

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5752734号  
(P5752734)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月29日(2015.5.29)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>C09D 11/38</b>	<b>(2014.01)</b>	C09D 11/38	
<b>C09D 11/54</b>	<b>(2014.01)</b>	C09D 11/54	
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	E
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	A
		B41J 2/01	501

請求項の数 10 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2013-74586 (P2013-74586)  
 (22) 出願日 平成25年3月29日(2013.3.29)  
 (65) 公開番号 特開2014-198774 (P2014-198774A)  
 (43) 公開日 平成26年10月23日(2014.10.23)  
 審査請求日 平成26年6月5日(2014.6.5)

(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 配島 章光  
 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 養父 克行  
 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

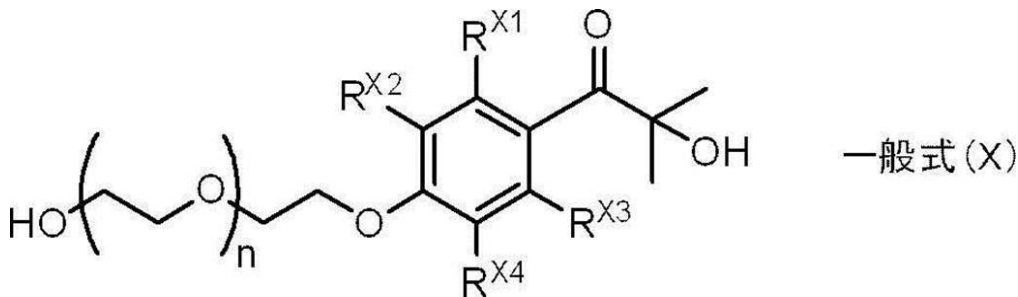
(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク組成物、インクセット、及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水、色材、重合性化合物、下記一般式(X)で表される重合開始剤、前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する含有量比が質量基準で0.1~10.0倍でありガラス転移温度が90以上であるポリマー粒子、及び、前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する含有量比が質量基準で0.3~3.0倍である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-オンを含有するインクジェット用インク組成物。

【化1】

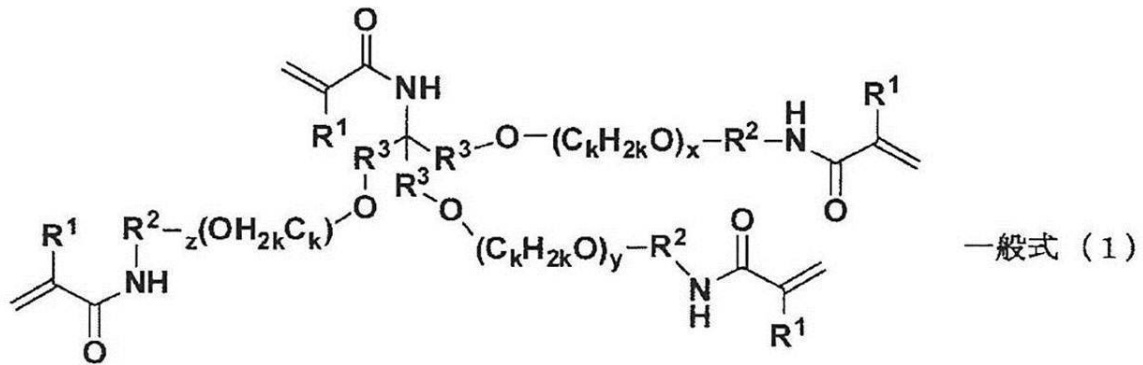


〔一般式(X)中、R<sup>X1</sup>、R<sup>X2</sup>、R<sup>X3</sup>、及びR<sup>X4</sup>は、水素原子を表す。nは、1以上4以下の整数を表す。〕

## 【請求項 2】

前記重合性化合物の少なくとも一種が、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物である請求項1に記載のインクジェット用インク組成物。

## 【化 2】



10

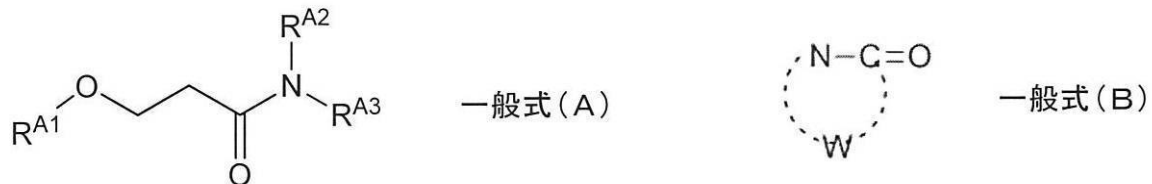
〔一般式(1)中、 $R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2$ は、炭素原子数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。但し、 $R^2$ において、 $R^2$ の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが $R^2$ の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 $R^3$ は2価の連結基を表す。 $k$ は2又は3を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々独立に0~6の整数を表し、 $x + y + z$ は0~18を満たす。〕

20

## 【請求項 3】

更に、下記一般式(A)で表される化合物及び下記一般式(B)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む水溶性溶剤を含有する請求項1又は請求項2に記載のインクジェット用インク組成物。

## 【化 3】



30

〔一般式(A)中、 $R^{A1}$ は、炭素原子数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 $R^{A2}$ 及び $R^{A3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素原子数1~4の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。〕

一般式(B)中、 $W$ は、該一般式(B)中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形成する2価の連結基を表す。〕

## 【請求項 4】

前記水溶性溶剤が、3-n-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミドを含む請求項3に記載のインクジェット用インク組成物。

40

## 【請求項 5】

前記水溶性溶剤が、2-ピロリドンを含む請求項3又は請求項4に記載のインクジェット用インク組成物。

## 【請求項 6】

前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する前記ポリマー粒子の含有量比が質量基準で0.1~5.0倍である請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物。

## 【請求項 7】

50

前記ポリマー粒子の含有量が、インクジェット用インク組成物の全量に対し、0.3質量%～10.0質量%である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項8】

前記一般式(X)で表される重合開始剤の含有量が、インクジェット用インク組成物の全量に対し、0.3質量%～10.0質量%である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項9】

請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物と、  
前記インクジェット用インク組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む  
処理液と、  
を有するインクセット。

10

【請求項10】

請求項9に記載のインクセットが用いられ、  
前記処理液を記録媒体に付与する処理液付与工程と、  
前記インクジェット用インク組成物をインクジェット法によって記録媒体に付与して画  
像を形成するインク付与工程と、  
を有する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、インクジェット用インク組成物、インクセット、及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット法による画像形成方法に用いられるインクジェット用インク組成物(以下、単に「インク」ともいう)としては、溶媒として溶剤を用いた溶剤系のインクのほか、地球環境や作業環境に配慮する点から、溶媒として水を用いた水系のインクが注目されている。

また、インクに重合性化合物や重合開始剤を含ませ、このインクを硬化させることにより、擦り傷など擦過耐性(以下、「耐擦性」ともいう)の高い画像を形成する技術が検討されている。

30

【0003】

例えば、光硬化性インクに必須の成分である光硬化性オリゴマー及び光重合開始剤が、画像に与える影響を軽減したインクとして、色材、重合性オリゴマー、光重合開始剤及び水を含むインクジェット記録に用いるインクであって、該光重合開始剤が、水に対する溶解度が3重量%以上の光重合開始剤であるインクが知られている(例えば、特許文献1参照)。

また、インクの保存安定性、吐出安定性に優れ、記録媒体への多様性を備え、ブリード耐性、耐擦性、耐水性及び光沢感に優れた画像が得られるインクジェット用インクとして、色剤、水、親水性主鎖に複数の側鎖を有し、活性エネルギー線を照射することにより、側鎖間で架橋結合可能な高分子化合物、及び、水溶性光重合開始剤を含有するインクジェット用インクが知られている(例えば、特許文献2参照)。

40

また、記録媒体に固定化されて耐擦性に優れ、画像表面が均一性で耐ブロッキング性に優れた画像を形成できるインクセットとして、顔料、ガラス転移温度が70以上であり、かつ体積平均粒子径が70nm以下であるポリマー粒子、及び活性エネルギー線により重合する水溶性の重合性化合物を含むインク組成物と、前記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とを含むインクセットが知られている(例えば、特許文献3参照)。

また、保存安定性及び画像形成後の硬化性に優れたインク組成物として、特定構造の多

50

価（メタ）アクリルアミド化合物と、重合開始剤と、を含有するインク組成物が知られている（例えば、特許文献4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-186242号公報

【特許文献2】特開2012-137964号公報

【特許文献3】特開2011-46872号公報

【特許文献4】特開2013-18846号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に、重合性化合物及び重合開始剤を含有するインクでは、重合開始剤として、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-オンが用いられることがある。この重合開始剤の市販品として、イルガキュア2959（商品名）（BASFジャパン（株）製）が挙げられる。

一方、画像の耐擦性向上や画像ムラ抑制の観点から、インクにポリマー粒子を含有させる場合がある。

【0006】

しかしながら、上述した重合開始剤とポリマー粒子とを含有し、しかも溶媒として水を含有するインク（水系のインク）では、低温環境下で、上述した重合開始剤に起因する析出物（上述した重合開始剤自体である析出物を含む）が発生する場合がある。

20

ここで、低温環境下には、低温環境での保存時、低温環境での運搬時、低温環境での使用時等が含まれる。

【0007】

また、ポリマー粒子を含有する水系のインクでは、インクジェットノズル（以下、単に「ノズル」ともいう）からのインクの吐出性が低下する場合がある。

【0008】

本発明は上記に鑑みなされたものであり、低温環境下での析出物の発生が抑制され、インクジェットノズルからの吐出性に優れるとともに、耐擦性に優れムラ（画像ムラ）が抑制された画像を形成できるインク組成物、インクセット、及び画像形成方法を提供することを目的とし、かかる目的を達成することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

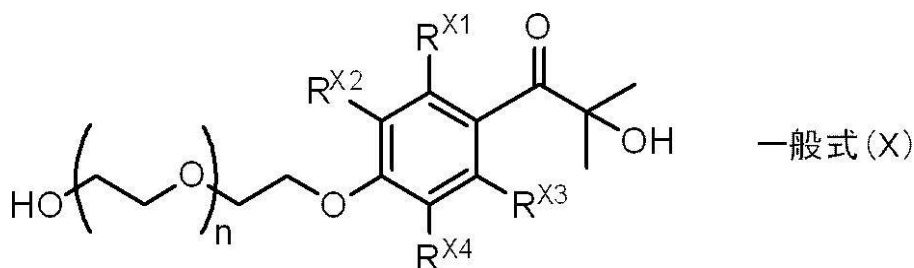
課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 水、色材、重合性化合物、下記一般式(X)で表される重合開始剤、前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する含有量比が質量基準で0.1~10.0倍でありガラス転移温度が90以上であるポリマー粒子、及び、前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する含有量比が質量基準で0.3~3.0倍である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-オンを含有するインクジェット用インク組成物である。

40

【0010】

【化1】



50

## 【0011】

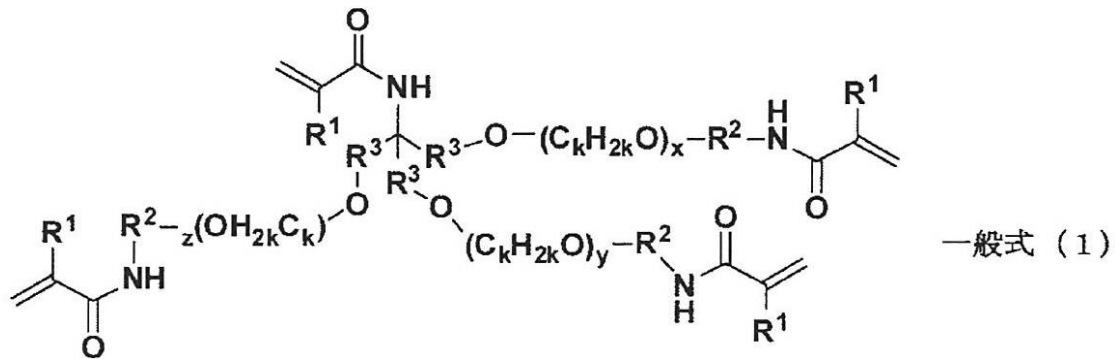
〔一般式(X)中、 $R^{X1}$ 、 $R^{X2}$ 、 $R^{X3}$ 、及び $R^{X4}$ は、水素原子を表す。nは、1以上4以下の整数を表す。〕

## 【0012】

<2> 前記重合性化合物の少なくとも一種が、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物である<1>に記載のインクジェット用インク組成物である。

## 【0013】

## 【化2】



10

## 【0014】

〔一般式(1)中、 $R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2$ は、炭素原子数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。但し、 $R^2$ において、 $R^2$ の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが $R^2$ の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 $R^3$ は2価の連結基を表す。kは2又は3を表す。x、y、zは各々独立に0~6の整数を表し、 $x+y+z$ は0~18を満たす。〕

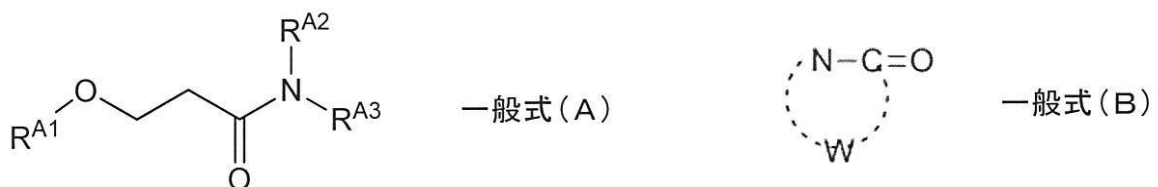
20

## 【0015】

<3> 更に、下記一般式(A)で表される化合物及び下記一般式(B)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む水溶性溶剤を含有する<1>又は<2>に記載のインクジェット用インク組成物である。

## 【0016】

## 【化3】



30

## 【0017】

〔一般式(A)中、 $R^{A1}$ は、炭素原子数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 $R^{A2}$ 及び $R^{A3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素原子数1~4の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。〕

40

一般式(B)中、Wは、該一般式(B)中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形成する2価の連結基を表す。〕

## 【0018】

<4> 前記水溶性溶剤が、3-n-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミドを含む<3>に記載のインクジェット用インク組成物である。

<5> 前記水溶性溶剤が、2-ピロリドンを含む<3>又は<4>に記載のインクジェット用インク組成物である。

<6> 前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する前記ポリマー粒子の含有量比が

50

質量基準で0.1～5.0倍である<1>～<5>のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物である。

<7> 前記ポリマー粒子の含有量が、インクジェット用インク組成物の全量に対し、0.3質量%～10.0質量%である<1>～<6>のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物である。

<8> 前記一般式(X)で表される重合開始剤の含有量が、インクジェット用インク組成物の全量に対し、0.3質量%～10.0質量%である<1>～<7>のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物である。

【0019】

<9> <1>～<8>のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物と、前記インクジェット用インク組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液と、を有するインクセットである。

10

<10> <9>に記載のインクセットが用いられ、前記処理液を記録媒体に付与する処理液付与工程と、前記インクジェット用インク組成物をインクジェット法によって記録媒体に付与して画像を形成するインク付与工程と、を有する画像形成方法である。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、低温環境下での析出物の発生が抑制され、インクジェットノズルからの吐出性に優れるとともに、耐擦性に優れ、かつムラ(画像ムラ)が抑制された画像を形成できるインク組成物、インクセット、及び画像形成方法を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】画像形成の実施に用いるインクジェット記録装置の構成例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明のインクジェット用インク組成物、並びに、これを用いたインクセット及び画像形成方法について詳細に説明する。

本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

30

【0023】

インクジェット用インク組成物

本発明のインクジェット用インク組成物(以下、単に「インク組成物」や「インク」ともいう)は、水、色材、重合性化合物、後述する一般式(X)で表される重合開始剤(以下、「特定重合開始剤」ともいう)、及び、前記一般式(X)で表される重合開始剤に対する含有量比が質量基準で0.1～10.0倍でありガラス転移温度が90以上であるポリマー粒子(以下、「特定ポリマー粒子」ともいう)を含有する。

本発明のインク組成物は、必要に応じその他の成分を含有していてもよい。

以下、特定重合開始剤に対する特定ポリマー粒子の質量基準での含有量比、即ち、質量比〔特定ポリマー粒子の含有量/特定重合開始剤の含有量〕を、「質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕」ということがある。

40

また、特定重合開始剤に対する特定ポリマー粒子の含有量比が質量基準でX倍であることを、「質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕がXである。」ということがある。

【0024】

一般に、重合性化合物及び重合開始剤を含有するインクでは、活性エネルギー線(例えば紫外線)に対する感度(以下、単に「感度」ともいう)に優れた重合開始剤として、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-オンが用いられることがある。この重合開始剤の市販品としては、イルガキュア2959(商品名)(BASFジャパン(株)製)が挙げられる。

50

しかしながら、本発明者等の検討により、上述した重合開始剤とポリマー粒子とを含有し、しかも溶媒として水を含有する水系のインクでは、低温（例えば+5以下）環境下で、上述した重合開始剤に起因する析出物（上述した重合開始剤自体である析出物を含む）が発生する場合があることが判明した。更に、この析出物の発生は、ポリマー粒子の含有量が増えるに従い、顕著となる傾向があることが判明した。析出物の発生の理由は、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-オンの水に対する溶解性が低いためと考えられる。

この点に関し、本発明のインク組成物では、後述する一般式(X)で表される重合開始剤（特定重合開始剤）を用いること、及び、質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕を10.0以下とすることにより、感度のある程度維持したまま、上述した低温環境下での析出物の発生を抑制できる。

