 下 の ア ル キ ル ス ル ホ ニ ル ア ミ ノ カ ル ボ ニ ル 基 、 アリー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、アリールスルホニル基 、 炭 素 数 3 0 以 下 の ア シ ル ア ミ ノ ス ル ホ ニ ル 基 、 炭 素 数 3 0 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以下のアリールオキシ基(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、アリー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 3 0 以下のアリール基(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、アリールアミノ基、ジアリールア 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 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。

[0131]

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。

[0132]

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。

[0133]

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。

[0134]

前記R^{5 D}、R^{6 D}、又はR^{7 D}で表される芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6~3 0 が好ましく、6~2 0 がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリール基と同様である。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、・ナフチル基、・ナフチル基等が挙げられる。置換アリー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。

[0135]

前記R⁵D、又はR⁶D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。

[0136]

前記R⁵D、又はR⁶Dで表される芳香族オキシ基としては、炭素数6~30のアリー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。

[0137]

前記R⁵D、R⁶D、又はR⁷D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。

[0138]

【化20】

[0139]

前記一般式(7)において、R⁸ ^D 及びR¹ ^O ^D 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、R⁹ ^D 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R⁸ ^D 、又はR¹⁰ ^D 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。

[0140]

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。

[0141]

40

30

10

20

30

40

50

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 8 1 9 (チバ・ジャパン社製)の商品名で入手可能である。

[0142]

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 下で蒸留水に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。

[0143]

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。

[0144]

【化21】

[0 1 4 5]

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。

[0146]

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、 - 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、 ・ヒドロキシ・又は4-アロイル-1,3-ジオキ ソラン類、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 ル 酸 フ ェ ニ ル 及 び そ の 誘 導 体 、 二 量 体 グ リ オ キ サ 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 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 , 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(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、 G B 2 , 3 3 9 , 5 7 1 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。

[0147]

重合開始剤のインク組成物中における含有量としては、前記重合性化合物 1 0 0 質量部に対して、 0 . 0 1 ~ 3 5 質量部が好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量部、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 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。

[0148]

「樹脂粒子」

本発明のインク組成物は、樹脂粒子の少なくとも1種を含有してもよい。樹脂粒子を含有することにより、画像の定着性、耐擦性を高めることができる。

[0149]

前記樹脂粒子としては、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、フッ素系樹脂等の粒子が挙げられる。樹脂粒子は、これらのラテックスなどを用いてインク組成物に含有することができる。中でも、前記樹脂粒子としては、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の粒子を好ましい例として挙げることができる。

[0150]

樹脂粒子の重量平均分子量としては、1万以上20万以下が好ましく、より好ましくは10万以上、20万以下である。樹脂粒子の平均粒径は、体積平均粒子径で10nm~1μmの範囲が好ましく、10~200nmの範囲がより好ましく、20~100nmの範囲が更に好ましく、20~50nmの範囲が特に好ましい。

また、樹脂粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、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のいずれでもよい。また、単分散の粒径分布を持つ樹脂粒子を2種以上混合して使用してもよい。

[0151]

樹脂粒子のガラス転移温度(Tg)としては、30 以上が好ましく、40 以上がより好ましく、50 以上がさらに好ましい。

[0152]

樹脂粒子のインク組成物中における含有量としては、インク組成物の全質量に対して、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0153]

[その他の添加剤]

本発明のインク組成物は、上記成分に加え、必要に応じてその他の添加剤を含むことができる。その他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、 p H 調整剤、防錆剤、酸化防止剤、乳化安定剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、キレート剤、表面張力調整剤、固体湿潤剤等の公知の添加剤が挙げられる。

[0154]

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ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、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。また、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。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。

10

20

30

40

20

30

40

50

また、具体的には特開 2 0 0 7 - 1 0 0 0 7 1 号公報の段落番号 [0 1 5 3] ~ [0 1 6 2] に記載のその他の添加剤などが挙げられる。

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

[0155]

前記表面張力調整剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する界面活性剤が好ましく、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも使用可能である。更には、高分子物質(高分子分散剤)を界面活性剤としても使用することもできる。

アニオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテ硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、t・オクチルフェノキシエトキシポリエトキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられる。

また、ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、t‐オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等や、アセチレングリコール系界面活性剤(例えば、SURFYNOLS(AirProducts&ChemicaLs社)やオルフィン(日信化学工業(株)製)等)が挙げられる。

