

(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2015-155502

(P2015-155502A)

(43) 公開日 平成27年8月27日(2015.8.27)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C09D	11/30	(2014.01)	C09D	11/30			2C056
B41J	2/01	(2006.01)	B41J	2/01	501		2H186
B41M	5/00	(2006.01)	B41M	5/00		A	4J039
			B41M	5/00		E	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2014-30611 (P2014-30611)
 (22) 出願日 平成26年2月20日 (2014.2.20)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100161469
 弁理士 赤羽 修一
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 下野 勝弘
 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

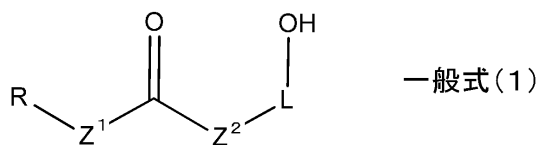
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクセット及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】記録媒体上への画像形成に用いた際に、記録媒体のカールが生じにくく、且つ、スタッカーブロッキングも生じにくいインク組成物及びこのインク組成物を含むインクセット、並びに上記インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】(a)一般式(1)で表される分子量130~300の化合物、(b)着色剤、(c)SP値が17~24のポリマー、(d)水を含むインク組成物であって、成分(a)のlogP値と成分(c)のSP値が特定の関係を有するインク組成物、インクセット、並びに上記インク組成物を用いたインクジェット記録方法。



(RはC₁₋₁₀のアルキル基; Z¹は単結合、-NR¹-又は-O-; Z²は-NR¹-又は-O-; Z¹及びZ²の少なくとも1つは-NR¹-である; R¹はH又はC₁₋₁₀のアルキル基; LはC₁₋₁₀のアルキレン基又は-C₂H₄-O-C₂H₄-)

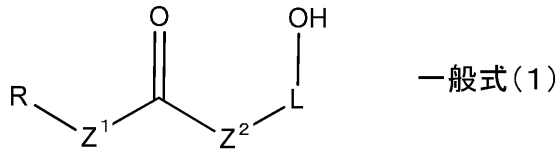
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 下記一般式(1)で表される、分子量が130以上300以下の化合物：

【化 1】



10

一般式(1)中、Rは炭素数1~10のアルキル基を示す。Z¹は単結合、-NR¹-又は-O-を示す。Z²は-NR¹-又は-O-を示す。但しZ¹及びZ²の少なくとも1つは-NR¹-である。R¹は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を示す。Lは炭素数1~10のアルキレン基又は-C₂H₄-O-C₂H₄-を示す；

(b) 着色剤；

(c) SP値が17以上24以下のポリマー；

(d) 水

を含有するインク組成物であって、成分(a)のlogP値と成分(c)のSP値が下記数式Iを満たすインク組成物。

20

【数式 I】

$$-1.7 \text{ [成分(a)のlogP値]} - 0.0456 \times \text{[成分(c)のSP値]} + 0.6319$$

【請求項 2】

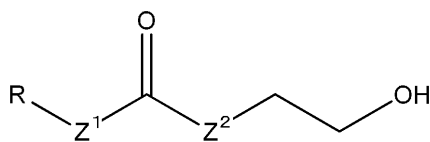
前記一般式(1)のRが炭素数1~6のアルキル基である、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項 3】

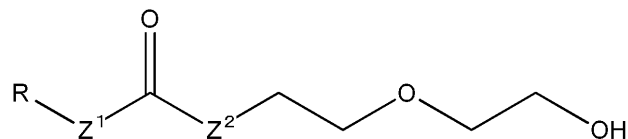
前記成分(a)が下記一般式(2)又は(3)で表される化合物である、請求項1又は2に記載のインク組成物：

【化 2】

30



一般式(2)



一般式(3)

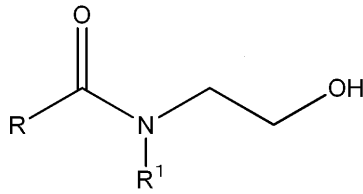
一般式(2)及び(3)中、R、Z¹及びZ²は、それぞれ前記一般式(1)におけるR、Z¹及びZ²と同義である。

40

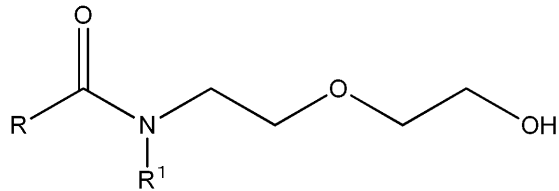
【請求項 4】

前記成分(a)が下記一般式(4)~(9)のいずれかで表される化合物である、請求項1~3のいずれか1項に記載のインク組成物：

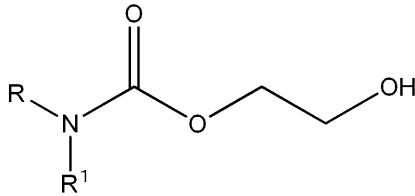
【化 3】



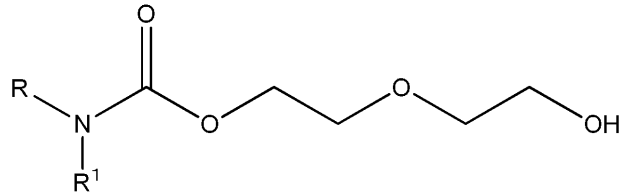
一般式(4)