10

**【0025】**

また、ポリマー粒子を含有する水系のインクでは、インクジェットノズル（以下、単に「ノズル」ともいう）からのインクの吐出性（特に、ノズルからインクを連続して吐出する場合の吐出性；以下、「連続吐出性」ともいう）が低下する場合がある。この吐出性の低下は、インクに含有される重合開始剤の種類によっては、更に助長される場合もある。

この点に関し、本発明のインク組成物では、重合開始剤として上記特定重合開始剤を用いること、及び、質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕を10.0以下とすることにより、吐出性の低下が抑制される。

**【0026】**

20

また、本発明のインク組成物では、ガラス転移温度が90以上であるポリマー粒子（特定ポリマー粒子）を用いること、及び、質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕を0.1以上とすることにより、耐擦性に優れ画像ムラが抑制された画像を形成できる。

**【0027】**

以上により、本発明のインク組成物によれば、低温環境下での析出物の発生を抑制でき、インクジェットノズルからの吐出性の低下を抑制できるとともに、耐擦性に優れ、ムラ（画像ムラ）が抑制された画像を形成できる。

本発明のインク組成物は、特に、低温環境で保存された後に用いられた場合であっても、析出物の発生が抑制され、吐出性に優れるとともに、耐擦性に優れ、ムラ（画像ムラ）が抑制された画像を形成できる。

30

**【0028】**

インク組成物が特定重合開始剤（一般式(X)で表される重合開始剤）を含有しない場合には、低温環境下での析出物の発生が顕著となる場合がある。更に、吐出性も低下する場合がある。

**【0029】**

また、質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕が0.1未満であると、画像の耐擦性が低下し、画像ムラが顕著となる場合がある。

一方、質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕が10.0を超えると、吐出性が低下する場合がある。また、低温環境下で析出物が発生する場合がある。

これらの理由により、本発明のインク組成物では、質量比〔特定ポリマー粒子/特定重合開始剤〕は0.1~10.0であるが、0.1~5.0であることが好ましく、0.3~5.0であることがより好ましく、0.3~3.0であることが特に好ましい。

40

**【0030】**

また、本発明のインク組成物は、特定ポリマー粒子を含有することにより、耐擦性に優れ画像ムラが抑制された画像を形成できる。

インク組成物が特定ポリマー粒子を含まない場合には、画像の耐擦性が低下し、画像ムラが顕著となる。特に、インク組成物がポリマー粒子を含有する場合であっても、含有されるポリマー粒子のガラス転移温度が90未満であるときは、画像の耐擦性が低下し、画像ムラが顕著となる。

画像の耐擦性をより向上させ、画像ムラをより抑制する観点からは、ガラス転移温度は

50

100 以上が好ましい。

また、ポリマー粒子のガラス転移温度は250 以下が好ましく、230 以下がより好ましい。ポリマー粒子のガラス転移温度が250 以下であると、ポリマー粒子が乾燥過程で融着し、画像強度及び耐擦性がより向上する。

特定ポリマー粒子の好ましい形態については後述する。

【0031】

以下、本発明のインク組成物の各成分について説明する。

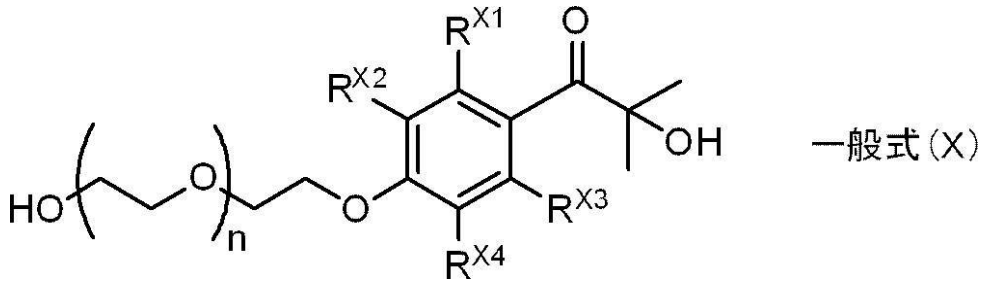
【0032】

<重合開始剤>

本発明のインク組成物は、下記一般式(X)で表される重合開始剤(特定重合開始剤；以下、「一般式(X)で表される化合物」ともいう)を少なくとも一種含有する。

【0033】

【化4】



一般式(X)

【0034】

一般式(X)中、R<sup>X1</sup>、R<sup>X2</sup>、R<sup>X3</sup>、及びR<sup>X4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。一般式(X)中、nは、1以上4以下の整数を表す。

【0035】

上記nが1以上であることにより、低温環境下での析出物の発生が抑制される。

上記nが4以下であることにより、感度が高く維持され、その結果、インク組成物によって形成された画像の耐擦性が向上し、画像ムラが抑制される。

上記nは、1以上3以下であることがより好ましく、1以上2以下であることが特に好ましい。

【0036】

また、インク組成物中の重合開始剤として上記一般式(X)で表される構造の特定重合開始剤を用いることで、インク組成物中の特定ポリマー粒子が凝集する現象や、この凝集により吐出性が低下する現象が抑制される。

【0037】

R<sup>X1</sup>~R<sup>X4</sup>において、置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルチオ基、メルカプト基、アシル基、アミノ基が挙げられる。

【0038】

R<sup>X1</sup>~R<sup>X4</sup>において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、塩素原子、臭素原子がより好ましく、塩素原子が特に好ましい。

【0039】

R<sup>X1</sup>~R<sup>X4</sup>において、アルキル基の炭素原子数としては、炭素原子数1~6が好ましく、炭素原子数1~3がより好ましい。

また、R<sup>X1</sup>~R<sup>X4</sup>において、アルキル基は、直鎖アルキル基であってもよいし、分岐鎖アルキル基であってもよい。また、アルキル基は、脂環構造を有していてもよい。

R<sup>X1</sup>~R<sup>X4</sup>におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-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、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0040】

$R^{X1} \sim R^{X4}$ において、アルコキシ基の炭素原子数としては、炭素原子数1～6が好ましく、炭素原子数1～3がより好ましい。

また、 $R^{X1} \sim R^{X4}$ において、アルコキシ基は、直鎖アルコキシ基であってもよいし、分岐鎖アルコキシ基であってもよい。また、アルコキシ基は、脂環構造を有していてもよい。

$R^{X1} \sim R^{X4}$ におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基が好ましい。

10

## 【0041】

$R^{X1} \sim R^{X4}$ において、アルキルチオ基の炭素原子数としては、炭素原子数1～6が好ましく、炭素原子数1～4がより好ましい。

また、 $R^{X1} \sim R^{X4}$ において、アルキルチオ基は、直鎖アルキルチオ基であってもよいし、分岐鎖アルキルチオ基であってもよい。また、アルキルチオ基は、脂環構造を有していてもよい。

$R^{X1} \sim R^{X4}$ におけるアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*s*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基が挙げられ、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基が好ましい。

20

## 【0042】

$R^{X1} \sim R^{X4}$ において、アシル基の炭素原子数としては、炭素原子数1～6が好ましく、炭素原子数1～3がより好ましい。

また、 $R^{X1} \sim R^{X4}$ において、アシル基は、直鎖アシル基であってもよいし、分岐鎖アシル基であってもよい。

$R^{X1} \sim R^{X4}$ におけるアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、エチルアシル基、*n*-プロピルアシル基、イソプロピルアシル基が挙げられ、ホルミル基、アセチル基、エチルアシル基が好ましい。

## 【0043】

$R^{X1} \sim R^{X4}$ としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、水素原子、アルコキシ基、アルキルチオ基がより好ましく、水素原子が最も好ましい。

30

## 【0044】

また、一般式(X)で表される化合物の好ましい形態として、 $R^{X1} \sim R^{X4}$ のうち、2つ以上(好ましくは3つ以上、最も好ましくは4つ)が水素原子である形態が挙げられる。

## 【0045】

以下、一般式(X)で表される化合物の具体例(例示化合物)を示すが、一般式(X)で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

## 【0046】

40

## 【化5】

例示 化合物 No.	一般式(X)				
	n	R <sup>X1</sup>	R <sup>X2</sup>	R <sup>X3</sup>	R <sup>X4</sup>
(X)-1	1	H	H	H	H
(X)-2	3	H	H	H	H
(X)-3	1	H	CH <sub>3</sub>	H	H
(X)-4	1	CH <sub>3</sub>	H	H	H
(X)-5	1	H	OCH <sub>3</sub>	H	H
(X)-6	1	H	Br	H	H
(X)-7	1	H	Cl	H	Cl
(X)-8	1	Cl	Cl	H	H
(X)-9	1	H	OH	H	H
(X)-10	1	H	H	SCH <sub>3</sub>	H
(X)-11	2	H	H	H	H
(X)-12	2	H	COCH <sub>3</sub>	H	H
(X)-13	3	H	H	CH <sub>3</sub>	H
(X)-14	3	H	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
(X)-15	3	H	SH	H	H

10

20

## 【0047】

一般式(X)で表される化合物(特定重合開始剤)は、例えば、特開2000-186242号公報の段落0067~0071及び0112~0115に記載された方法に準じて合成できる。

## 【0048】

本発明のインク組成物における一般式(X)で表される化合物(特定重合開始剤)の含有量は特に制限はないが、インク組成物の全量に対し、0.3質量%~10.0質量%が好ましく、0.5質量%~7.0質量%がより好ましく、0.8質量%~5.0質量%が特に好ましい。

30

上記含有量が0.3質量%以上であると、感度がより向上し、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより低減される。

上記含有量が10.0質量%以下であると、低温環境下での析出物の発生をより抑制できる。更に、不揮発分の総量を低くすることができ、これにより、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより低減される。

## 【0049】

本発明のインク組成物は、上記特定重合開始剤に加え、更に、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-オンを含有することが好ましい。この化合物は、前述のとおり、感度に優れた重合開始剤である。この好ましい形態により、画像の耐擦性をより向上させ、画像ムラをより抑制できる。

40

この場合、特定重合開始剤に対する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-オンの含有量比は、質量基準で0.1~10.0倍であることが好ましい。

以下、特定重合開始剤に対する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-オンの含有量比(質量基準)を、「質量比[(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)/特定重合開始剤]ともいう。

この質量比[(1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ

50

- 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン) / 特定重合開始剤] が 0.1 以上であると、画像の耐擦性をより向上させ、画像ムラをより抑制できる。

この質量比〔(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) / 特定重合開始剤] が 10.0 以下であると、低温環境下での析出物の発生をより抑制できる。

特に、この質量比〔(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) / 特定重合開始剤] が 0.1 ~ 3.0 (より好ましくは 0.2 ~ 3.0、更に好ましくは 0.3 ~ 3.0) であると、各々の長所が生かされ、低温環境下での析出物の発生をより抑制できることに加え、感度をより向上させ、画像の耐擦性をより向上させ、画像ムラをより抑制できる点で好ましい。

10

【0050】

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 - オンの上市されている市販品としては、例えば、イルガキュア 2959 (BAS F ジャパン社製) 等を挙げることができる。

【0051】

また、本発明のインク組成物は、上記特定重合開始剤に加え、更に、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オンを含んでいてもよい。

2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オンの上市されている市販品としては、例えば、ダロキュア 1173 (BAS F ジャパン社製) 等を挙げることができる。

20

この場合、特定重合開始剤に対する 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オンの含有量比 (質量基準) の好ましい範囲は、上記質量比〔(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) / 特定重合開始剤] の好ましい範囲と同様である。

【0052】

また、本発明のインク組成物は、上記特定重合開始剤と、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 - オンと、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オンと、を含有していてもよい。

この場合、特定重合開始剤に対する、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 - オン及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オンの含有量比 (質量基準) の好ましい範囲は、上記質量比〔(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) / 特定重合開始剤] の好ましい範囲と同様である。

30

【0053】

本発明のインク組成物は、上記以外のその他の重合開始剤を含んでいてもよい。

その他の重合開始剤としては、基本的には、活性エネルギー線により重合反応を開始し得る化合物から適宜選択すればよく、例えば、放射線もしくは光、又は電子線により活性種 (ラジカル、酸、塩基など) を発生する重合開始剤 (例えば光重合開始剤等) を用いることができる。

40

その他の重合開始剤の例としては、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤、アセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、ベンゾイン系開始剤、ベンゾインエーテル系開始剤、アミノアルキルフェノン系開始剤、キサントン系開始剤、オキシム系開始剤等が挙げられる。

例えば、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤の例としては、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

アセトフェノン系開始剤の例としては、アセトフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、p - ジメチルアミノアセトフェン等が挙げられる。

50

ベンゾフェノン系開始剤の例としては、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、*p*, *p*'-ジクロロベンゾフェン、*p*, *p*'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン等が挙げられる。

ベンゾイン系開始剤及びベンゾインエーテル系開始剤の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン*n*-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン*n*-ブチルエーテル等が挙げられる。

#### 【0054】

本発明のインク組成物における全重合開始剤の含有量（重合開始剤が二種以上である場合には総含有量）は、0.3質量%～10.0質量%が好ましく、0.5質量%～7.0質量%がより好ましく、0.8質量%～5.0質量%が特に好ましい。

10

上記全重合開始剤の含有量が0.3質量%以上であると、感度がより向上し、画像強度がより向上する。

上記含有量が10質量%以下であると、低温環境下での析出物の発生をより抑制できる。更に、不揮発分の総量を低くすることができ、これにより画像強度がより向上する。

#### 【0055】

<ポリマー粒子>

本発明のインク組成物は、ガラス転移温度が90以上であるポリマー粒子（特定ポリマー粒子）を少なくとも一種含有する。

特定ポリマー粒子は、後述するポリマー分散剤（顔料の少なくとも一部を被覆するポリマー分散剤）とは異なり、顔料とは別に存在している粒子であり、より詳細にはガラス転移温度が90以上であるポリマー（以下、「特定ポリマー」ともいう）からなる粒子である。

20

本発明のインク組成物では、含有されるポリマー粒子のガラス転移温度が90以上であることにより、画像の耐擦性が向上し、画像ムラが抑制される。ガラス転移温度の好ましい範囲は前述のとおりである。

例えば、インク組成物を後述する処理液とともに記録媒体上に付与して画像を形成する場合には、特定ポリマー粒子は、該処理液又はこれを乾燥させた領域と接触した際に、インク組成物中において分散不安定化して凝集し、増粘することによりインク組成物を固定化する機能を有する。これにより、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより抑制される。更に、インク組成物の記録媒体への密着性及び画像の耐傷性がより向上する。

30

#### 【0056】

特定ポリマー粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、通常用いられる方法によって適宜制御することができる。例えば、特定ポリマー粒子を構成するモノマー（重合性化合物）の種類やその構成比率、特定ポリマー粒子を構成するポリマーの分子量等を適宜選択することで、特定ポリマー粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）を所望の範囲に制御することができる。

#### 【0057】

本発明において、ポリマー粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、実測によって得られる測定 $T_g$ を適用する。

具体的には、測定 $T_g$ としては、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の示差走査熱量計（DSC）EXSTAR 6220を用いて通常の測定条件で測定された値を意味する。但し、ポリマーの分解等により測定が困難な場合には、下記の計算式で算出される計算 $T_g$ を適用する。計算 $T_g$ は下記の式（1）で計算されるものである。

40

$$1/T_g = (X_i/T_{g_i}) \cdots (1)$$

ここで、計算対象となるポリマーは*i* = 1から*n*までの*n*種のモノマー成分が共重合しているとする。 $X_i$ は*i*番目のモノマーの重量分率（ $X_i = 1$ ）、 $T_{g_i}$ は*i*番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。但し、 $T_{g_i}$ は*i* = 1から*n*までの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（ $T_{g_i}$ ）は、*Polymer Handbook*（3rd Edition）（J. Brandrup, E. H. Immergut 著（Wiley-Interscience、1989））の値

50

を採用する。

【0058】

前記特定ポリマー粒子としては、転相乳化法により得られたポリマー粒子であることが好ましく、下記の自己分散性ポリマーの粒子（自己分散性ポリマー粒子）がより好ましい。

ここで、自己分散性ポリマーとは、界面活性剤の不存在下、転相乳化法により分散状態としたとき、ポリマー自身が有する官能基（特に酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性ポリマーをいう。

ここで、分散状態とは、水性媒体中に水不溶性ポリマーが液体状態で分散された乳化状態（エマルション）、及び、水性媒体中に水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。

また、「水不溶性」とは、水100質量部（25）に対する溶解量が5.0質量部以下であることを指す。

【0059】

前記転相乳化法としては、例えば、ポリマーを溶媒（例えば、水溶性溶剤等）中に溶解又は分散させた後、界面活性剤を添加せずにそのまま水中に投入し、ポリマーが有する塩生成基（例えば、酸性基）を中和した状態で、攪拌、混合し、前記溶媒を除去した後、乳化又は分散状態となった水性分散物を得る方法が挙げられる。

【0060】

前記自己分散性ポリマー粒子としては、特開2010-64480号公報の段落0090～0121や、特開2011-068085号公報の段落0130～0167に記載されている自己分散性ポリマー粒子の中から、ガラス転移温度が90以上であるものを選択して用いることができる。

【0061】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマー（特定ポリマー。以下同じ。）は、芳香族基を有する構造単位及び脂環族基を有する構造単位の少なくとも一方を有することが好ましい。ここで、脂環族基は、環状脂肪族基と同義である。

これにより、形成された画像の強度をより向上（例えば耐傷性や耐ブロッキング性）させることができる。

なお、本明細書中では、特定ポリマーに含まれる構造単位を、「構成成分」ということがある。

【0062】

（芳香族基を有する構造単位）

前記芳香族基を有する構造単位としては、フェニル基を有する構造単位、ベンジル基を有する構造単位、フェノキシ基を有する構造単位、フェネチル基を有する構造単位等が挙げられるが、中でも、ベンジル基を有する構造単位、フェノキシ基を有する構造単位（好ましくはフェノキシエチル基を有する構造単位）が好ましい。