また、カチオン性界面活性剤の具体例としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、具体的には例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2 - ヘプタデセニル・ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる

界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を併用することができる。界面活性剤のインク組成物中における含有量は、特に制限はなく、1質量%以上が好ましく、より好ましくは1~10質量%、更に好ましくは1~3質量%である。

[0156]

インク組成物の粘度としては、インクの付与をインクジェット方式で行う場合、打滴安定性と凝集速度の観点から、1~30mPa・sの範囲が好ましく、1~20mPa・sの範囲がより好ましく、2~10mPa・sの範囲が特に好ましい。インク組成物の粘度は、例えば、E型粘度計を用いて20で測定することができる。

[0157]

インク組成物のpHとしては、インク安定性と凝集速度の観点から、pH7~10であることが好ましく、pH7~9であることがより好ましい。pHをこの範囲とすることで、保存安定性が向上し、しかもインク組成物が適用される装置(インクジェット記録装置)の部材の腐食が抑制される。尚、インク組成物のpHは25 で通常用いられるpH測定装置(例えば、HORIBA社製、pHメーターD-50)によって測定される。

またインク組成物のpHは、酸性化合物又は塩基性化合物を用いて適宜調製することが

できる。酸性化合物又は塩基性化合物としては通常用いられる化合物を特に制限なく用いることができる。

[0158]

< インクセット >

本発明のインクセットは、既述の本発明のインク組成物と、インク組成物中の成分を凝集させる凝集成分を含有する処理液とを含んで構成されたものである。このインクセットは、既述の本発明のインク組成物を用いて構成されることで、滲みが少なく、高い光沢性を有する画像を形成可能で、インクジェット法に適用した場合に、吐出の安定性、回復性に優れる。

[0159]

インク組成物の詳細については、既述の通りである。以下、処理液について詳述する。本発明における処理液は、前記インク組成物と接触したときに凝集体を形成できる水性組成物であり、具体的には、インク組成物と混合されたときに、インク組成物中の着色粒子(顔料等)などの分散粒子を凝集させて凝集体を形成可能な凝集成分を少なくとも含む。処理液は、必要に応じて、他の成分を含んで構成することができる。インク組成物と共に処理液を用いることで、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。

[0160]

- 処理液 -

処理液は、インク組成物と接触して凝集体を形成可能な凝集成分(以下、凝集剤ともいう。)の少なくとも 1 種を含有する。記録媒体上に付与された前記インク組成物に処理液が混合することにより、インク組成物中で安定的に分散している顔料等の凝集が促進される。

[0161]

凝集剤としては、例えば、インク組成物のpHを変化させることができる化合物、多価金属塩、カチオン性化合物等を挙げることができる。本発明においては、インク組成物の 凝集性の観点から、インク組成物のpHを変化させることができる化合物が好ましく、インク組成物のpHを低下させ得る化合物がより好ましい。

[0162]

インク組成物のpHを低下させ得る化合物としては、酸性化合物が挙げられる。

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。

[0163]

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。

[0164]

本発明における処理液が酸性化合物を含む場合、処理液の p H (2 5) 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。

[0165]

前記多価金属塩としては、周期表の第2属のアルカリ土類金属(例えば、マグネシウム、カルシウム)、周期表の第3属の遷移金属(例えば、ランタン)、周期表の第13属からのカチオン(例えば、アルミニウム)、ランタニド類(例えば、ネオジム)の塩を挙げることができる。これら金属の塩としては、カルボン酸塩(ギ酸、酢酸、安息香酸塩など

10

20

30

40

)、硝酸塩、塩化物、及びチオシアン酸塩が好適である。中でも、好ましくは、カルボン酸(ギ酸、酢酸、安息香酸塩など)のカルシウム塩又はマグネシウム塩、硝酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、及びチオシアン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩である。

[0166]

前記カチオン性化合物としては、カチオン性界面活性剤が好適に挙げられる。カチオン 性 界 面 活 性 剤 と し て は 、 例 え ば 、 1 級 、 2 級 、 又 は 3 級 ア ミ ン 塩 型 の 化 合 物 が 好 ま し い 。 このアミン塩型の化合物の例として、塩酸塩もしくは酢酸塩等の化合物(例えば、ラウリ ルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミンなど)、第 4 級アンモニウム塩 型化合物(例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアン モニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリ ブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウムなど)、ピリジニウム塩型化合物 (例えば、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイドなど)、イミ ダゾリン型カチオン性化合物(例えば、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾ リンなど)、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物(例えば、ジヒドロキシエチ ルステアリルアミンなど)を挙げることができる。また、ポリアリルアミン類を用いても よい。これらのほか、所望のpH領域でカチオン性を示す両性界面活性剤も使用可能であ り、例えば、アミノ酸型の両性界面活性剤、R-NH-CH,CH,-COOH型の化合 物(Rはアルキル基等を表す)、カルボン酸塩型両性界面活性剤(例えば、ステアリルジ メチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなど)、硫酸エステル型、スルホ ン 酸 型 、 又 は リ ン 酸 エ ス テ ル 型 等 の 両 性 界 面 活 性 剤 、 等 が 挙 げ ら れ る 。

[0167]

凝集剤は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

インク組成物を凝集させる凝集剤の処理液中における含有量としては、 1 ~ 5 0 質量%が好ましく、より好ましくは 3 ~ 4 5 質量%であり、更に好ましくは 5 ~ 4 0 質量%の範囲である。

多価金属化合物とともに、酸性化合物及びカチオン性化合物の少なくとも 1 種を併用するとき、酸性化合物及びカチオン性化合物の処理液中における含有量(酸性化合物及びカチオン性化合物の全含有量)は、前記多価金属化合物の全含有量に対して、 5 質量%~ 9 5 質量%が好ましく、 2 0 質量%~ 8 0 質量%がより好ましい。

[0168]

本発明における処理液は、前記凝集剤に加えて、一般には水溶性有機溶剤を含むことができ、更にその他の各種添加剤を用いて構成することができる。水溶性有機溶剤、その他の各種添加剤の詳細については、既述のインク組成物におけるものと同様である。

[0169]

処理液の表面張力(25)は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、25mN以上50mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上45mN/m以下である。表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(協和界面科学株式会社製)を用い、インク組成物を25 の条件下で測定されるものである。

[0170]

処理液の塗工紙上への付与は、公知の液体付与方法を特に制限なく用いることができ、 スプレー塗布、塗布ローラー等の塗布、インクジェット方式による付与、浸漬などの任意 の方法を選択することができる。

[0171]

処理液を付与する領域は、記録媒体(塗工紙)全体に付与する全面付与であっても、後のインク付与工程でインクジェット記録が行なわれる領域に部分的に付与する部分付与であってもよい。本発明においては、処理液の付与量を均一に調整し、細線や微細な画像部分等を均質に記録し、画像ムラ等の濃度ムラを抑える観点から、塗布ローラー等を用いた塗布によって塗工紙全体に付与する全面付与が好ましい。凝集剤の付与量を前記範囲に制

10

20

30

御して塗布する方法としては、例えば、アニロックスローラーを用いた方法が挙げられる。アニロックスローラーとは、セラミックが溶射されたローラー表面をレーザーで加工しピラミッド型や斜線、亀甲型などの形状を付したローラーである。このローラー表面に付けられた凹みの部分に処理液が入り込み、紙面と接触すると転写されて、アニロックスローラーの凹みで制御された塗布量にて塗布される。

[0 1 7 2]

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、既述の本発明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を含み、必要に応じて、前記処理液を付与する工程、活性放射線を照射する工程 等を含んで構成される

[0173]

(インク付与工程)

インク付与工程は、既述の本発明のインク組成物を記録媒体上に付与して画像を形成する。本発明のインク組成物を記録媒体上に付与して画像を形成する方法としては、特に制限はなく公知の画像形成方法を用いることができ、例えば、インクジェット方式、謄写方式、捺転方式等の手段により、被記録媒体に水性インク組成物を付与する方法を挙げることができる。中でも、記録装置のコンパクト化と高速記録性の観点から、本発明の水性インク組成物をインクジェット方式によって付与する工程を含む画像形成方法であることが好ましい。

[0174]

- インクジェット方式 -

インクジェット方式を利用した画像の記録は、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、陶磁器等に液体組成物を吐出することにより行なえる。なお、本発明に好ましいインクジェット方式として、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。

[0175]

インクジェット方式は、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、ピエゾ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。