【0063】

前記芳香族基を有する構造単位は、芳香族基を有するモノマー（以下、「芳香族基含有モノマー」ともいう）に由来する構造単位であることが好ましい。

前記芳香族基含有モノマーは、芳香族炭化水素に由来する芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましい。前記芳香族基含有モノマーは、一種単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0064】

前記芳香族基含有モノマーとしては、例えば、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマー（例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、等）、スチレン系モノマー等が挙げられる。中でも、ポリマー鎖の親水性と疎水性のバランスとインク定着性の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種

10

20

30

40

50

がより好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートが更に好ましい。

なお、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0065】

(脂環族基を有する構造単位)

前記脂環族基を有する構造単位は、脂環族基を有するモノマー(以下、「脂環族基含有モノマー」ともいう)に由来する構造単位であることが好ましい。

前記脂環族基含有モノマーは、脂環族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましく、脂環族基を有する(メタ)アクリレート(以下、「脂環式(メタ)アクリレート」ともいう)がより好ましい。

10

脂環式(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリル酸に由来する構造部位と、アルコールに由来する構造部位とを含み、アルコールに由来する構造部位に、無置換又は置換された脂環式炭化水素基を少なくとも1つ含む構造を有しているものである。尚、前記脂環式炭化水素基は、アルコールに由来する構造部位そのものであっても、連結基を介してアルコールに由来する構造部位に結合していてもよい。

【0066】

脂環式炭化水素基としては、環状の非芳香族炭化水素基を含むものであれば特に限定はなく、単環式炭化水素基、2環式炭化水素基、3環式以上の多環式炭化水素基が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基や、シクロアルケニル基、ビスシクロヘキシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基、デカヒドロナフタレニル基、ペルヒドロフルオレニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、及びビスシクロ[4.3.0]ノナン等を挙げることができる。

20

前記脂環式炭化水素基は、更に置換基を有してもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アルキル又はアリールカルボニル基、及びシアノ基等が挙げられる。また、脂環式炭化水素基は、さらに縮合環を形成していてもよい。本発明における脂環式炭化水素基としては、粘度や溶解性の観点から、脂環式炭化水素基部分の炭素原子数が5~20であることが好ましい。

【0067】

脂環式(メタ)アクリレートの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。

30

単環式(メタ)アクリレートとしては、シクロプロピル(メタ)アクリレート、シクロブチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロノニル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル基の炭素原子数が3~10のシクロアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

2環式(メタ)アクリレートとしては、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

3環式(メタ)アクリレートとしては、アダマンチル(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、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらは、それぞれ単独で又は二種以上を混合して用いることができる。

【0068】

これらのうち、自己分散性ポリマー粒子の分散安定性と、定着性、ブロッキング耐性の観点から、2環式(メタ)アクリレート、又は3環式以上の多環式(メタ)アクリレートを少なくとも一種であることが好ましく、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、及びジシクロペンタニル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。

50

## 【0069】

本発明における特定ポリマー粒子を構成するポリマーにおいて、上述の芳香族基を有する構造単位及び上述の脂環族基を有する構造単位の総含有量としては、3質量%～95質量%であることが好ましい。前記総含有量がこの範囲であると、自己乳化又は分散状態の安定性が向上し、更にインク粘度の上昇を抑制することができる。

## 【0070】

また、ノズルからのインク組成物の除去性（メンテナンス性）や除去後の再吐出性も考慮すると、前記特定ポリマー粒子は、芳香族基を有する構造単位を有することがより好ましい。

## 【0071】

前記特定ポリマー粒子の更に好ましい形態は、前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーが前記芳香族基を有する構造単位を含み、前記芳香族基を有する構造単位の含有量が、該ポリマー全量に対し、3質量%～45質量%（より好ましくは3～40質量%、特に好ましくは5～30質量%）である形態である。

この形態であると、前記特定ポリマー粒子のガラス転移温度を90以上に調整することがより容易となる。

## 【0072】

（親水性の構造単位）

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーは、インク組成物中での分散性（自己分散性ポリマー粒子である場合には自己分散性）の観点から、親水性の構成単位を含むことが好ましい。

前記親水性の構成単位は、親水性基を有するモノマー（以下、「親水性基含有モノマー」ともいう）に由来する構造単位であることが好ましい。

この場合、前記親水性の構成単位は、一種の親水性基含有モノマーに由来するものであっても、二種以上の親水性基含有モノマーに由来するものであってもよい。

前記親水性基としては、特に制限はなく、解離性基であってもノニオン性親水性基であってもよい。

前記親水性基は、自己分散促進の観点、形成された乳化又は分散状態の安定性の観点から、解離性基であることが好ましく、アニオン性の解離性基であることがより好ましい。前記解離性基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などが挙げられ、中でも、インク組成物を構成した場合の定着性の観点から、カルボキシル基が好ましい。

## 【0073】

前記親水性基含有モノマーは、自己分散性と凝集性の観点から、解離性基含有モノマーであることが好ましく、解離性基とエチレン性不飽和結合とを有する解離性基含有モノマーであることが好ましい。

前記解離性基含有モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

## 【0074】

前記不飽和カルボン酸モノマーとして、具体的には、（メタ）アクリル酸、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。

前記不飽和スルホン酸モノマーとして、具体的には、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）-イタコン酸エステル等が挙げられる。

前記不飽和リン酸モノマーとして具体的には、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

前記解離性基含有モノマーの中では、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 5 】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマー中における親水性の構造単位の含有量には特に制限はないが、分散安定性の観点から、前記含有量は、前記特定ポリマー粒子の全量に対し、2質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましく、5質量%～15質量%が特に好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

(アルキル基を有する構造単位)

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーは、ポリマー骨格の柔軟性やガラス転移温度(T<sub>g</sub>)制御の容易さの観点から、アルキル基を有する構造単位を含むことが好ましい。

アルキル基を有する構造単位におけるアルキル基の炭素原子数は、1～4が好ましい。

アルキル基を有する構造単位は、アルキル基を有するモノマー(以下、「アルキル基含有モノマー」ともいう)に由来する構造単位であることが好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

前記アルキル基含有モノマーとしては、例えば、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、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド；N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(n-,イソ)プトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(n-,イソ)プトキシエチル(メタ)アクリルアミド等のN-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

中でも、アルキル(メタ)アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素原子数が1～4であるアルキル(メタ)アクリレートがより好ましく、メチル(メタ)アクリレート又はエチル(メタ)アクリレートが更に好ましく、メチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマー中におけるアルキル基を有する構造単位の含有量には特に制限はないが、分散安定性の観点から、前記含有量は、前記特定ポリマー粒子の全量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、30質量%～90質量%がより好ましく、40質量%～90質量%が更に好ましく、50質量%～90質量%が特に好ましく、60質量%～85質量%が最も好ましい。

## 【 0 0 7 9 】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーは、必要に応じ、上述した構造単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

## 【 0 0 8 0 】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーの共重合比率の好ましい形態は、ガラス転移温度を90以上調整し易く、かつ、分散安定性を良好に維持する観点からみて、以下の形態である。

即ち、上記観点からみた好ましい形態は、特定ポリマー粒子を構成するポリマーが、前記芳香族基(好ましくは、ベンジル基、フェノキシ基)を有する構造単位を共重合比率として3質量%～45質量%(より好ましくは3～40質量%、特に好ましくは5～30質

10

20

30

40

50

量%)と、親水性の構造単位を共重合比率として2質量%~30質量(より好ましくは5質量%~20質量%、特に好ましくは5質量%~15質量%)と、アルキル基を有する構造単位を共重合比率として5質量%~90質量%(より好ましくは30質量%~90質量%、更に好ましくは50質量%~90質量%、特に好ましくは60質量%~85質量%)と、を含む形態である。

前記特定ポリマー粒子の更に好ましい形態は、ベンジル(メタ)アクリレートに由来する構造単位またはフェノキシエチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位の少なくとも一方を共重合比率として3質量%~45質量%(より好ましくは3~40質量%、特に好ましくは5~30質量%)と、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位を共重合比率として2質量%~30質量(より好ましくは5質量%~20質量%、特に好ましくは5質量%~15質量%)と、アルキル(メタ)アクリレートに由来する構造単位を共重合比率として40質量%~90質量%(より好ましくは50質量%~90質量%、特に好ましくは60質量%~85質量%)と、を含む形態である。

#### 【0081】

特定ポリマー粒子を構成するポリマーの分子量範囲は、重量平均分子量で3000~20万であることが好ましく、5000~15万であることがより好ましく、10000~10万であることが更に好ましい。重量平均分子量を3000以上とすることで水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、重量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

#### 【0082】

なお、特定ポリマー粒子を構成するポリマーの重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)で測定される。GPCは、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとして、TSKgel、Super Multipore HZ-H(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を3本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40とし、IR検出器を用いて行なう。また、検量線は、東ソー(株)製「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

#### 【0083】

本発明における特定ポリマー粒子(特に自己分散性ポリマー粒子)の平均粒子径は、体積平均粒子径で10~400nmの範囲が好ましく、10~200nmの範囲がより好ましく、10~100nmの範囲が更に好ましく、特に好ましくは10~50nmの範囲である。体積平均粒子径が10nm以上であると製造適性が向上する。また、体積平均粒子径が400nm以下であると保存安定性が向上する。また、前記ポリマー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、前記ポリマー粒子を二種以上混合して使用してもよい。

なお、特定ポリマー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)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。

#### 【0084】

上述した特定ポリマー粒子(好ましくは自己分散性ポリマー粒子)のインク組成物中における含有量(二種以上である場合には総含有量)には特に制限はないが、インク組成物の全量に対し、0.3質量%~10.0質量%が好ましく、0.5質量%~7.0質量%がより好ましく、1.0質量%~5.0質量%が特に好ましい。

上記含有量が0.3質量%以上であると、画像の耐擦性をより向上させ、かつ、画像ムラをより抑制できる。

上記含有量が10.0質量%以下であると、インクの吐出性をより向上させることができ、また、低温環境下での析出物の発生を抑制する点でも有利である。

## 【0085】

## &lt;重合性化合物&gt;

本発明のインク組成物は、重合性化合物を少なくとも一種含有する。

本発明のインク組成物は、記録媒体上に付与された際、インク組成物に含まれる重合性化合物が重合することにより硬化する。これにより、本発明のインク組成物を用いて形成された画像が強化される。

## 【0086】

重合性化合物は、水溶性の重合性化合物であることが好ましい。

ここで、「水溶性」とは、水に一定濃度以上溶解できることをいう。具体的には25の水に対する溶解度が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また水溶性の重合性化合物は、水性のインク組成物中に（望ましくは均一に）溶解し得るものであることが好ましい。また後述する水溶性溶剤を添加することにより溶解度が上昇してインク組成物中に（望ましくは均一に）溶解するものであってもよい。

10

## 【0087】

重合性化合物としては、特に限定はなく、単官能の重合性化合物であっても多官能の重合性化合物であってもよい。

多官能の重合性化合物は、活性エネルギー線照射により画像を硬化させる際の重合性、重合効率が高く、形成画像の耐擦性や耐傷性が高められる点で好ましい。

## 【0088】

また、重合性化合物としては、（メタ）アクリルアミド化合物が好ましい。

なお、「（メタ）アクリルアミド化合物」とは、メタクリルアミド化合物及びアクリルアミド化合物の少なくとも一方を意味する。（メタ）アクリルアミド化合物は、分子内に（メタ）アクリルアミド構造を有し、活性エネルギー線が照射されることで重合する化合物である。

20

## 【0089】

以上の点から、多官能の（メタ）アクリルアミド化合物が好適である。

多官能の（メタ）アクリルアミド化合物の中でも、高い重合能及び硬化能を備える点で、下記一般式（1）で表される（メタ）アクリルアミド化合物（以下、単に「一般式（1）」で表される化合物」ともいう）が特に好ましい。

30

この化合物は、分子内に重合性基として4つのアクリルアミド基又はメタクリルアミド基を有している。また、この化合物は、例えば、線、線、X線、紫外線、可視光線、赤外光線、電子線等の活性エネルギー線や熱等のエネルギーの付与による重合反応に基づく硬化性を示す。一般式（1）で表される化合物は、水溶性を示し、水やアルコール等の水溶性溶剤に良好に溶解する。

また、一般式（1）で表される化合物は、インクの吐出性（特に、連続吐出性）の観点からみても好ましい。

## 【0090】

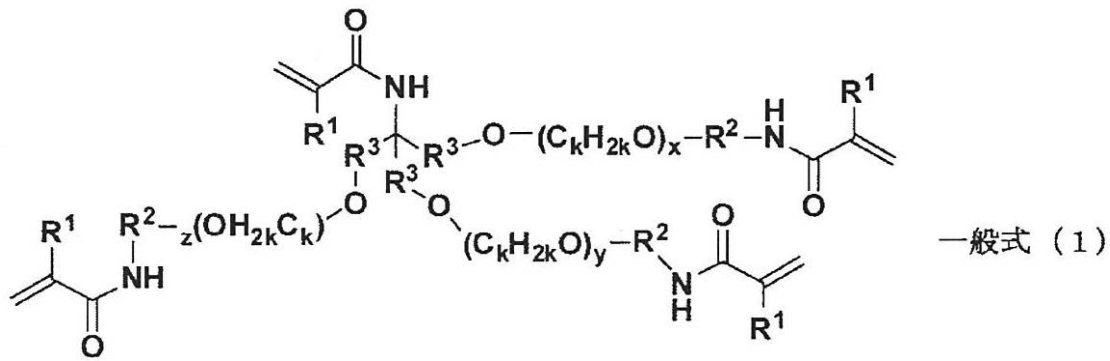
（一般式（1）で表される（メタ）アクリルアミド化合物）

本発明のインク組成物では、上述のとおり、重合性化合物の少なくとも一種が、下記一般式（1）で表される（メタ）アクリルアミド化合物であることが好ましい。

40

## 【0091】

## 【化6】



10

## 【0092】

一般式(1)中、 $R^1$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2$ は、炭素原子数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。但し、 $R^2$ において、 $R^2$ の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが $R^2$ の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 $R^3$ は2価の連結基を表す。 $k$ は2又は3を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々独立に0~6の整数を表し、 $x + y + z$ は0~18を満たす。

## 【0093】

一般式(1)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表す。複数の $R^1$ は互いに同じでも異なってもよい。 $R^1$ は、水素原子であることが好ましい。

20

## 【0094】

一般式(1)中、 $R^2$ は、炭素原子数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。複数の $R^2$ は互いに同じでも異なってもよい。 $R^2$ は、炭素原子数3~4のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数3のアルキレン基であることがより好ましく、炭素原子数3の直鎖のアルキレン基であることが特に好ましい。 $R^2$ のアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、当該置換基としてはアリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

但し、 $R^2$ において、 $R^2$ の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが $R^2$ の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 $R^2$ は酸素原子と(メタ)アクリルアミド基の窒素原子とを連結する直鎖又は分岐のアルキレン基であり、当該アルキレン基が分岐構造をとる場合、両端の酸素原子と(メタ)アクリルアミド基の窒素原子とがアルキレン基中の同一の炭素原子に結合した、 $-O-C-N-$ 構造(ヘミアミナル構造)をとることも考えられる。しかし、一般式(1)で表される化合物には、このような構造の化合物は含まれない。これにより、 $-O-C-N-$ 構造の炭素原子に位置での分解が抑制され、インク組成物の保存安定性をより向上させることができる。

30

## 【0095】

一般式(1)中、 $R^3$ は2価の連結基を表す。 $R^3$ の2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、複素環基、又はこれらの組み合わせからなる基等が挙げられ、アルキレン基であることが好ましい。なお、2価の連結基がアルキレン基を含む場合、当該アルキレン基中にはさらに $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^a-$ から選ばれる少なくとも一種の基が含まれていてもよい。 $R^a$ は、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。

40

## 【0096】

$R^3$ がアルキレン基を含む場合、アルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等が挙げられる。 $R^3$ のアルキレン基の炭素原子数は1~6であることが好ましく、1~3であることがさらに好ましく、1であることが特に好ましい。

$R^3$ のアルキレン基中にはさらに $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^a-$ から選ばれる少なくとも一種が含まれていてもよく、 $-O-$ が含まれるアルキレン基の例としては、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 等が挙げられる。

50

$R^3$  のアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例としてはアリーール基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0097】

$R^3$  がアリーレン基を含む場合、アリーレン基の例としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる、 $R^3$  のアリーレン基の炭素原子数は6～14であることが好ましく、6～10であることがさらに好ましく、6であることが特に好ましい。

$R^3$  のアリーレン基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例としてはアルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0098】

$R^3$  が複素環基を含む場合、複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。 $R^3$  が複素環基を含む場合の複素環基として具体的には、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが好ましい。なお、上記で示した複素環基は、置換位置を省略した形で例示しているが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能で、これらの置換体を全て含むものである。上記複素環基は、さらに置換基を有してもよく、置換基の例としては、アルキル基、アリーール基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0099】

一般式(1)中、 $k$ は2又は3を表す。複数の $k$ は互いに同じでも異なってもよい。また、 $C_k H_{2k}$ は直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。

【0100】

一般式(1)中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々独立に0～6の整数を表し、0～5の整数であることが好ましく、0～3の整数であることがより好ましい。 $x+y+z$ は0～18を満たし、0～15であることが好ましく、0～9であることがより好ましい。

【0101】

一般式(1)で表される化合物の具体例(重合性化合物a～f)を下記に示すが、一般式(1)で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