また前記インクジェット方式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。

[0176]

インクジェット方式としては、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。

10

20

30

[0177]

また、インク付与工程は、例えば記録媒体の搬送速度を変えることにより画像を記録することができる。搬送速度は、画像品質を損なわない範囲であれば特に制限はなく、好ましくは、100~300mm/sであり、より好ましくは150~2700mm/sであり、さらに好ましくは250~2500mm/sである。

[0178]

記録媒体としては、特に制限はなく、例えば、一般のオフセット印刷などに用いられる、いわゆる塗工紙を用いることができる。塗工紙は、セルロースを主体とした一般に表面処理されていない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものである。一般的に塗工紙を記録媒体として用いる通常の水性インクジェットによる画像形成においては、画像の滲みや耐擦性など品質上の問題を生じやすいが、本発明のインクジェット記録方法では、画像滲みが抑制されて均質で濃度ムラの発生が防止され、耐ブロッキング性、耐オフセット性、耐擦性の良好な画像を記録することができる。

[0179]

塗工紙は、一般に上市されているものを入手して使用できる。例えば、一般印刷用塗工紙を用いることができ、具体的には、王子製紙製の「OKトップコート+」、日本製紙社製の「オーロラコート」、「ユーライト」等のコート紙(A2、B2)、及び三菱製紙社製の「特菱アート」等のアート紙(A1)などを挙げることができる。

[0180]

(処理液付与工程)

処理液付与工程は、既述のインク組成物中の成分を凝集させる凝集剤を含む処理液を記録媒体(好ましくは塗工紙)に付与する。処理液の存在下でインク組成物を用いて画像記録する構成とすることにより、耐ブロッキング性、耐オフセット性及び耐擦過性が良好な画像を記録することができ、記録後のカールとカックル、及びインクハジキの発生に対する抑制効果も得られる。

[0181]

インク付与工程と処理液付与工程とはいずれを先に行ってもよいが、より高品位の画像を形成する観点から、処理液付与工程で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て画像を形成する態様がより好ましい。

[0182]

(活性放射線照射工程)

本発明の画像形成方法は、記録媒体上に付与されたインク組成物に活性放射線を照射する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インク組成物中のラジカル重合性基を含む樹脂分散剤および重合性化合物が重合して、着色剤を含む硬化膜を形成する

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。

[0183]

- 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、特には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

10

20

30

40

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。

[0184]

必要な紫外線強度は、硬化に有効な波長領域において 5 0 0 ~ 5 0 0 0 m W / c m ² 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。

【実施例】

[0185]

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。

[0186]

〔合成例1〕

- 樹脂分散剤(P-1)の合成-

スチレン(40g)、下記構造のモノマーM-113(30g)、メタクリル酸(15g)、メタクリル酸メチル(15g)および2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(和光純薬社製)(3.0g)のMEK溶液(100g)を窒素気流下、攪拌しながら75 でMEK(100g)中に3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに75で3時間攪拌した。放冷後、この溶液を激しく撹拌している水(20L)に投入し、1時間撹拌した。析出した白色固体をろ別、乾燥することにより、樹脂分散剤の前駆体を得た

[0187]

【化22】

[0188]

続いて、この前駆体(85g)と4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル-フリーラジカル(0.6g)、tert-ブタノール(30g)をMEK(300g)に溶解させ、0 で1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(100g)を2時間かけて滴下後、24時間室温で撹拌した。その後、0 で塩酸により溶液を酸性とし、30分間0 で撹拌した。そして、この溶液を激しく撹拌している水20(L)に投入し、1時間撹拌した。析出した白色固体をろ別、乾燥することにより、樹脂分散剤(P-1)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定したこのポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で5.6万であった。

さらに、得られた樹脂分散剤の同定をNMR、IRスペクトルにて行った。

[0189]

上記樹脂分散剤(P-1)の合成において、使用したモノマーの組成を適宜変更したこと以外は上記と同様にして、樹脂分散剤(P-2)~(P-7)、(P-15)~(P-17)のポリマーについても同様に合成した。尚、分子量の調整は、開始剤である2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の添加量を調整することで行った。

[0190]