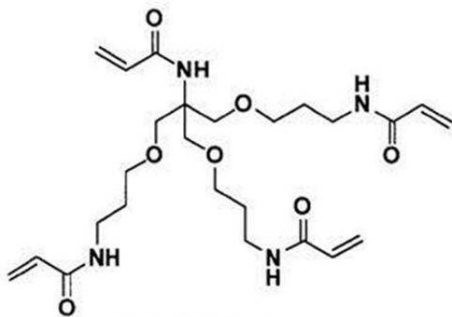
【0102】

10

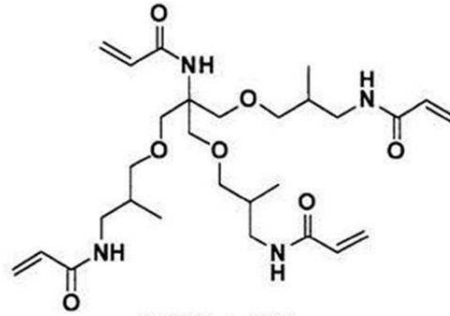
20

30

## 【化7】

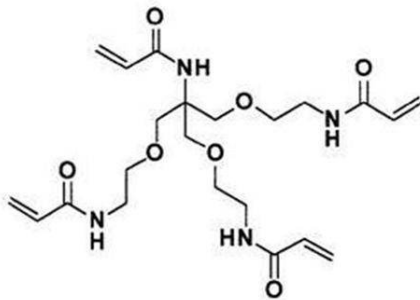


重合性化合物a

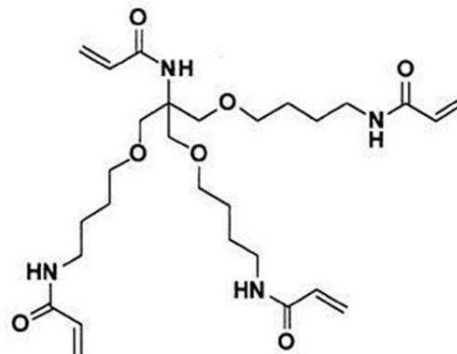


重合性化合物b

10

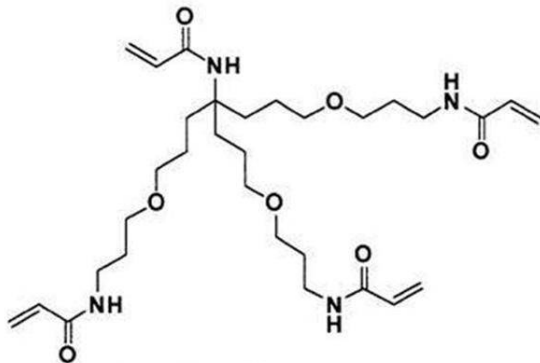


重合性化合物c

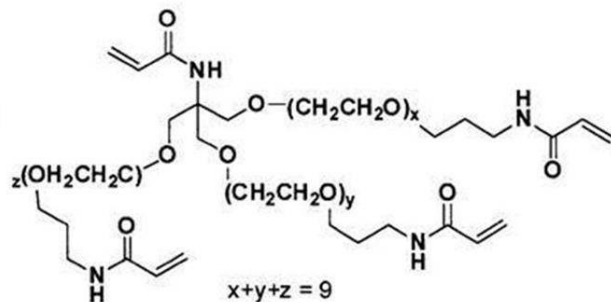


重合性化合物d

20



重合性化合物e



重合性化合物f

30

## 【0103】

一般式(1)で表される化合物の合成方法には特に制限はないが、例えば、特開2013-18846号公報の段落0028~0033及び段落0123~0139に記載されている方法によって合成できる。

40

## 【0104】

本発明のインク組成物が上述した一般式(1)で表される化合物を含有する場合、インク組成物は、一般式(1)で表される化合物を一種のみ含有していてもよいし、二種以上含有していてもよい。

本発明のインク組成物が上述した一般式(1)で表される化合物を含有する場合、一般式(1)で表される化合物の含有量は、インク組成物の総量に対して、0.1~45質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、2~20質量%が特に好ましい。一般式(1)で表される化合物の含有量が上記範囲内であると、インク組成物の硬化性及び保存安定性がより向上する。

上記含有量は、硬化性の観点から、3質量%以上がより好ましく、5質量%が更に好ま

50

しく、7質量%以上が特に好ましい。

【0105】

また、本発明のインク組成物では、インク組成物に含有される全重合性化合物中に占める、一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物の比率が、50質量%以上(より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上)であることが好ましい。

この形態では、硬化性及びインクの連続吐出性に顕著に優れる。

【0106】

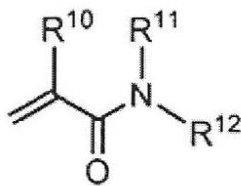
(一般式(2)で表される(メタ)アクリルアミド化合物)

本発明のインク組成物では、下記一般式(2)で表される(メタ)アクリルアミド化合物(以下、「一般式(2)で表される化合物」ともいう)の少ないとも一種を含有することができる。これにより、画像の柔軟性をより向上させることができる。

本発明のインク組成物では、例えば、上述した一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(2)で表される化合物とを併用してもよい。

【0107】

【化8】



一般式(2)

【0108】

一般式(2)中、R<sup>10</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>11</sup>は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、R<sup>12</sup>は置換又は無置換のアルキル基を表す。R<sup>11</sup>とR<sup>12</sup>は互いに結合して5~8員環を形成してもよく、当該5~8員環はさらに-O-、-S-、及び-NR<sup>b</sup>-から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい。R<sup>b</sup>は、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。

【0109】

一般式(2)中、R<sup>10</sup>は水素原子又はメチル基を表し、水素原子が好ましい。

R<sup>11</sup>は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R<sup>12</sup>は置換又は無置換のアルキル基を表す。R<sup>12</sup>のアルキル基としては、直鎖又は分岐の炭素原子数1~6のアルキル基(例えば、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)が好ましく、炭素原子数2~4のアルキル基がより好ましく、炭素原子数2又は3のアルキル基が特に好ましい。

【0110】

前記一般式(2)で表される化合物の具体例として、下記例示化合物(C-1)~(C-13)が挙げられるが、一般式(2)で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

(C-1): ジアセトンアクリルアミド(日本化成社製)

(C-2): ヒドロキシエチルアクリルアミド(興人社製)

(C-3): ヒドロキシプロピルアクリルアミド(Fluka社製)

(C-4): N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロペンアミド(aldrich社製)

(C-5): N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド(aldrich社製)

(C-6): ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(興人社製)

(C-7): 2-(アクリロイルオキシ)-N,N,N-トリメチルエタンアミニウムクロリド(興人社製)

10

20

30

40

50

(C - 8) : (3 - アクリルアミドプロピル)トリメチルアンモニウムクロリド(興人社製)

(C - 9) : 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸(東亜合成社製)

(C - 10) : N - [1, 1 - ジメチル - 2 - (ソジオオキシスルホニル)エチル]アクリルアミド(aldrich社製)

(C - 11) : N, N - ジメチルアクリルアミド(興人社製)

(C - 12) : N, N - ジエチルアクリルアミド(興人社製)

(C - 13) : 4 - アクリロイルモルホリン(興人社製)

【0111】

本発明のインク組成物が上述した一般式(2)で表される化合物を含有する場合、インク組成物は、一般式(2)で表される化合物を一種のみ含有していてもよいし、二種以上含有していてもよい。

10

本発明のインク組成物が上述した一般式(2)で表される化合物を含有する場合、一般式(2)で表される化合物の含有量の好ましい範囲は、上述した一般式(1)で表される化合物の含有量の好ましい範囲と同様である。

【0112】

本発明のインク組成物では、上述したとおり、一般式(1)で表される化合物と、下記一般式(2)で表される化合物とを併用してもよい。

但し、インクの連続吐出性をより向上させる観点から、質量比〔一般式(1)で表される化合物：一般式(2)で表される化合物〕は、100：0～50：50が好ましく、100：0～70：30がより好ましく、100：0～80：20が更に好ましく、100：0～90：10が特に好ましく、最も好ましくは100：0である。

20

上記質量比が100：0～50：50であれば、一般式(1)で表される化合物の特性がより効果的に維持される。

【0113】

本発明における重合性化合物としては、上述した一般式(1)で表される化合物及び一般式(2)で表される化合物以外のその他の重合性化合物も挙げられる。

また、本発明では、上述した一般式(1)で表される化合物(及び、必要に応じ一般式(2)で表される化合物)と、その他の重合性化合物と、を併用してもよいことはもちろんである。

30

その他の重合性化合物としては、例えば、特開2011-46872号方法の段落0149～0169に記載されている、ノニオン性の重合性モノマーやカチオン性の重合性モノマーが挙げられる。

【0114】

本発明のインク組成物における重合性化合物の含有量(二種以上である場合には総含有量)は、インク組成物の総量に対して、0.1～45質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましく、2～20質量%が特に好ましい。重合性化合物の含有量が上記範囲内であると、インク組成物の硬化性及び保存安定性がより向上する。

【0115】

<水>

40

本発明のインク組成物は水を含有する。

インク組成物中の水の含有量には特に制限されないが、この含有量は、50質量%以上とすることができる。

一般に、水の含有量が50質量%以上であるインク組成物では、析出物が発生し易い傾向となる。

しかしながら、本発明のインク組成物は、前述のとおり、低温環境下であっても析出物の発生を抑制できる。

従って、本発明のインク組成物は、水を50質量%以上含有することができる。

インク組成物中の水の好ましい含有量は、インク組成物の総量に対して、50質量%～80質量%が好ましく、より好ましくは50質量%～75質量%であり、更に好ましくは

50



- A - 1 : 3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 2 : 3 - n - ブトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 3 : 3 - エトキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド  
 A - 4 : 3 - メトキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド  
 A - 5 : 3 - メトキシ - N , N - モノメチルモノエチルプロピオンアミド  
 A - 6 : 3 - メトキシ - N , N - ジ - n - プロピルプロピオンアミド  
 A - 7 : 3 - メトキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 8 : 3 - メトキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 9 : 3 - エトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 10 : 3 - エトキシ - N , N - モノメチルモノエチルプロピオンアミド 10  
 A - 11 : 3 - エトキシ - N , N - ジ - n - プロピルプロピオンアミド  
 A - 12 : 3 - エトキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 13 : 3 - n - ブトキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド  
 A - 14 : 3 - n - ブトキシ - N , N - モノメチルモノエチルプロピオンアミド  
 A - 15 : 3 - n - ブトキシ - N , N - ジ - n - プロピルプロピオンアミド  
 A - 16 : 3 - n - ブトキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 17 : 3 - n - プロポキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 18 : 3 - n - プロポキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド  
 A - 19 : 3 - n - プロポキシ - N , N - モノメチルモノエチルプロピオンアミド  
 A - 20 : 3 - n - プロポキシ - N , N - ジ - n - プロピルプロピオンアミド 20  
 A - 21 : 3 - n - プロポキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 22 : 3 - i s o - プロポキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 23 : 3 - i s o - プロポキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド  
 A - 24 : 3 - 1 s o - プロポキシ - N , N - モノメチルモノエチルプロピオンアミド  
 A - 25 : 3 - i s o - プロポキシ - N , N - ジ - n - プロピルプロピオンアミド  
 A - 26 : 3 - i s o - プロポキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 27 : 3 - t e r t - ブトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 28 : 3 - t e r t - ブトキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド  
 A - 29 : 3 - t e r t - ブトキシ - N , N - モノメチルモノエチルプロピオンアミド  
 A - 30 : 3 - t e r t - ブトキシ - N , N - ジ - n - プロピルプロピオンアミド 30  
 A - 31 : 3 - t e r t - ブトキシ - N , N - ジ - n - ブチルプロピオンアミド  
 A - 32 : 3 - ヘキシルオキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド  
 A - 33 : 3 - ヘキシルオキシ - N , N - ジエチルプロピオンアミド

## 【 0 1 2 4 】

一般式 ( A ) で表される化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

一般式 ( A ) で表される化合物の具体的な製造方法は、例えば、特開 2 0 0 9 - 1 8 5 0 7 9 号公報や国際公開第 2 0 0 8 / 1 0 2 6 1 5 号等に記載の合成方法に基づき、製造することができる。また、一般式 ( A ) で表される化合物は、市販品を用いてもよく、例えば、出光興産社製の「エクアミド」として入手できる。 40

## 【 0 1 2 5 】

一般式 ( A ) で表される化合物としては、3 - n - ブトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド ( 上記例示化合物 A - 2 ) が最も好ましい。

## 【 0 1 2 6 】

( 一般式 ( B ) で表される化合物 )

次に、水溶性溶剤の例である、一般式 ( B ) で表される化合物について説明する。

一般式 ( B ) で表される化合物は、上記構造のとおり、複素環式化合物である。

一般式 ( B ) で表される化合物も、インク組成物中において、重合開始剤の溶解性を維持しつつ、かつ、重合開始剤と水との相溶性を高めることができる。

## 【 0 1 2 7 】

一般式 ( B ) 中、W は、該一般式 ( B ) 中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形成する 2 価の連結基を表す。

W としてはアルキレン基が好ましい。

このアルキレン基は、無置換であっても、置換基によって置換されていてもよい。この置換基としては、アルキル基 ( 好ましくは、炭素原子数 1 ~ 6 の鎖状、分岐、又は環状のアルキル基 )、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基 ( 好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基 ) が好ましい。

アルキレン基の炭素原子数 ( 置換基を有する場合には置換基の炭素原子数も含む ) の好ましい範囲は 1 ~ 10 である。

また、一般式 ( B ) における複素環の員数は、好ましくは 3 ~ 6 である。

一般式 ( B ) で表される化合物の具体例としては、2 - ピロリドン、1 - メチル - 2 - ピロリドン、1 - エチル - 2 - ピロリドン、1 - プロピル - 2 - ピロリドン、1 - ブチル - 2 - ピロリドン、1 - ペンチル - 2 - ピロリドン、1 - ヘキシル - 2 - ピロリドン、1 - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、1 - シクロヘキシル - 2 - ピロリドン等が挙げられ、特に重合開始剤の溶解性の点で、2 - ピロリドンが好ましい。

#### 【 0 1 2 8 】

本発明のインク組成物が、水溶性溶剤として、一般式 ( A ) で表される化合物及び一般式 ( B ) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有する場合、一般式 ( A ) で表される化合物及び一般式 ( B ) で表される化合物の総含有量は、インク組成物の総量に対し、2 質量% ~ 20 質量% であることが好ましい。

上記総含有量が 2 質量% 以上であることで、重合開始剤のインク組成物への溶解性をより高めることができる。

また、上記総含有量が 20 質量% 以下であることで、重合性化合物をインク組成物に、十分に含有することができるため、インク組成物の硬化性を高めることができる。

上記総含有量は、インク組成物の総量に対し、3 質量% ~ 18 質量% であることがより好ましく、4 質量% ~ 15 質量% であることがさらに好ましく、5 質量% ~ 12 質量% であることが特に好ましい。

#### 【 0 1 2 9 】

上記のうち、一般式 ( A ) で表される化合物及び一般式 ( B ) で表される化合物のうち、インクの粘度をより低くしインクの吐出性 ( 例えば連続吐出性 ) をより向上させることができる点で、一般式 ( B ) で表される化合物が特に好ましい。

#### 【 0 1 3 0 】

本発明のインク組成物が水溶性溶剤を含有する場合、水溶性溶剤としては、一般式 ( A ) で表される化合物及び一般式 ( B ) で表される化合物以外のその他の水溶性溶剤も挙げられる。

また、水溶性溶剤として、一般式 ( A ) で表される化合物及び一般式 ( B ) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種と、その他の水溶性溶剤と、を併用することもできる。

#### 【 0 1 3 1 】

その他の水溶性溶剤としては、例えば、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等のグリコール類や、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などの多価アルコール類のほか、特開 2011 - 42150 号公報の段落 0116 に記載の、糖類や糖アルコール類、ヒアルロン酸類、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルアルコール類、グリコールエーテル類、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン等が挙げられる。これら溶剤は、一種又は二種以上を適宜選択して用いることができる。多価アルコール類は、乾燥防止剤や湿潤剤としても

10

20

30

40

50

有用であり、例えば、特開2011-42150号公報の段落0117に記載の例も挙げられる。また、ポリオール化合物は、浸透剤として好ましく、脂肪族ジオールとしては、例えば、特開2011-42150号公報の段落0117に記載の例が挙げられる。

また、その他の水溶性溶剤としては、例えば、特開2011-46872号公報の段落0176～0179に記載されている水溶性溶剤や、特開2013-18846号公報の段落0063～0074に記載されている水溶性溶剤の中から、適宜選択することもできる。

#### 【0132】

本発明のインク組成物が水溶性溶剤を含有する場合、水溶性溶剤の含有量（二種以上である場合には総含有量）は、インク組成物の総量に対し、2質量%～20質量%であることが好ましい。

10

上記総含有量が2質量%以上であることで、重合開始剤のインク組成物への溶解性をより高めることができる。

また、上記総含有量が20質量%以下であることで、重合性化合物をインク組成物に、十分に含有することができるため、インク組成物の硬化性を高めることができる。

上記総含有量は、インク組成物の総量に対し、3質量%～18質量%であることがより好ましく、4質量%～15質量%であることがさらに好ましい。

#### 【0133】

<色材>

本発明のインク組成物は、色材を少なくとも一種を含有する。

20

色材としては特に制限されず、顔料であっても染料であってもよい。

#### 【0134】

(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、有機顔料、無機顔料のいずれであってもよい。顔料は、水に殆ど不溶であるか又は難溶である顔料であることが、インク着色性の点で好ましい。

#### 【0135】

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。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。

30

#### 【0136】

有機顔料を用いる場合、有機顔料の平均粒子径は、透明性・色再現性の観点から小さい方がよいが、耐光性の観点からは大きい方が好ましい。これらを両立する観点から、平均粒子径は10～200nmが好ましく、10～150nmがより好ましく、10～120nmがさらに好ましい。また、有機顔料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有機顔料を二種以上混合して使用してもよい。

40

#### 【0137】

-分散剤-

本発明のインク組成物は、分散剤の少なくとも一種を含有することができる。

即ち、本発明のインク組成物において顔料を用いる場合、顔料は分散剤によって分散されていることが好ましい。

顔料の分散剤としては、ポリマー分散剤、又は低分子の界面活性剤型分散剤のいずれでもよい。また、ポリマー分散剤は、水溶性の分散剤、又は非水溶性の分散剤のいずれでもよい。

#### 【0138】

低分子の界面活性剤型分散剤については、例えば、特開2011-178029号公報

50

の段落 0047 ~ 0052 に記載された公知の低分子の界面活性剤型分散剤を用いることができる。

【0139】

ポリマー分散剤のうち、水溶性分散剤としては、親水性高分子化合物が挙げられる。例えば、天然の親水性高分子化合物では、アラビアガム、トラガンガム、グアーガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子等が挙げられる。

【0140】

また、天然物を原料に修飾した親水性高分子化合物では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子等が挙げられる。

更に、合成系の親水性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 $\alpha$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

【0141】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンアクリル酸のホモポリマーや、他の親水基を有するモノマーとの共重合体などのように、カルボキシル基が導入された水溶性分散剤が親水性高分子化合物として好ましい。

【0142】

ポリマー分散剤のうち、非水溶性分散剤としては、疎水性部と親水性部の両方を有するポリマーを用いることができる。例えば、スチレン - (メタ)アクリル酸共重合体、スチレン - (メタ)アクリル酸 - (メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル - (メタ)アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート - (メタ)アクリル酸共重合体、酢酸ビニル - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0143】

ポリマー分散剤の重量平均分子量は、3,000 ~ 100,000 が好ましく、より好ましくは5,000 ~ 50,000 であり、更に好ましくは5,000 ~ 40,000 であり、特に好ましくは10,000 ~ 40,000 である。

なお、ポリマー分散剤の重量平均分子量は、前述の特定ポリマー粒子を構成するポリマーの重量平均分子量と同様にして測定される。

【0144】

ポリマー分散剤は、自己分散性、及び処理液が接触したときの凝集速度の観点から、カルボキシル基を有するポリマーを含むことが好ましく、カルボキシル基を有し、酸価が100 mg KOH / g 以下のポリマーであることが好ましく、酸価は25 ~ 100 mg KOH / g のポリマーがより好ましい。特に、本発明のインク組成物を、インク組成物中の成分を凝集させる処理液と共に用いる場合には、カルボキシル基を有し、かつ酸価が25 ~ 100 mg KOH / g のポリマー分散剤が有効である。処理液については、後述する。

【0145】

顔料(p)と分散剤(s)との混合質量比(p:s)としては、1:0.06 ~ 1:3 の範囲が好ましく、1:0.125 ~ 1:2 の範囲がより好ましく、更に好ましくは1:

10

20

30

40

50

0.125 ~ 1 : 1.5である。

【0146】

本発明のインク組成物は、画像の耐光性や品質などの観点から、顔料と分散剤と含むことが好ましく、有機顔料とポリマー分散剤（好ましくはカルボキシル基を含むポリマー分散剤）とを含むことがより好ましい。

更に、インク組成物は、顔料表面の少なくとも一部がポリマー分散剤で被覆されたポリマー被覆顔料を含有することが好ましい。更には、インク組成物は、顔料表面の少なくとも一部がカルボキシル基を有するポリマー分散剤で被覆されたポリマー被覆顔料を含むことが特に好ましい。更には、インク組成物は、凝集性の観点から、顔料表面の少なくとも一部がカルボキシル基を有するポリマー分散剤で被覆された、水不溶性のポリマー被覆顔料を含有することが特に好ましい。

10

【0147】

分散状態での顔料の平均粒子径（例えばポリマー被覆顔料の平均粒子径）としては、10nm ~ 200nmが好ましく、10nm ~ 150nmがより好ましく、10nm ~ 100nmがさらに好ましい。平均粒子径が200nm以下であると、色再現性が良好になり、インクジェット法で打滴する際の打滴特性が良好になる。平均粒子径が10nm以上であると、耐光性が良好になる。また、色材の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布又は単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ色材を二種以上混合して使用してもよい。ここで、分散状態での顔料の平均粒子径は、インク化した状態での平均粒子径を示すが、インク化する前段階のいわゆる濃縮インク分散物についても同様である。

20

なお、分散状態での顔料の平均粒子径は、前述の特定ポリマー粒子の平均粒子径及び粒径分布と同様にして求められるものである。

【0148】

顔料は、一種単独で又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

顔料のインク組成物中における含有量としては、画像濃度の観点から、インク組成物に対して、1質量% ~ 20質量%が好ましく、2質量% ~ 10質量%がより好ましい。

【0149】

（染料）

染料としては公知の染料を特に制限なく用いることができ、例えば、特開2001-115066号公報、特開2001-335714号公報、特開2002-249677号公報等に記載の染料を本発明においても好適に用いることができる。

30

また、染料を用いる場合には、染料を水不溶性の担体に保持したものをを用いてもよい。染料を保持した担体（水不溶性着色粒子）は、分散剤を用いて水系分散物として用いることができる。担体としては、水に不溶または水に難溶であれば特に制限なく、無機材料、有機材料及びこれらの複合材料を用いることができる。具体的には、特開2001-181549号公報、特開2007-169418号公報等に記載の担体を本発明においても好適に用いることができる。

【0150】

<界面活性剤>

40

本発明におけるインク組成物は、必要に応じて、界面活性剤の少なくとも一種を含むことができる。界面活性剤は、例えば表面張力調整剤として用いることができる。

前記界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、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、ベタイン系界面活性剤のいずれも使用することができる。更に、上記の水溶性ポリマー（高分子分散剤）を界面活性剤としても用いてもよい。

【0151】

本発明においては、インクの打滴干渉抑制の観点から、ノニオン性界面活性剤が好ましく、中でもアセチレングリコール誘導体（アセチレングリコール系界面活性剤）がより好ましい。

50

前記アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール及び2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオールのアルキレンオキシド付加物等を挙げることができ、これから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらの化合物の市販品としては例えば、日信化学工業社のオルフィンE1010などのEシリーズを挙げることができる。

#### 【0152】

前記界面活性剤（表面張力調整剤）をインク組成物に含有する場合、界面活性剤はインクジェット方式によりインク組成物の吐出を良好に行う観点から、インク組成物の表面張力を20～60mN/mに調整できる範囲の量を含有することが好ましく、表面張力の点からはより好ましくは20～45mN/mであり、更に好ましくは25～40mN/mである。

10

#### 【0153】

本発明のインク組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の具体的な量には特に限定はないが、インク組成物の全量に対し、0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.1～10質量%であり、更に好ましくは0.2～3質量%である。

#### 【0154】

##### <水溶性高分子化合物>

本発明におけるインク組成物は、必要に応じて、水溶性高分子化合物を少なくとも一種含むことが好ましい。水溶性高分子化合物としては特に限定はなく、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の公知の水溶性高分子化合物を用いることができる。

20

また、水溶性高分子化合物としては、後述する処理液に含まれることがある特定高分子化合物や、特開2013-001854号公報の段落0026～0080に記載された水溶性高分子化合物も好適である。

#### 【0155】

##### <消泡剤>

本発明のインク組成物は、必要に応じ、消泡剤を少なくとも一種含有していてもよい。

消泡剤としては、例えばシリコーン系化合物（シリコーン系消泡剤）、プルロニック系化合物（プルロニック系消泡剤）等が挙げられ、これらの中でも、シリコーン系消泡剤が好ましい。

30

シリコーン系消泡剤としては、ポリシロキサン構造を有するシリコーン系消泡剤が好ましい。

#### 【0156】

消泡剤としては、市販品を用いることができる。

市販品としては、BYK-012、017、021、022、024、025、038、094（以上、ピクケミー・ジャパン（株）製）、KS-537、KS-604、KM-72F（以上、信越化学工業（株）製）、TSA-739（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）、オルフィンAF104（日信化学工業（株）製）等が挙げられる。

中でも、シリコーン系消泡剤である、BYK-017、021、022、024、025、094、KS-537、KS-604、KM-72F、TSA-739が好ましく、中でも、インクの吐出安定性の点でBYK-024が最も好ましい。

40

#### 【0157】

本発明のインク組成物が消泡剤を含有する場合、消泡剤の含有量は、インク組成物全量に対し、0.001質量%～1質量%が好ましく、0.001質量%～0.1質量%がより好ましい。

#### 【0158】

##### <コロイダルシリカ>

本発明のインク組成物は、必要に応じ、コロイダルシリカを含有していてもよい。

これにより、インクの連続吐出時の安定性をより向上させることができる。

50

コロイダルシリカは、平均粒子径が数100nm以下のケイ素を含む無機酸化物の微粒子からなるコロイドである。コロイダルシリカは、主成分として二酸化ケイ素（その水和物を含む）を含み、少量成分としてアルミン酸塩（アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなど）を含んでいてもよい。

またコロイダルシリカには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の無機塩類やテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機塩類が含まれていてもよい。これらの無機塩類および有機塩類は、例えば、コロイドの安定化剤として作用する。

コロイダルシリカについては、例えば、特開2011-202117号公報の段落0043~0050の記載を適宜参照することができる。

10

また、本発明のインク組成物は、必要に応じ、コロイダルシリカに代えて、または、コロイダルシリカに加えて、ケイ酸アルカリ金属塩を含有してもよい。ケイ酸アルカリ金属塩については、特開2011-202117号公報の段落0052~0056の記載を適宜参照することができる。

【0159】

本発明のインク組成物がコロイダルシリカを含む場合、コロイダルシリカの含有量は、インク組成物の全量に対し、0.0001質量%~10質量%が好ましく、0.01質量%~3質量%がより好ましく、0.02質量%~0.5質量%が更に好ましく、0.03質量%~0.3質量%が特に好ましい。

【0160】

20

<ワックス粒子>

本発明におけるインク組成物は、ワックス粒子の少なくとも一種を含有することができる。これにより、耐擦性をより向上させることができる。

【0161】

ワックス粒子としては、例えば、カルナバワックス、キャンデリワックス、みつろう、ライスワックス、ラノリン等の植物系、動物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト等の鉱物系ワックス、カーボンワックス、ヘキストワックス、ポリオレフィンワックス、ステアリン酸アミド等の合成ワックス、 $\alpha$ -オレフィン・無水マレイン酸共重合体、等の天然ワックス又は合成ワックスの粒子あるいはこれらの混合粒子等が挙げられる。

30

【0162】

ワックスは、分散物の形で添加されることが好ましく、例えば、エマルジョンなどの分散物としてインク組成物中に含有することができる。分散物とする場合の溶媒としては水が好ましいが、これに限定されるものではなく、例えば通常用いられている有機溶媒を適宜選択して分散時に使用することができる。有機溶媒については、特開2006-91780号公報の段落番号[0027]の記載を参照することができる。

ワックス粒子は、一種単独であるいは複数種を混合して用いることができる。

【0163】

ワックス粒子は上市されている市販品を用いてもよい。市販品の例として、ノブコートPEM17（サンノブコ（株）製）、ケミパールW4005（三井化学（株）製）、AQUACER515、AQUACER593（いずれもビックケミー・ジャパン（株）製）等が挙げられる。

40

【0164】

上記のうち、好ましいワックスとしては、カルナバワックス、ポリオレフィンワックスが好ましく、耐擦性の点で、特に好ましくはカルナバワックスである。

【0165】

本発明のインク組成物がワックス粒子を含有する場合、ポリマー粒子とワックス粒子との含有比率としては、ポリマー粒子：ワックス粒子=1：5~5：1の範囲（固形分比）であることが好ましい。含有比率がこの範囲内であると、画像の耐擦性に優れる。

50

## 【0166】

## &lt; pH調整剤 &gt;

本発明のインク組成物は、必要に応じて、pH調整剤を少なくとも一種を含有していてもよい。

pH調整剤としては、調合されるインク組成物に悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物など）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

10

本発明のインク組成物がpH調整剤を含有する場合、pH調整剤の含有量は、インク組成物のpHが5~10（より好ましくは8.0~9.5）となる量が好ましい。

## 【0167】

## &lt; その他の成分 &gt;

本発明のインク組成物は、必要に応じ、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、例えば、重合禁止剤、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

## 【0168】

酸凝集によって滲みを抑制し高解像度を得るために、本発明のインク組成物は、塩基性であることが好ましく、インク高温経時安定性の面では、中性付近が好ましい。

20

具体的には、インク組成物の液性（pH）はpH5~pH10であることが好ましい。また、インク組成物は、pH8.0~pH9.5であることがより好ましい。さらには、画像形成に用いる部材への負荷抑制の観点からは、インク組成物は、pH9.5未満であることが好ましい。

## 【0169】

## 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、インク組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液と、を有する。

30

本発明のインクセットは、本発明のインク組成物が用いられるので、低温環境下での析出物の発生が抑制され、吐出性に優れるとともに、耐擦性に優れ、画像ムラが低減された画像を形成できる。

更に、本発明のインクセットは、処理液を有することにより、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより低減される。

なお、インク組成物の詳細については、既述した通りである。

## 【0170】

## &lt; 処理液 &gt;

以下、処理液について詳述する。

記録媒体に付与された処理液は、インク組成物と接触したときに、インク組成物中の顔料及びポリマー粒子などの分散粒子を凝集させ、記録媒体上に画像を固定化する。処理液は、インク組成物中の成分を凝集させる凝集成分を少なくとも含有し、更に重合開始剤を含んでもよく、必要に応じて、更に他の成分を用いて構成することができる。また、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、解像度の高い描画性（例えば細線や微細部分の再現性）に優れた画像が得られる。

40

## 【0171】

## （凝集成分）

処理液は、凝集成分を少なくとも一種含有する。

凝集成分としては、インク組成物のpHを変化させることができる化合物であっても、

50

多価金属塩であっても、ポリアリルアミン類などの4級もしくは3級アミンを有するカチオン性ポリマーであってもよい。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。

【0172】

インク組成物のpHを低下させ得る化合物としては、酸性物質を挙げることができる。

酸性物質としては、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、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、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等が好適に挙げられる。

10

酸性物質は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0173】

本発明における処理液が酸性物質を含む場合、処理液のpH(25)は、6以下が好ましく、より好ましくは、pHは4以下である。中でも、pH(25)は1~4の範囲が好ましく、特に好ましくは、pHは1~3である。このとき、インク組成物のpH(25)は、7.5以上(より好ましくは8.0以上)であることが好ましい。

中でも、画像濃度、解像度、及びインクジェット記録の高速化の観点から、インク組成物のpH(25)が8.0以上であって、処理液のpH(25)が0.5~4である

20

場合が好ましい。

【0174】

中でも、本発明における凝集成分としては、水溶性の高い酸性物質が好ましく、凝集性を高め、インク全体を固定化させる点で、有機酸が好ましく、2価以上の有機酸がより好ましく、2価以上3価以下の酸性物質が特に好ましい。2価以上の有機酸としては、その第1pKaが3.5以下の有機酸が好ましく、より好ましくは3.0以下の有機酸である。具体的には、例えば、リン酸、シュウ酸、マロン酸、クエン酸などが好適に挙げられる。

【0175】

多価金属塩やカチオン性ポリマーについては、例えば、特開2011-042150号公報の段落0155~0156に記載されている多価金属塩やカチオン性ポリマーを用いることができる。

30

【0176】

凝集成分は、一種単独で又は二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成分の処理液中における含有量としては、1~50質量%が好ましく、より好ましくは3~45質量%であり、更に好ましくは5~40質量%の範囲である。

【0177】

(水溶性高分子化合物)

処理液は、水溶性高分子化合物を少なくとも一種含むことが好ましい。

40

水溶性高分子化合物としては特に限定はなく、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の公知の水溶性高分子化合物を用いることができる。

また、水溶性高分子化合物としては、後述する特定高分子化合物や、特開2013-001854号公報の段落0026~0080に記載された水溶性高分子化合物も好適である。

【0178】

水溶性高分子化合物の重量平均分子量には特に限定はないが、例えば10000~100000とすることができ、好ましくは20000~80000であり、より好ましくは30000~80000である。

50

## 【0179】

また、本発明における処理液中における水溶性高分子化合物の含有量には特に限定はないが、処理液の全量に対し、0.1質量%～10質量%が好ましく、0.1質量%～4質量%がより好ましく、0.1質量%～2質量%が更に好ましく、0.1質量%～1質量%が特に好ましい。

前記含有量が0.1質量%以上であれば、インク滴の広がりをより促進でき、前記含有量が10質量%以下であれば、処理液の増粘をより抑制できる。また、前記含有量が10質量%以下であれば、処理液中の泡に起因する処理液の塗布ムラをより抑制できる。

## 【0180】

水溶性高分子化合物としては、イオン性基（好ましくはアニオン性基）を有する親水性の構造単位を含む高分子化合物（以下、「特定高分子化合物」ともいう。）が好ましい。これにより、記録媒体に付与されたインク滴の広がりをより促進することができ、画像のざらつきが更に抑制される。

特定高分子化合物におけるイオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ボロン酸基、アミノ基、アンモニウム基、又はこれらの塩等が挙げられる。中でも、好ましくは、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、又はこれらの塩であり、より好ましくは、カルボキシル基、スルホン酸基、又はこれらの塩であり、更に好ましくは、スルホン酸基又はその塩である。