〔合成例2〕

- 樹脂分散剤(P-8)の合成-

フェノキシエチルメタクリレート(40g)、メタクリル酸アリル(30g)、メタクリル酸(15g)、メタクリル酸メチル(15g)および2,2'-アゾビス(2-メチ

10

20

30

40

ル ブ チ ロ ニ ト リ ル) (和 光 純 薬 社 製) (3 . 0 g) の M E K 溶 液 (1 0 0 g) を 窒 素 気 流 下、攪拌しながら 7 5 でMEK(100g)中に 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、 さらに 75 で 3時間攪拌した。放冷後、この溶液を激しく撹拌している水(20L)に 投入し、1時間撹拌した。析出した白色固体をろ別、乾燥することにより、樹脂分散剤(P-8)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定したこのポリマ の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で7.6万であった。

さらに、得られた樹脂分散剤の同定をNMR、IRスペクトルにて行った。

[0191]

上記樹脂分散剤(P-8)の合成において、使用したモノマーの組成を適宜変更したこ と以外は上記と同様にして、樹脂分散剤(P - 9) ~ (P - 1 4) を合成した。分子量の 調整は、開始剤である2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の添加量を調整 することで行った。

[0192] [合成例3]

- 樹脂分散剤(A-1)の合成 -

上記樹脂分散剤(P-8)の合成において、使用したモノマーの種類および使用量を下 記化学式で表されるポリマーの組成となるように適宜変更したこと以外は上記と同様にし て、樹脂分散剤(A-1)を合成した。このポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン 換算で3.6万であった。

[0 1 9 3] 【化23】

20

30

40

50

10

[0194]

[合成例4]

- 樹脂分散剤(A-2)および(A-3)の合成-

特開2004-97955号公報の段落番号[0050]~[0053]の記載に従っ て、樹脂分散剤(A-2)および(A-3)を合成した。

尚、樹脂分散剤(A-2)は、重合性基を有する化合物であって、一般式 [X - A ¹ -Y - A ¹ - X] で表される。ここで A ¹ はトリレンジイソシアネートの三量体に由来し、 アミノプロピルイミダゾールが付加した構成単位を、Xは片末端がアクリレート基である ポリエチレングリコールに由来する構成単位を、Yはポリプロピレングリコールに由来す る構成単位をそれぞれ意味する。またその構成比は、A¹:X:Y=2:2:1である。

また、樹脂分散剤(A-3)は、重合性基を有する化合物であって、一般式 [X-A³ - X] で表される。ここで A ³ はトリレンジイソシアネートの三量体に由来し、アミノプ ロピルイミダゾールが付加した構成単位を、Xは片末端がアクリレート基であるポリエチ レングリコールに由来する構成単位をそれぞれ意味する。またその構成比は、 A ³ : X = 1:2である。

[0 1 9 5]

< 実施例1 >

(着色粒子分散物(顔料分散物(D-1))の調製)

顔 料 と し て ピ グ メン ト ブ ル ー 1 5 : 3 (P B 1 5 : 3 、 大 日 精 化 株 式 会 社 製 フ タ ロ シ アニンブル - A 2 2 0) 1 0 部と、上記で得られた樹脂分散剤(P - 1) の 5 部と、メチ ルエチルケトン 4 2 部と、 1 m o 1 / L 水酸化ナトリウム水溶液 5 . 5 部と、イオン交換 水87.2部を混合し、ビーズミルを用い、0.1mm ジルコニアビーズを使用して、

2~6時間分散した。

得られた分散物から減圧下 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 %の着色剤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 6 %になるようにイオン交換水を添加した後、 2 . 5 μ m のメンブレンフィルター(アドバンテック社製)を用いて加圧る過した。顔料濃度 4 %になるようにイオン交換水を添加して、着色粒子分散物(D - 1)を得た。

[0196]

(インク組成物(J-1)の調製)

上記で得られた着色粒子分散物(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(10000~20000rpmで30分~2時間)を行って、インク組成物(J-1)を得た。

東亜DKK(株)製pHメータ - 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。

[0197]

~インク組成~

・着色粒子分散物(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) : 20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

[0198]

(処理液の調製)

イオン交換水

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

: 10部

~処理液の組成~

・マロン酸 : 15.0%

(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 : 20.0%

(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 : 64.0%

[0199]

< 実施例2 >

実施例1における着色粒子分散物(D-1)の調製において、樹脂分散剤(P-1)および顔料(PB15:3)の代わりに下記表2に示した樹脂分散剤および顔料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして着色粒子分散物(D-2)~(D-41)をそれぞれ調製した。