イオン性基（好ましくはアニオン性基）を有する親水性の構造単位としては、イオン性基（好ましくはアニオン性基）を有する（メタ）アクリルアミド化合物に由来する構造単位が好ましい。

水溶性高分子化合物中におけるイオン性基（好ましくはアニオン性基）を有する親水性の構造単位の含有量としては、水溶性高分子化合物の全質量中、例えば10～100質量%とすることができ、10～90質量%であることが好ましく、10～70質量%であることがより好ましく、10～50質量%であることがさらに好ましく、20～40質量%であることが特に好ましい。

## 【0181】

特定高分子化合物としては、上述のイオン性基（好ましくはアニオン性基、特に好ましくはスルホン酸基）を有する親水性の構造単位の少なくとも1種に加え、疎水性の構造単位の少なくとも1種を含むことがより好ましい。疎水性の構造単位を含むことにより、特定高分子化合物が処理液表面に更に存在しやすくなるため、記録媒体に付与されたインク滴の広がりがより促進され、画像のざらつきが更に抑制される。

疎水性の構造単位としては、（メタ）アクリル酸エステル（好ましくは、（メタ）アクリル酸の炭素原子数1～4のアルキルエステル）に由来する構造単位が好ましい。

## 【0182】

特定高分子化合物における疎水性の構造単位の含有量は、特定高分子化合物の全質量中、例えば10～90質量%とすることができ、30～90質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましく、60～80質量%であることが特に好ましい。

## 【0183】

（水）

処理液は、水を含んで構成することができる。

水の含有量には特に制限はないが、10～99質量%の範囲が好ましく、より好ましくは50～90質量%であり、更に好ましくは60～80質量%である。

## 【0184】

（有機溶剤）

処理液は、有機溶剤から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

前記有機溶剤としては、前記インク組成物に含まれることがある水溶性溶剤と同様のものを用いることができる。中でも、カール抑制の観点から、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体であることが好ましく、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ト

10

20

30

40

50

リエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールから選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。

有機溶剤の処理液中における含有率としては、特に制限はされないが、カール抑制の観点から、処理液全体に対して1～30質量%であることが好ましく、5～15質量%であることがより好ましい。

#### 【0185】

(消泡剤)

処理液は、必要に応じ、消泡剤を少なくとも一種含有していてもよい。

処理液に含有させることができる消泡剤としては、インク組成物に含有させることができる消泡剤と同様のものが挙げられる。

処理液が消泡剤を含有する場合、消泡剤の含有量は、処理液の全量に対し、0.0001質量%～1質量%が好ましく、0.001質量%～0.1質量%がより好ましい。

#### 【0186】

(重合開始剤)

処理液には、インク組成物に含有すると共に、活性エネルギー線によりインク組成物中の重合性化合物の重合を開始する重合開始剤の少なくとも一種を含有することができる。重合開始剤は、一種単独で又は二種以上を混合して、あるいは増感剤と共に使用することができる。

処理液に用いられる重合開始剤は、インク組成物と同様に、活性エネルギー線により重合性化合物の重合反応を開始し得る化合物から適宜選択することができる。重合開始剤の例としては、放射線もしくは光、又は電子線により活性種(ラジカル、酸、塩基など)を発生する重合開始剤(例えば光重合開始剤等)が挙げられる。

重合開始剤等の詳細については、インク組成物の項で説明した通りである。

#### 【0187】

また、処理液には、本発明の効果を損なわない範囲内で、更にその他の成分として他の添加剤を含有することができる。他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

#### 【0188】

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インクジェット法により記録媒体に付与し、画像を形成するインク付与工程を有する。

本発明の画像形成方法は、本発明のインク組成物が用いられるので、低温環境をはじめ種々の温度環境下において、耐擦性が良好で精細な画像が形成される。

#### 【0189】

<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にインクジェット法で付与する。本工程では、記録媒体上に選択的にインク組成物を付与でき、所望の可視画像を形成できる。なお、インク組成物の詳細及び好ましい態様などインク組成物の詳細については、インク組成物に関する説明で既述した通りである。

#### 【0190】

インクジェット法による画像形成は、エネルギーを供与することにより、所望とする記録媒体上に既述のインク組成物を吐出し、着色画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット法として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法が適用できる。

#### 【0191】

インクジェット法には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用して

10

20

30

40

50

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

尚、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。

10

#### 【0192】

インクジェットヘッドとしては、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なうシャトル方式と、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交差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なうことができ、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。本発明の画像形成方法は、これらのいずれにも適用可能であるが、一般にダミージェットを行なわないライン方式に適用した場合に、吐出精度及び画像の耐擦性の向上効果が大きい。

20

#### 【0193】

インクジェットヘッドから吐出されるインクの液滴量としては、高精細な画像を得る観点で、1~10 p l（ピコリットル）が好ましく、1.5~6 p lがより好ましい。また、画像のムラ、連続諧調のつながりを改良する観点で、異なる液適量を組み合わせて吐出することも有効であり、このような場合でも本発明は好適に使用できる。

#### 【0194】

##### <処理液付与工程>

本発明の画像形成方法では、更に、インク組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液を記録媒体に付与する処理液付与工程を有することが好ましい。

30

これにより、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより低減される。

#### 【0195】

処理液付与工程は、インク組成物中の成分を凝集させる凝集成分を含む処理液を記録媒体に付与し、処理液をインク組成物と接触させて画像化する。この場合、インク組成物中のポリマー粒子をはじめとする分散粒子が凝集し、記録媒体上に画像が固定化される。なお、処理液は凝集成分を少なくとも含有してなり、各成分の詳細及び好ましい態様については、既述した通りである。

#### 【0196】

処理液の付与は、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用して行なうことができる。塗布法としては、パーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等を用いた公知の塗布方法によって行なうことができる。インクジェット法の詳細については、既述の通りである。

40

#### 【0197】

処理液付与工程は、インク組成物を用いたインク付与工程の前又は後のいずれに設けてもよい。本発明においては、処理液付与工程の後にインク付与工程を設けた態様が好ましい。

具体的には、記録媒体上に、インク組成物を付与する前に、予めインク組成物中の成分（上述の分散粒子）を凝集させるため処理液を付与しておき、記録媒体上に付与された処理液に接触するようにインク組成物を付与して画像化する態様が好ましい。これにより、

50

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。

【0198】

処理液の付与量としては、インク組成物を凝集可能であれば特に制限はないが、好ましくは、凝集成分の付与量が $0.1\text{ g/m}^2$ 以上となる量とすることができる。中でも、凝集成分の付与量が $0.2\sim 0.7\text{ g/m}^2$ となる量が好ましい。凝集成分の付与量が $0.1\text{ g/m}^2$ 以上であると、インク組成物の種々の使用形態に応じ良好な高速凝集性が保てる。また、凝集成分の付与量が $0.7\text{ g/m}^2$ 以下であることは、付与した記録媒体の表面性に影響（光沢の変化等）を与えない点で好ましい。

【0199】

また、本発明においては、処理液付与工程後にインク付与工程を設け、処理液を記録媒体上に付与した後、インク組成物が付与されるまでの間に、記録媒体上の処理液を加熱乾燥する加熱乾燥工程を更に設けることが好ましい。インク付与工程前に予め処理液を加熱乾燥させることにより、滲み防止などのインク着色性が良好になり、色濃度及び色相の良好な可視画像を記録できる。

【0200】

加熱乾燥は、ヒータ等の公知の加熱手段やドライヤ等の送風を利用した送風手段、あるいはこれらを組み合わせた手段により行なえる。加熱方法としては、例えば、記録媒体の処理液の付与面と反対側からヒータ等で熱を与える方法や、記録媒体の処理液の付与面に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒータを用いた加熱法などが挙げられ、これらの複数を組み合わせて加熱してもよい。

【0201】

<記録媒体>

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

【0202】

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

【0203】

記録媒体の中でも、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が好ましい。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。塗工紙は、通常の水溶性インクジェットによる画像形成においては、画像の光沢や擦過耐性など、品質上の問題を生じやすいが、本発明の画像形成方法では、光沢ムラが抑制されて光沢性、耐擦性の良好な画像を得ることができる。特に、原紙と無機顔料を含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましく、原紙とカオリン及び重炭酸カルシウムの少なくとも一方を含むコート層とを有する塗工紙を用いるのがより好ましい。具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙がより好ましい。

【0204】

< インクジェット記録装置 >

本発明の画像形成方法に用いることができる画像形成装置には、特に制限はなく、特開2010-83021号公報、特開2009-234221号公報、特開平10-175315号公報等に記載の公知の画像形成装置を用いることができる。

画像形成装置は、活性エネルギー線（例えば紫外線）照射手段を備えることが好ましい。活性エネルギー線照射手段をはじめとするその他の手段の構成については、例えば、特開2011-184628号公報等に記載の公知の構成を適宜参照することができる。

【0205】

以下、本発明の画像形成方法に用いることができる画像形成装置の一例について、図1を参照して説明する。

次に、本発明の画像形成方法を実施するのに好適なインクジェット記録装置の一例を図1を参照して具体的に説明する。図1は、インクジェット記録装置全体の構成例を示す概略構成図である。

【0206】

図1に示すように、インクジェット記録装置は、記録媒体の搬送方向（図中の矢印方向）に向かって順次、処理液を吐出する処理液吐出用ヘッド12Sを備えた処理液付与部12と、付与された処理液を乾燥させる加熱手段（不図示）を備えた処理液乾燥ゾーン13と、各種インク組成物を吐出するインク吐出部14と、吐出されたインク組成物を乾燥させるインク乾燥ゾーン15とが配設されている。また、記録媒体の搬送方向におけるインク乾燥ゾーン15の下流側には、紫外線照射ランプ16Sを備えた紫外線照射部16が配設されている。

【0207】

このインクジェット記録装置に供給された記録媒体は、記録媒体が装填されたケースから記録媒体を給紙する給紙部から、搬送ローラによって、処理液付与部12、処理液乾燥ゾーン13、インク吐出部14、インク乾燥ゾーン15、紫外線照射部16と順に送られて集積部に集積される。搬送は、搬送ローラによる方法のほか、ドラム状部材を用いたドラム搬送方式やベルト搬送方式、ステージを用いたステージ搬送方式などを採用してもよい。

【0208】

複数配置された搬送ローラのうち、少なくとも1つのローラはモータ（不図示）の動力が伝達された駆動ローラとすることができる。モータで回転する駆動ローラを定速回転することにより、記録媒体は所定の方向に所定の搬送量で搬送されるようになっている。

【0209】

処理液付与部12には、処理液を貯留する貯留タンクに繋がる処理液吐出用ヘッド12Sが設けられている。処理液吐出用ヘッド12Sは、記録媒体の記録面と対向配置された吐出ノズルから処理液を吐出し、記録媒体の上に処理液を液滴付与できるようになっている。なお、処理液付与部12は、ノズル状のヘッドから吐出する方式に限らず、塗布ローラを用いた塗布方式を採用することもできる。この塗布方式は、下流側に配置されたインク吐出部14で記録媒体上にインク滴が着弾する画像領域を含むほぼ全面に処理液を容易に付与することができる。記録媒体上の処理液の厚みを一定にするために、例えば、エアナイフを用いたり、あるいは尖鋭な角を有する部材を、処理液の規定量に対応するギャップを記録媒体との間に設けて設置する等の方法を設けてもよい。

【0210】

処理液付与部12の記録媒体搬送方向の下流側には、処理液乾燥ゾーン13が配置されている。処理液乾燥ゾーン13は、ヒータ等の公知の加熱手段やドライヤ等の送風を利用した送風手段、あるいはこれらを組み合わせた手段を用いて構成することができる。加熱手段は、記録媒体の処理液付与面とは反対側（例えば、記録媒体を自動搬送する場合は記録媒体を載せて搬送する搬送機構の下方）にヒータ等の発熱体を設置する方法や、記録媒体の処理液付与面に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒータを用いた加熱法などが挙げられ、これらの複数を組み合わせて加熱してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0211】

また、記録媒体の種類（材質、厚み等）や環境温度等によって、記録媒体の表面温度は変化するため、記録媒体の表面温度を計測する計測部と計測部で計測された記録媒体の表面温度の値を加熱制御部にフィードバックする制御機構を設けて温度制御しながら処理液を付与することが好ましい。記録媒体の表面温度を計測する計測部としては、接触又は非接触の温度計が好ましい。

また、溶媒除去ローラ等を用いて溶媒除去を行なってもよい。他の態様として、エアナイフで余剰な溶媒を記録媒体から取り除く方式も用いられる。

## 【0212】

10  
インク吐出部14は、処理液乾燥ゾーン13の記録媒体搬送方向下流側に配置されている。インク吐出部14には、ブラック（K）、シアン（C）、マゼンダ（M）、イエロー（Y）の各色インクを貯留するインク貯留部の各々と繋がる記録用ヘッド（インク吐出用ヘッド）30K、30C、30M、30Yが配置されている。不図示の各インク貯留部には、各色相に対応する顔料とポリマー粒子と水溶性溶剤と水とを含有するインク組成物が貯留されており、画像の記録に際して必要に応じて各インク吐出用ヘッド30K、30C、30M、30Yに供給されるようになっている。また、インク吐出用ヘッド30K、30C、30M、及び30Yの搬送方向下流側には、図1に示すように、必要に応じて特色インクを吐出可能なように、特色インク吐出用の記録ヘッド30A、30Bを更に配設することもできる。

## 【0213】

20  
インク吐出用ヘッド30K、30C、30M、30Yは、記録媒体の記録面と対向配置された吐出ノズルから、それぞれ画像に対応するインクを吐出する。これにより、記録媒体の記録面上に各色インクが付与され、カラー画像が記録される。

## 【0214】

30  
処理液吐出用ヘッド12S、並びにインク吐出用ヘッド30K、30C、30M、30Y、30A、及び30Bはいずれも、記録媒体上に記録される画像の最大記録幅（最大記録幅）にわたって多数の吐出口（ノズル）が配列されたフルラインヘッドとなっている。記録媒体の幅方向（記録媒体搬送面において搬送方向と直交する方向）に短尺のシャトルヘッドを往復走査しながら記録を行なうシリアル型のものに比べて、記録媒体に高速に画像記録を行なうことができる。本発明においては、シリアル型での記録、又は比較的高速記録が可能な方式、例えば1回の走査で1ラインを形成するシングルパス方式での記録のいずれを採用してもよいが、本発明の画像記録方法によればシングルパス方式でも再現性の高い高品位の画像が得られる。

## 【0215】

ここでは、処理液吐出用ヘッド12S、並びにインク吐出用ヘッド30K、30C、30M、30Y、30A、及び30Bは、全て同一構造になっている。

## 【0216】

40  
処理液の付与量とインク組成物の付与量とは、必要に応じて調節することが好ましい。例えば、記録媒体に応じて、処理液とインク組成物とが混合してできる凝集物の粘弾性等の物性を調節する等のために、処理液の付与量を変えてもよい。

## 【0217】

インク乾燥ゾーン15は、インク吐出部14の記録媒体搬送方向下流側に配置されている。インク乾燥ゾーン15は、処理液乾燥ゾーン13と同様に構成することができる。

## 【0218】

50  
紫外線照射部16は、インク乾燥ゾーン15の記録媒体搬送方向のさらに下流側に配置されており、紫外線照射部16に設けられた紫外線照射ランプ16Sにより紫外線を照射し、画像乾燥後の画像中のモノマー成分を重合硬化させるようになっている。紫外線照射ランプ16Sは、記録媒体の記録面と対向配置されたランプにより記録面の全体を照射し、画像全体の硬化が行なえるようになっている。なお、紫外線照射部16は、紫外線照射ランプ16Sに限らず、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー、LED、電子線照射装

置などを採用することもできる。

紫外線照射部 16 は、インク乾燥ゾーン 15 の前後のいずれに設置されていてもよく、インク乾燥ゾーン 15 の前後両方に設置してもよい。

【0219】

また、インクジェット記録装置には、給紙部から集積部までの搬送路に、記録媒体に加熱処理を施す加熱手段を配置することもできる。例えば、処理液乾燥ゾーン 13 の上流側や、インク吐出部 14 とインク乾燥ゾーン 15 との間、などの所望の位置に加熱手段を配置することで、記録媒体を所望の温度に昇温させることにより、乾燥、定着を効果的に行なうようにすることが可能である。

【実施例】

【0220】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下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」および「%」は質量基準である。

なお、以下において、インク 1、3、4、6～11、13、14、22～28、31～48、51、及び 55 についての「本発明」との表記は、「参考例」と読み替えるものとする。

【0221】

<ポリマー分散剤 1 溶液の調製>

反応容器に、スチレン 6 部、ステアリルメタクリレート 11 部、スチレンマクロマー A S - 6 (東亜合成(株)製) 4 部、ブレンマー P P - 500 (日油(株)製) 5 部、メタクリル酸 5 部、2 -メルカプトエタノール 0.05 部、及びメチルエチルケトン 2.4 部を加え、混合溶液を調液した。一方、滴下ロートに、スチレン 1.4 部、ステアリルメタクリレート 2.4 部、スチレンマクロマー A S - 6 (東亜合成(株)製) 9 部、ブレンマー P P - 500 (日油(株)製) 9 部、メタクリル酸 1.0 部、2 -メルカプトエタノール 0.13 部、メチルエチルケトン 5.6 部、及び 2,2' -アゾビス(2,4 -ジメチルパレロニトリル) 1.2 部を加え、混合溶液を調液した。

その後、窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら 75℃ まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を 1 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から 2 時間経過後これに、2,2' -アゾビス(2,4 -ジメチルパレロニトリル) 1.2 部をメチルエチルケトン 1.2 部に溶解した溶液を 3 時間かけて滴下し、更に 75℃ で 2 時間、80℃ で 2 時間熟成させ、ポリマー分散剤 1 溶液を得た。