尚、表2に記載の顔料の詳細は下記の通りである。

・C.I.Pigment Red 122(PR122、チバ・ジャパン(株)製 商品名:CROMOPHTAL Jet Magenta DMQ)

・C.I.Pigment Yellow 74(PY74、チバ・ジャパン(株)製商品名:Irgalite Yellow GS)

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

[0200]

50

10

20

30

(インク組成物の調製)

実施例1におけるインク組成物(J-1)の調製において、着色粒子分散物(D-1)の代わりに、上記で調製した着色粒子分散物(D-2)~(D-41)をそれぞれ使用したこと以外は、実施例1と同様にしてインク組成物(J-2)~(J-41)をそれぞれ調製した。

[0201]

< 比較例1 >

実施例1における着色粒子分散物(D-1)の調製において、樹脂分散剤(P-1)および顔料(PB15:3)の代わりに、下記表2に示した樹脂分散剤および顔料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして着色粒子分散物(D-42)~(D-53)をそれぞれ調製した。

また、実施例1におけるインク組成物(J-1)の調製において、着色粒子分散物(D-1)の代わりに、上記で調製した着色粒子分散物(D-42)~(D-53)にそれぞれ使用したこと以外は、実施例1と同様にしてインク組成物(J-42)~(J-53)をそれぞれ調製した。

[0 2 0 2]

< 評価 >

[着色粒子分散物の評価]

(1)体積平均粒径

ナノトラック粒度分布測定装置 UPA-EX150(日機装(株)製)を用い、動的 光散乱法により、上記で得られた着色粒子分散物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。評価結果を表2に示す。尚、評価基準 が実用上の許容レベルである

測定条件:分散物10μ1に対しイオン交換水10ccを加え、測定用分散液を調製し、25 で測定した。

~評価基準~

:体積平均粒径が70nm以上100nm未満

: 体積平均粒径が100nm以上130nm未満

: 体積平均粒径が130nm以上200nm未満

×: 体積平均粒径が200nm以上

[0203]

[インク組成物の評価]

インクジェット記録装置として、600dpi、256ノズルの試作プリントヘッドを用い、水性インク(J-1)~(J-53)をインクジェット記録用水性インク組成物として用いた際の評価を行った。

[0204]

(1)吐出安定性

上記インクジェット記録装置を用いた印刷の際に、印字開始から印字終了までにインクの飛行曲がり、ミストの発生を、印画物を観察して評価し、下記基準にしたがって評価した。

~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。

:インクの飛行曲がり、ミストが発生するが実用上問題ない程度に頻度が低かった。

: インクの飛行曲がり、ミストが頻繁ではないが、発生する頻度がやや大きく、高品位な画質を求める場合には実用上問題となる可能性があった。

×:インクの飛行曲がり、ミストが頻繁に発生し実用上問題があった。

[0205]

(2)吐出回復性

上記と同様のインクジェット記録装置を用いて印画を行った後、ヘッド部に覆いを被せず空気中に露出した状態で、温度 2 5 、 6 5 % R H で、 1 日間放置した。その後再度吐

10

20

30

40

出を行った際の吐出状態を観察し、下記評価基準に従って評価した。尚、下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。

~評価基準~

:所定の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回行った限りでは、吐出できなかった。

[0206]

(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、上記で得られた処理液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、塗布直後に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、上記で得られたインク組成物をベタ印画した。印画直後、60で3秒間乾燥させ、さらにUVランプを用いて、露光量2.5J/cm²で露光して定着処理を実施し、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、以下の評価基準にしたがって評価した。

[0 2 0 7]

~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。

[0208]

(4)光沢性

上記画質評価と同様にして得られた印画サンプルについて、デジタル変角光沢計(スガ試験機(株)製)を用いて60°光沢を測定し、下記評価基準に従って評価した。

~評価基準~

: 7 0 以上であった

: 5 5 以上 7 0 未満であった。

: 4 0 以上 5 5 未満であった。

×:40未満であった。

[0209]