【0222】

得られたポリマー分散剤 1 溶液の一部について、前述した測定方法によって測定された重量平均分子量は、ポリスチレン換算で 25,000 であった。また、JIS 規格 (JIS K 0070 : 1992) に記載の方法により求めたポリマーの酸価は、9.9 mg KOH / g であった。

【0223】

<顔料分散液 M の調製>

得られたポリマー分散剤 1 溶液を固形分換算で 5.0 g、マゼンタ顔料 (Pigment Red 122、大日精化(株)製) 10.0 g、メチルエチルケトン 40.0 g、1 mol / L (リットル; 以下同様) の水酸化ナトリウム 8.0 g 及びイオン交換水 82.0 g を、0.1 mm ジルコニアビーズ 300 g と共にベッセルに供給し、レディーミル分散機 (アイメックス社製) を用いて 1000 rpm で 6 時間分散した。得られた分散液をエバポレーターでメチルエチルケトンが十分に留去できるまで減圧濃縮し、さらに顔料濃度が 10% になるまで濃縮して、ポリマー被覆マゼンタ顔料の顔料分散液 M を調製した。

得られた顔料分散液 M の体積平均粒子径 (二次粒子) を、Microtrac 粒度分布測定装置 (商品名 Version 10.1.2 - 211BH、日機装(株)製) を用いて動的光散乱法により測定したところ、84 nm であった。

10

20

30

40

50

## 【0224】

## &lt;顔料分散液 Y の調製&gt;

顔料分散液 M の調製において、顔料として用いた Pigment Red 122 に代えて Irgalite Yellow GS (ピグメント・イエロー 74、BASF・ジャパン社製) を用いたこと以外は、顔料分散液 M の調製と同様にして、ポリマー被覆イエロー顔料の顔料分散液 Y を得た。顔料分散液 M と同様にして測定した顔料分散液 Y の体積平均粒子径 (二次粒子) は、75 nm であった。

## 【0225】

## &lt;顔料分散液 K の調製&gt;

顔料分散液 M の調製において、顔料として用いた Pigment Red 122 に代えてカーボンブラック MA-100 (三菱化学 (株) 製; ブラック顔料) を用いたこと以外は、顔料分散液 M の調製と同様にして、ポリマー被覆ブラック顔料の顔料分散液 K を得た。顔料分散液 M と同様にして測定した顔料分散液 K の体積平均粒子径 (二次粒子) は、80 nm であった。

10

## 【0226】

## &lt;顔料分散液 C の調製&gt;

顔料分散液 C として、CABO-JET250C (Pigment Blue 15:4 (PB15:4); CABOT (株) 製のシアン顔料分散液) を用意した。顔料分散液 C は、PB15:4 がポリマーで被覆されたポリマー被覆シアン顔料の顔料分散液である。顔料分散液 C の、顔料分散液 M と同様にして測定した体積平均粒子径 (二次粒子) は、110 nm であった。

20

## 【0227】

## &lt;重合性化合物の合成&gt;

一般式 (1) で表される (メタ) アクリルアミド化合物の例示化合物である、重合性化合物 a、重合性化合物 b、及び重合性化合物 c を、それぞれ合成した。

これらの合成は、特開 2013-18846 号公報の段落 0123 ~ 0128 に記載の方法に従って行った。

## 【0228】

## &lt;自己分散性ポリマー粒子 P-1 (ポリマー粒子) の合成&gt;

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた 2 リットル三口フラスコに、メチルエチルケトン 360.0 g を仕込んで、75 °C まで昇温した。その後、フラスコ内温度を 75 °C に保ちながら、ベンジルメタクリレート 151.2 g、メチルメタクリレート 172.8 g、メタクリル酸 36.0 g、メチルエチルケトン 72 g、及び「V-601」(和光純薬工業 (株) 製) 1.44 g からなる混合溶液を、2 時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、これに「V-601」0.72 g 及びメチルエチルケトン 36.0 g からなる溶液を加え、75 °C で 2 時間攪拌後、さらに「V-601」0.72 g 及びイソプロパノール 36.0 g からなる溶液を加え、75 °C で 2 時間攪拌した。その後、85 °C に昇温して、さらに 2 時間攪拌を続け、ベンジルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸 (= 42/48/10 [質量比]) 共重合体のポリマー溶液を得た。

30

40

得られた共重合体の、上記同様に測定した重量平均分子量 (Mw) は、58000 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算で算出) であり、酸価は 32.6 mg KOH/g であった。

## 【0229】

次に、得られたポリマー溶液 668.3 g を秤量し、これにイソプロパノール 388.3 g 及び 1 mol/L NaOH 水溶液 145.7 ml を加え、反応容器内温度を 80 °C に昇温した。次に、蒸留水 720.1 g を 20 ml/min の速度で滴下し、水分散化した後、大気圧下にて反応容器内温度 80 °C で 2 時間、85 °C で 2 時間、90 °C で 2 時間保った。その後、反応容器内を減圧にし、イソプロパノール、メチルエチルケトン、蒸留水を合計で 913.7 g 留去し、固形分濃度 (ポリマー粒子濃度) 28.0 質量% の自己分

50

散性ポリマー粒子 P - 1 (ポリマー粒子) の水分散物を得た。

【 0 2 3 0 】

自己分散性ポリマー粒子 P - 1 の構成成分 (構造単位) のうち、ベンジルメタクリレートに由来する構成成分 (構造単位)、メチルメタクリレートに由来する構成成分 (構造単位)、およびメタクリル酸に由来する構成成分 (構造単位) を、以下ではそれぞれ、「構成成分 A」、「構成成分 B」、「構成成分 C」ともいう。

また、構成成分 A、構成成分 B、および構成成分 C の質量比 [ 構成成分 A の質量 / 構成成分 B の質量 / 構成成分 C の質量 ] を、以下では、構成成分の質量比 [ A / B / C ] ともいう。

【 0 2 3 1 】

上記自己分散性ポリマー粒子 P - 1 のガラス転移温度 ( T g ) を以下の方法で測定したところ、90 であった。

- ガラス転移温度 ( T g ) の測定 -

固形分で 0 . 5 g の自己分散性ポリマー粒子の水分散物を 50 で 4 時間、減圧乾燥させ、ポリマー固形分を得た。得られたポリマー固形分を用い、エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 製の示差走査熱量計 ( D S C ) E X S T A R 6 2 2 0 により T g を測定した。測定条件は、サンプル量 5 m g をアルミパンに密閉し、窒素雰囲気下、以下の温度プログラムで 2 回目の昇温時の測定データの D S C のピークトップの値を T g とした。

30 - 50 ( 50 / 分で冷却 )  
 - 50 120 ( 20 / 分で昇温 )  
 120 - 50 ( 50 / 分で冷却 )  
 - 50 120 ( 20 / 分で昇温 )

【 0 2 3 2 】

上記自己分散性ポリマー粒子 P - 1 は、下記インク 1 ほかの調製に用いるポリマー粒子である。

上記自己分散性ポリマー粒子 P - 1 の合成において、構成成分 A の種類、各構成成分の質量比 [ 構成成分 A / 構成成分 B / 構成成分 C ] を下記表 1 に示すように変更したこと以外は上記自己分散性ポリマー粒子 P - 1 と同様にして、インク 2 ~ 20 に用いる自己分散性ポリマー粒子をそれぞれ合成した。

【 0 2 3 3 】

< 水溶性高分子化合物 (水溶性ポリマー) の合成 >

処理液中の成分として用いる水溶性高分子化合物 (水溶性ポリマー 1) を合成した。この合成は、特開 2013 - 001854 の段落 0200 ~ 0204 及び 0229 に従って行った。

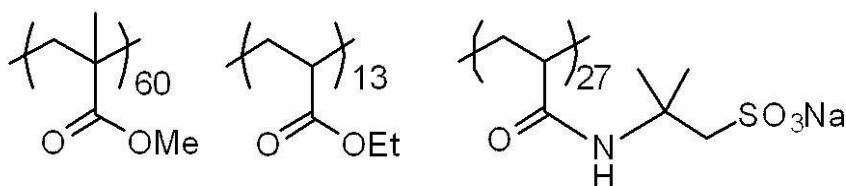
水溶性ポリマー 1 の構造を下記に示す。

なお、下記に示した水溶性ポリマー 1 において、各構成単位の右下の数字は質量比 (質量%) を表し、Mw は重量平均分子量を表す。

【 0 2 3 4 】

【化 10】

水溶性ポリマー 1



(Mw=45000)

【 0 2 3 5 】

[ 実験例 1 ]

実験例 1 として、インク中における、ポリマー粒子の種類及び重合開始剤の種類等に関する実験を行った。

詳細を以下に示す。

【 0 2 3 6 】

< インク 1 の調製及び評価 >

( インク 1 の調製 )

下記組成の成分を混合し、メンブレンフィルタ ( 孔径 0 . 5  $\mu\text{m}$  ) を通して粗大粒子を除去し、ブラックインクであるインク 1 ( インク組成物 ) を得た。

作製されたインク 1 の pH は 8 . 8 であった。

- インク 1 の組成 -

・ 顔料分散液 K	...	20 . 0 質量%	
・ 顔料分散液 M	...	4 . 2 質量%	
・ 顔料分散液 C	...	4 . 2 質量%	
・ 重合性化合物 a ( 一般式 ( 1 ) で表される化合物の具体例 )	...	15 . 0 質量%	
・ 重合開始剤 ( 例示化合物 ( X - 1 ) ; 一般式 ( X ) で表される化合物の具体例 )	...	2 . 0 質量%	
・ 2 - ピロリドン ( 一般式 ( B ) で表される化合物の具体例 )	...	10 . 0 質量%	
・ グリセリン	...	3 . 0 質量%	
・ オルフィン E 1 0 1 0 ( 日信化学工業 ( 株 ) 製、界面活性剤 )	...	1 . 0 質量%	
・ 自己分散性ポリマー粒子 P - 1	...	3 . 0 質量%	20
・ スノーテックス X S ( 日産化学 ( 株 ) 製、コロイダルシリカ )	...	0 . 3 質量%	
・ B Y K - 0 2 4 ( ビックケミー・ジャパン ( 株 ) 製、消泡剤 )	...	0 . 0 1 質量%	
・ トリエタノールアミン	...	0 . 2 質量%	
・ イオン交換水	...	全体で 100 質量%としたときの残量	

10

【 0 2 3 7 】

このとき、重合開始剤に対する自己分散性ポリマー粒子の質量比〔自己分散性ポリマー粒子 / 重合開始剤〕は 1 . 5 である。

【 0 2 3 8 】

< 低温保管後の析出物の評価 >

インク 1 を 200 ml ポリビンに 100 ml 入れ、- 5 の条件下で 14 日間保管した ( 低温保管 ) 。この低温保管後のポリビンの底部を目視で観察し、下記評価基準に従って、低温保管後の析出物 ( インクを低温で保管した後の析出物 ) の評価を行った。

評価結果を下記表 1 に示す。

【 0 2 3 9 】

- 低温析出の評価基準 -

A : - 5 の条件下で 14 日間保管した後においても、全く析出物が見られない。

B : - 5 の条件下で 14 日間保管した後において、析出物が僅かに見られるのみである ( インクを全量マイクロフィルターでろ過し、フィルター上及びポリビンの壁面の少なくともどちらかに僅かに析出物が有ることが確認できるレベルである ) 。

C : - 5 の条件下で 14 日間保管した後において、粉状の析出物が多く見られる。

D : - 5 の条件下で 14 日間保管した後において、大きな結晶状の析出物が多く見られる。

40

【 0 2 4 0 】

< 画像形成及び評価 >

( 株 ) リコー製 G E L J E T G X 5 0 0 0 プリンターヘッドを用意した。

このプリンターヘッドは、96本のノズルが並ぶラインヘッドである。

このプリンターヘッドを、前述の図 1 に示すインクジェット記録装置と同様の構成のインクジェット記録装置に固定配置した。

このときの配置は、インクジェット装置のステージの移動方向と同一平面上で直交する方向に対し、96本のノズルが並ぶ方向が 75 . 7 ° 傾斜する配置とした。

50

上記プリンターヘッドに繋がる貯留タンクに、- 5 下で14日間保管したインク1の上澄み液を充填した。

【0241】

下記組成の成分を混合して処理液を調製した。

- 処理液の組成 -

- ・ジエチレングリコールモノエチルエーテル ... 5.0質量%
- ・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル ... 5.0質量%
- ・マロン酸 ... 8.0質量%
- ・リンゴ酸 ... 8.0質量%
- ・リン酸85% ... 5.0質量%
- ・前述の水溶性ポリマー1 ... 0.5質量%
- ・消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製T S A - 739（15%）；エマルジョン型シリコーン消泡剤）  
... シリコーンオイルの量として0.01質量%
- ・イオン交換水 ... 合計で100質量%となる残量

10

【0242】

処理液1のpH（25）は1.0であった。なお、pHは、東亜D K K（株）製のpHメーターWM - 50EGにて25に温調しながら測定した。

【0243】

（画像形成）

記録媒体として、OKトップコート（王子製紙（株）製）を準備し、下記の処理液付与工程、乾燥工程、インク付与工程を順次行い、記録媒体上に画像を形成（記録）した。

20

【0244】

- 処理液付与工程 -

OKトップコートを、直線方向に500mm/秒で移動可能なステージ上に固定し、これに上記で得た処理液のそれぞれをワイヤーコーターで約1.7g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。

- 乾燥工程 -

処理液の付与が終了した箇所において、当該箇所への処理液の付与終了時から1.5秒後に、ドライヤーを用いて50の条件で記録媒体の乾燥を開始し、当該箇所への処理液の付与終了時から3.5秒後に乾燥を終了した。このときの乾燥時間は2秒となる。

30

- インク付与工程 -

上記乾燥工程後、2秒以内に、下記の方式でインク打滴を開始した。

【0245】

- - 打滴方式 - -

記録媒体を上記ステージの移動方向に定速移動させながら、上記プリンターヘッドからインク1を、インク液滴量3.5pL、吐出周波数24kHz、解像度1200dpi x 1200dpi、ステージ速度50mm/sの吐出条件にてライン方式で吐出し、ベタ画像を印画した。インク1としては、脱気フィルターを通して脱気し、30に温調したものをを用いた。

40

印画直後のベタ画像を60で3秒間乾燥させ、乾燥後のベタ画像に、UV（紫外線）を照射してベタ画像を硬化させた。

【0246】

上記UV（紫外線）の照射は、アイグラフィックス（株）製のメタルハライドランプ（最大照射波長：365nm）を用い、光源電力及び搬送速度を制御することにより、照度1.5W/cm<sup>2</sup>（積算照射量：0.75J/cm<sup>2</sup>）の条件で行った。

【0247】

（画像の耐擦性の評価）

記録媒体上に約6mm幅の100%ベタ画像を記録した直後、記録されたベタ画像（以下、「記録画像」ともいう）上に、記録していない記録媒体（記録に用いたものと同じ記

50

録媒体)を重ねて荷重 $150\text{kg/m}^2$ をかけて10往復擦る操作を行った。この操作の後、記録画像についた傷と、上記記録していない記録媒体へのインクの転写度合いを目視で観察し、下記の評価基準に従って、画像の耐擦性を評価した。

評価結果を下記表1に示す。

【0248】

- 画像の耐擦性の評価基準 -

A：記録していない記録媒体へのインクの転写は全くなかった。

B：記録画像に傷がほとんど認められないが、記録していない記録媒体へのインクの転写が僅かではあるが認められる。

C：記録画像の傷が僅かではあるが認められ、かつ、記録していない記録媒体へのインクの転写も見られる。

D：記録画像の傷が顕著であり、かつ、記録していない記録媒体へのインクの転写も顕著である。

【0249】

(インクの連続吐出性の評価)

吐出開始時に全ノズルから吐出していることを確認した後、45分間の連続吐出(インクを45分間連続して吐出する操作。以下同じ。)を行った。

この45分間の連続吐出終了時点での吐出ノズル数をカウントして、下記式から吐出率を算出した。

吐出率に基づき、下記評価基準に従ってインクの連続吐出性を評価した。

評価結果を下記表1に示す。

吐出率(%) = ( ( 45分間の連続吐出終了時点での吐出ノズル数 ) / ( 全ノズル数 ) ) × 100

【0250】

- インクの連続吐出性の評価基準 -

A：45分間の連続吐出終了時点で、インク吐出率が98%以上。

B：45分間の連続吐出終了時点で、インク吐出率が95%以上98%未満。

C：45分間の連続吐出終了時点で、インク吐出率が90%以上95%未満。

D：45分間の連続吐出終了時点で、インク吐出率が90%未満。

【0251】

(画像ムラの評価)

5段階の濃度のベタ画像をそれぞれ印画した後、目視にて画像ムラを評価した。

評価結果を下記表1に示す。

【0252】

- 画像ムラの評価基準 -

A：5段階全ての濃度のベタ画像上に全くムラが見られない

B：5段階のうち、濃度が低い1～4段階分のベタ画像上に僅かにムラが見られるが、実用上問題ない

C：5段階全ての濃度のベタ画像上にムラが見られる

D：5段階全ての濃度のベタ画像上に顕著なムラが見られる

【0253】

<インク2～20の調製及び評価>

自己分散性ポリマー粒子の種類及び重合開始剤の種類を、下記表1に示すように変更したこと以外はインク1の調製と同様にして、インク2～20をそれぞれ調整し、これらのインクについて、それぞれインク1と同様の評価を行った。