10

20

20

30

40

【表2】

インク組成物	着色粒子分散物	樹脂分散剤	顔料	体積平均粒径	吐出安定性	叶出回復性	画質	光沢性	備考
J-1	D-1	P-1	PB15:3	Δ	0	0	- Ω Θ	0	本発明
J-2	D-2	P-2	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-3	D-3	P-3	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-4	D-4	P-4	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-5	D-5	P-5	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-6	D-6	P-6	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-7	D-7	P-7	PB15:3	0	0	0	0	ō	本発明
J-8	D-8	P-8	PB15:3	0	0			0	本発明
J-9	D-9	P-9	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-10	D-10	P-10	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-11	D-11	P-11	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-12	D-12	P-12	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-13	D-13	P-13	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-14	D-14	P-14	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-15	D-15	P-15	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-16	D-16	P-16	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-17	D-17	P-17	PB15:3	0	0	0	0	0	本発明
J-18	D-18	P-1	PR122	Δ	0	0	0	0	本発明
J-19	D-19	P-2	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-20	D-20	P-3	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-21	D-21	P-4	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-22	D-22	P-5	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-23	D-23	P-6	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-24	D-24	P-11	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-25	D-25	P-14	PR122	0	0	0	0	0	本発明
J-26	D-26	P-1	PY74	Δ	0	0	0	0	本発明
J-27	D-27	P-2	PY74	0	0	0	0	0	本発明
J-28	D-28	P-3	PY74	0	0	0	0	0	本発明
J-29	D-29	P-4	PY74	0	0	0	0	0	本発明
J-30	D-30	P-5	PY74	<u> </u>	©	0	0	0	本発明
J-31	D-31	P-6	PY74	0	0	0	0	0	本発明
J-32	D-32	P-11	PY74	0	0	• ©	0	0	本発明
J-33	D-33	P-14	PY74	0	0	0	0	0	本発明
J-34	D-34	P-1	СВ	Δ	0	0	0	0	本発明
J-35	D-35	P-2	CB	0	0	0	<u> </u>	0	本発明
J-36	D-36	P-3	CB	0	0	0	<u> </u>	0	本発明
J-37	D-37	P-4	CB	0	0	<u> </u>	0	0	本発明
J-38	D-38	P-5	CB	0	©	0	0	0	本発明
J-39	D-39	P-6	CB	© •	0	<u> </u>	0	0	本発明
J-40	D-40	P-11	CB	0	<u> </u>	0	<u> </u>	0	本発明
J-41	D-41	P-14	CB	0	0	© ^	<u> </u>	0	本発明
J-42	D-42	A-1	PB15:3	0	0	Δ	Δ	Δ	比較例
J-43	D-43	A-2	PB15:3	Δ	Δ	×	Δ	×	比較例
J-44	D-44	A-3	PB15:3	Δ		×	Δ	×	比較例
J-45	D-45	A-1	PR122	Ο Δ	0	Δ	Δ	Δ	比較例
J-46 J-47	D-46	A-2	PR122 PR122		Δ	×	Δ	×	比較例
J-47 J-48	D-47 D-48	A-3 A-1	PY74	Δ 0	Δ 0	Δ	Δ	Δ	比較例
J-48 J-49	D-48 D-49	A-1	PY74	Δ	Δ	×	Δ	×	比較例
J-50	D-49 D-50	A-2 A-3	PY74	Δ	Δ	× .	Δ	×	比較例
J-50 J-51	D-50 D-51	A-3 A-1	CB	0	0	^	Δ		比較例
J-52	D-52	A-1 A-2	СВ	Δ	Δ	×	Δ	×	比較例
J-53	D-52 D-53	A-3	СВ	Δ	Δ	×	$\frac{\Delta}{\Delta}$	×	比較例
5 30	2 00	,, 0	00			:`1			207X [/]

[0210]

表 2 から、本発明のインク組成物は、吐出安定性と吐出回復性に優れることがわかる。 また、画質と光沢性に優れる画像を形成できることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 大石 康史

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 EA04 FC01

2H186 AA02 AA05 AB02 AB05 AB06 AB11 AB12 AB23 AB55 AB58

AB61 BA08 DA12 FA14 FA16 FA18 FB11 FB16 FB17 FB25

FB29 FB30 FB36 FB46 FB48 FB54 FB57

4J039 AD10 BC03 BC07 BC09 BC12 BC20 BC36 BC50 BC63 BC68

BE01 BE02 BE22 EA33 EA41 EA46 GA24