評価結果を下記表1に示す。

【0254】

下記表1において、ポリマー粒子については、構成成分Aの種類、質量比〔A/B/C〕、重量平均分子量(Mw)を示した。

なお、構成成分Aはモノマー名で示している。その略号は以下のとおりである。

10

20

30

40

50

BzMA ... ベンジルメタクリレート  
 PhOEA ... フェノキシエチルアクリレート  
 IBOMA ... イソボルニルメタクリレート  
 CyHMA ... シクロヘキシルメタクリレート

## 【0255】

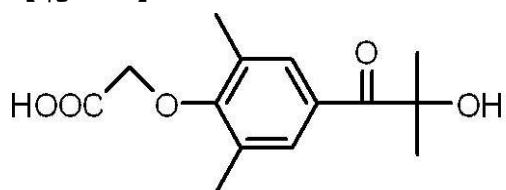
下記表1の重合開始剤について、詳細は以下の通りである。

- ・(X) - 1 : 前述の例示化合物(X) - 1 (一般式(X) で表される重合開始剤)
- ・(X) - 2 : 前述の例示化合物(X) - 2 (一般式(X) で表される重合開始剤)
- ・イルガキュア2959 : BASFジャパン社製の重合開始剤「イルガキュア2959」(化合物名: 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)
- ・Ex - 1 : 下記構造の重合開始剤 (特開2009 - 143972号公報に記載のS - 1)
- ・Ex - 2 : 下記構造の重合開始剤 (特開2009 - 143972号公報に記載のS - 27)

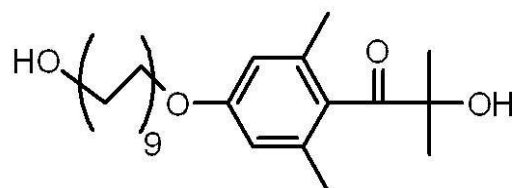
10

## 【0256】

## 【化11】



Ex - 1



Ex - 2

20

## 【0257】

【表 1】

インク No.	自己分散性ポリマー粒子				重合開始剤	低温保管後の析出物	耐擦性	連続吐出性	画像ムラ	備考
	Tg (°C)	構成成分 A	[A/B/C] の質量比	Mw						
1	90	BzMA	42/48/10	58000	(X)-1	A	B	A	B	本発明
2	76	BzMA	70/20/10	58000	(X)-1	A	C	A	C	比較例
3	100	BzMA	25/65/10	60000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
4	111	BzMA	5/85/10	63000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
5	73	PheOEA	52/38/10	57000	(X)-1	A	C	A	C	比較例
6	90	PheOEA	30/60/10	58000	(X)-1	A	A	A	B	本発明
7	102	PheOEA	15/75/10	60000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
8	117	IBOMA	5/85/10	57000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
9	127	IBOMA	20/70/10	58000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
10	141	IBOMA	42/48/10	61000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
11	110	CyHMA	20/70/10	57000	(X)-1	A	A	A	A	本発明
12	76	BzMA	70/20/10	58000	(X)-2	A	C	A	D	比較例
13	100	BzMA	25/65/10	60000	(X)-2	A	B	A	B	本発明
14	141	IBOMA	42/48/10	61000	(X)-2	A	B	A	B	本発明
15	100	BzMA	25/65/10	60000	Ex-1	D	C	D	B	比較例
16	100	BzMA	25/65/10	60000	Ex-2	B	D	D	B	比較例
17	無添加				(X)-1	A	D	A	D	比較例
18	無添加				イルガキュア 2959	C	D	C	D	比較例
19	76	BzMA	70/20/10	58000	イルガキュア 2959	D	D	C	D	比較例
20	100	BzMA	25/65/10	60000	イルガキュア 2959	D	D	D	D	比較例

## 【0258】

表 1 に示すように、一般式 (X) で表される重合開始剤及びガラス転移温度 90 以上のポリマー粒子を含有する本発明のインクでは、低温保管後の析出物の発生が抑制され、画像の耐擦性及びインクの連続吐出性に優れ、画像ムラが抑制されていた。

特に、インク 3 とインク 20 との対比より、一般式 (X) で表される重合開始剤を用いることで、低温保管後 (-5 の条件下で 14 日間の保管後。以下同じ。) の析出物の発生が顕著に抑制されることが確認された。

一方、重合開始剤としてイルガキュア 2959 を含有するインク 18 ~ 20 (比較例) では、低温保管後に析出物が発生した。中でも、ポリマー粒子を含有するインク 19 及び 20 では、析出物の発生が顕著であった。

また、ポリマー粒子を含有しないインク 17 及び 18 (比較例) では、画像の耐擦性が

10

20

30

40

50

顕著に低下し、画像ムラが顕著であった。

なお、ポリマー粒子を含有するインク 19 及び 20（比較例）でも、画像の耐擦性が低下し、画像ムラが顕著であった。この理由は、これらの評価において、-5℃で14日間保管したインクの上澄み液を用いて画像形成を行ったことが原因と考えられる。即ち、この保管によって重合開始剤が析出したことにより、画像形成に用いたインク（上澄み液）中の実質的な重合開始剤の含有量が少なくなり、これにより画像の硬化性が低下したことが原因と考えられる。

【0259】

〔実験例2〕

実験例2として、ポリマー粒子の含有量、重合開始剤の含有量、及び質量比〔ポリマー粒子/重合開始剤〕に関する実験を行った。

詳細には、実験例1のインク3において、ポリマー粒子の含有量、重合開始剤の含有量、及び質量比〔ポリマー粒子/重合開始剤〕を下記表2に示すように変更したこと以外は実験例1のインク3と同様の評価を行った。

評価結果を下記表2に示す。

【0260】

【表2】

インク No.	自己分散性ポリマー粒子の含有量 (質量%)	重合開始剤の含有量 (質量%)	質量比 [自己分散性ポリマー粒子 / 重合開始剤]	低温保管後の析出物	耐擦性	連続吐出性	画像ムラ	備考
3	3.0	2.0	1.5	A	A	A	A	本発明
21	0.1	3.0	0.03	A	C	A	D	比較例
22	0.3	3.0	0.1	A	B	A	B	本発明
23	1.0	3.0	0.3	A	A	A	A	本発明
24	2.0	3.0	0.7	A	A	B	A	本発明
25	3.0	3.0	1.0	A	A	B	A	本発明
26	5.0	3.0	1.7	A	A	B	A	本発明
27	5.0	1.0	5.0	A	A	B	A	本発明
28	10.0	1.0	10.0	A	B	C	B	本発明
29	12.0	1.0	12.0	B	C	D	B	比較例

【0261】

表2に示すように、質量比〔自己分散性ポリマー粒子/重合開始剤〕が0.1~10.0であるインク（本発明）では、低温保管後の析出物の発生が抑制され、画像の耐擦性及びインクの連続吐出性に優れ、画像ムラが抑制されていた。

一方、この質量比が0.1未満であると、画像の耐擦性が低下し、画像ムラが顕著であった（インク21：比較例）。

また、この質量比が10を超えると、インクの連続吐出性が低下した。更に、低温保管後に析出物が発生する傾向がみられた（インク29：比較例）。

【0262】

〔実験例3〕

実験例3として、重合性化合物の種類及び含有量に関する実験を行った。

詳細には、実験例1のインク3において、重合性化合物の種類及び含有量を下記表3に示すように変更したこと以外は実験例1のインク3と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 3 に示す。

【 0 2 6 3 】

下記表 3 の重合性化合物の種類について、詳細は以下の通りである。

・ ExRC - 1 : 一般式 ( 1 ) で表される化合物に該当しない 4 官能アクリルアミド化合物 ( 特開 2 0 1 3 - 1 8 8 4 6 号公報の段落 0 1 4 1 に記載された 4 官能アクリルアミド化合物 )

・ ExRC - 2 : 一般式 ( 1 ) で表される化合物に該当しないカチオン性オリゴマー ( 特開 2 0 0 0 - 1 8 6 2 4 2 号公報に記載のカチオン性オリゴマー 7 )

【 0 2 6 4 】

【 表 3 】

インク No.	重合性化合物		低温保管後の析出物	耐擦性	連続吐出性	画像ムラ	備考
	種類	添加量					
3	重合性化合物 a	15.0質量%	A	A	A	A	本発明
31	重合性化合物 b	15.0質量%	A	A	A	B	本発明
32	重合性化合物 c	15.0質量%	A	A	A	B	本発明
33	ヒドロキシエチルアクリルアミド	15.0質量%	A	B	B	B	本発明
34	ジメチルアクリルアミド	15.0質量%	A	B	C	C	本発明
35	ジアセトンアクリルアミド	15.0質量%	A	B	C	C	本発明
36	重合性化合物 a	12.0質量%	A	B	A	A	本発明
	ヒドロキシエチルアクリルアミド*	3.0質量%					
37	重合性化合物 a	12.0質量%	A	B	A	A	本発明
	ジアセトンアクリルアミド*	3.0質量%					
38	重合性化合物 a	7.5質量%	A	B	B	A	本発明
	ヒドロキシエチルアクリルアミド*	7.5質量%					
39	ExRC-1	15.0質量%	B	C	C	B	本発明
40	ExRC-2	15.0質量%	B	C	C	B	本発明

【 0 2 6 5 】

表 3 に示すように、重合性化合物として、一般式 ( 1 ) で表される ( メタ ) アクリルアミド化合物に該当する重合性化合物 a ~ c を用いたインクでは、画像の耐擦性に優れ画像ムラが抑制されるとともに、インクの連続吐出性に優れていた。

特に、全重合性化合物中に占める一般式 ( 1 ) で表される ( メタ ) アクリルアミド化合物の比率が 8 0 質量 % 以上である場合 ( インク 3、3 1、3 2、3 6、及び 3 7 ) に、インクの連続吐出性に特に優れることが確認された。

【 0 2 6 6 】

〔 実験例 4 〕

実験例 4 として、水溶性溶剤の種類に関する実験を行った。

詳細には、実験例 1 のインク 3 において、水溶性溶剤の種類を下記表 4 に示すように変更したこと以外は実験例 1 のインク 3 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 4 に示す。

【 0 2 6 7 】

下記表 4 中の水溶性溶剤の種類について、詳細は以下の通りである。

S - 1 : 3 - n - ブトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド (一般式 ( A ) で表される化合物の例示化合物 A - 2 )

S - 2 : 3 - n - プロポキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド (一般式 ( A ) で表される化合物の例示化合物 A - 17 )

S - 3 : 3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド (一般式 ( A ) で表される化合物の例示化合物 A - 1 )

S - 5 : 1 - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン (一般式 ( B ) で表される化合物の具体例)

S - 6 : 1 - エチル - 2 - ピロリドン (一般式 ( B ) で表される化合物の具体例)

S - 7 : 1 - シクロヘキシル - 2 - ピロリドン (一般式 ( B ) で表される化合物の具体例)

S - 8 : サンニックス GP 250 (三洋化成工業 (株) 製)

S - 9 : ジプロピレングリコール

【 0 2 6 8 】

【表 4】

インク No.	溶剤	低温保管後の析出物	耐擦性	連続吐出性	画像ムラ	備考
3	2-ピロリドン	A	A	A	A	本発明
41	S-1	A	A	B	A	本発明
42	S-2	A	B	B	A	本発明
43	S-3	A	B	B	A	本発明
44	S-5	A	B	A	A	本発明
45	S-6	A	B	A	A	本発明
46	S-7	A	B	A	A	本発明
47	S-8	B	B	B	B	本発明
48	S-9	B	B	B	B	本発明

【 0 2 6 9 】

表 4 に示すように、水溶性溶剤として、一般式 ( A ) で表される化合物又は一般式 ( B ) で表される化合物を含有するインク (インク 3、インク 41 ~ 46) は、低温保存後の析出物の発生が顕著に抑制されていた。

更に、一般式 ( B ) で表される化合物を含むインク (インク 3、インク 44 ~ 46) は、インクの連続吐出性に顕著に優れていた。

【 0 2 7 0 】

〔実験例 5〕

10

20

30

40

50

実験例 5 として、重合開始剤の種類及び含有量に関する実験を行った。

詳細には、実験例 1 のインク 1 において、重合開始剤の種類及び含有量を下記表 5 に示すように変更したこと以外は実験例 1 のインク 1 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 5 に示す。

下記表 5 において、ダロキュア 1173 は、BASF ジャパン社製の重合開始剤（化合物名：2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン）である。

【0271】

【表 5】

インク No.	重合開始剤		質量比 [イルガキュア2959 / (I)-1]	低温保管後の析出物	耐擦性	連続吐出性	画像ムラ	備考
	種類	含有量 (質量%)						
1	(X)-1	2.0	0.0	A	B	A	B	本発明
51	(X)-1	1.8	0.1	A	B	A	B	本発明
	イルガキュア2959	0.2						
52	(X)-1	1.5	0.3	A	A	A	A	本発明
	イルガキュア2959	0.5						
53	(X)-1	1.0	1.0	A	A	A	A	本発明
	イルガキュア2959	1.0						
54	(X)-1	0.5	3.0	A	A	A	A	本発明
	イルガキュア2959	1.5						
55	(X)-1	0.2	9.0	B	B	B	B	本発明
	イルガキュア2959	1.8						
56	(X)-1	0.5	2.0	A	A	A	A	本発明
	イルガキュア2959	1.0						
	ダロキュア1173	0.5						
57	イルガキュア2959	2.0	—	D	D	D	D	比較例

【0272】

表 5 に示すように、質量比 [イルガキュア 2959 / (I) - 1] が 0.1 ~ 10.0 であるインク 51 ~ 56 (中でも、質量比 [イルガキュア 2959 / (I) - 1] が 0.3 ~ 3.0 であるインク 52 ~ 54) では、質量比 [イルガキュア 2959 / (I) - 1] が 0.0 であるインク 1 と比較して、耐擦性向上、連続吐出性向上、及び画像ムラ抑制に関し、同等の効果、又は、同等以上の効果を示すことが確認された。

【0273】

〔実験例 6〕

実験例 6 として、下記のマゼンタインク、シアンインク、イエローインクをそれぞれ調製し、これらのインクを用いて実験例 1 と同様の実験を行った。

ここで、マゼンタインクは、顔料分散液として顔料分散液 M のみを用いたこと以外はインク 1 と同様にして調製した。

また、シアンインクは、顔料分散液として顔料分散液 C のみを用いたこと以外はインク 1 と同様にして調製した。

また、イエローインクは、顔料分散液として顔料分散液 Y のみを用いたこと以外はインク 1 と同様にして調製した。

その結果、いずれのインクにおいても、低温保管後の析出物の発生抑制、耐擦性向上、

10

20

30

40

50

連続吐出性向上、及び画像ムラ抑制に関し、実験例 1 におけるインク 1 と同等の効果が得られた。

【符号の説明】

【 0 2 7 4 】

1 2 . . . 処理液付与部

1 2 S . . . 処理液吐出用ヘッド

1 3 . . . 処理液乾燥ゾーン

1 4 . . . インク吐出部

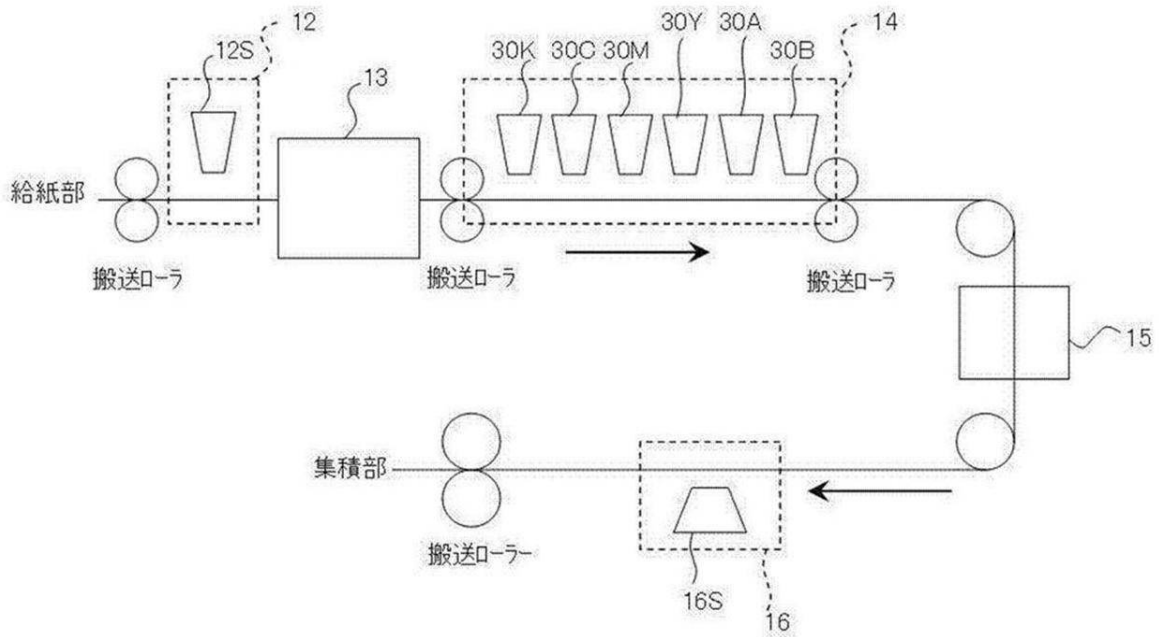
1 5 . . . インク乾燥ゾーン

1 6 . . . 紫外線照射部

1 6 S . . . 紫外線照射ランプ

3 0 K、3 0 C、3 0 M、3 0 Y . . . インク吐出用ヘッド

【 図 1 】



---

フロントページの続き

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2004-189930(JP,A)  
特開2011-046872(JP,A)  
特開2013-018846(JP,A)  
特開2012-067159(JP,A)  
特開2000-186242(JP,A)  
特開2004-204240(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00~11/54  
B41J 2/01~2/21  
B41M 5/00