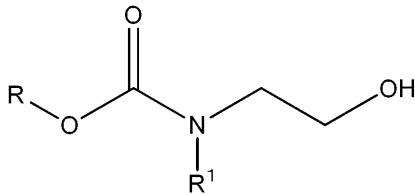
一般式(5)



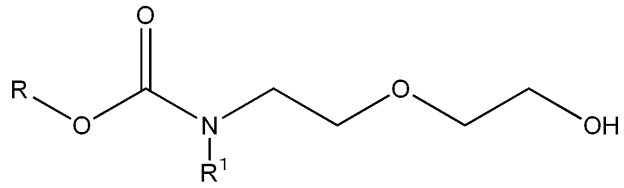
一般式(6)



一般式(7)



一般式(8)



一般式(9)

10

20

一般式(4)～(9)中、R及びR¹は、それぞれ前記一般式(1)におけるR及びR¹と同義である。

【請求項5】

前記成分(a)の含有量が1～30質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載のインク組成物。

30

【請求項6】

前記インク組成物がインクジェット記録用のインクである、請求項1～5のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項7】

前記成分(c)がポリマー微粒子である、請求項1～6のいずれか1項に記載のインク組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のインク組成物と、酸性化合物を含有する酸処理剤とを含むインクセット。

【請求項9】

前記酸性化合物が、分子量50以上200以下で、かつ水中におけるpKaが1以上5以下の酸である、請求項8に記載のインクセット。

40

【請求項10】

請求項1～7のいずれか1項に記載のインク組成物を記録媒体上に吐出することを含む、インクジェット記録方法。

【請求項11】

前記記録媒体が紙媒体である、請求項10に記載のインクジェット記録方法。

【請求項12】

前記紙媒体がコート紙である、請求項11に記載のインクジェット記録方法。

【請求項13】

50

前記インクジェット記録方法が、
記録媒体上に、酸性化合物を含有する酸処理剤を付与する酸処理工程と、
酸処理工程後の該記録媒体上に請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を吐出して画像を形成するインク付与工程とを含む、請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物、インクセット及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などの記録方法がある。

インクジェット記録方法は、印刷版を必要とせず、画像形成部のみにインクを吐出して記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。更に、インクジェット方式は印刷装置も比較的安価で、小型化も可能であり、騒音も少ない。このように、インクジェット方式は他の画像記録方式に比べて種々の利点を兼ね備えている。

インクジェット記録方法は、これまでは主にオフィスプリンタやホームプリンタの分野で用いられてきたが、近年、商業印刷分野においてもインクジェット記録方法が適用されるようになってきた。商業用印刷分野においては、インクジェット記録にこれまで以上の迅速性(高速)が求められる。

しかし、インクジェット記録のスピードを上げるために記録後の乾燥、定着等の処理時間を短縮すると、インク中の水や有機溶剤の記録媒体中への浸透あるいは乾燥が記録スピードに追いつかず記録画像が未だ軟らかい状態で、その画像上にさらに次の記録媒体が重ねられてしまう。商業用印刷では、一度に数百ないし数千枚もの記録媒体に画像を形成し、画像形成後の記録媒体が積み重ねられていくため、記録媒体上に形成した画像がその上に積み重ねられた記録媒体の裏面に転写されてしまったり、記録媒体同士がくっ付きあってしまったりする現象(以下、これらの現象を「スタッカーブロッキング」という。)が生じやすい。

このスタッカーブロッキングを防止する方法が検討されてきている。例えば、特許文献 1 には、水溶性有機溶剤の含有量が 20 質量%以下で、ガラス転移温度が 60 以上の樹脂粒子を含み、Y M C K の四色のインクに加え、R G B の少なくとも 1 色のインクを含むインクセットを用いることでスタッカーブロッキングを防止できることが記載されている。

【0003】

また、インクジェット記録では、インク中の水が記録媒体である紙のセルロースの水素結合を切断し、乾燥後に記録媒体がカールする現象が生じる。このカール現象は、インク中に特定の化合物を添加することで回避できることが知られている。例えば特許文献 2 には、インク中に配合するカール防止剤として、1, 3 - ジメチルウレア、イミダゾリジノン、ブチルウレアが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011 - 79901 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 176538 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、カールを抑制するために、インク中に特許文献 2 に記載のカール防止剤を含有

10

20

30

40

50

させると、この化合物が画像中に残留して可塑剤として作用し、スタッカーブロッキングが生じやすくなってしまふ。

本発明は、記録媒体上への画像形成に用いた際に、画像形成後の記録媒体のカールが生じにくく、しかも、スタッカーブロッキングも生じにくいインク組成物及びこのインク組成物を含むインクセットを提供することを課題とする。また、本発明は、上記インク組成物を記録媒体上に吐出することを含む、インクジェット記録方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の上記課題は下記的手段により解決された。

10

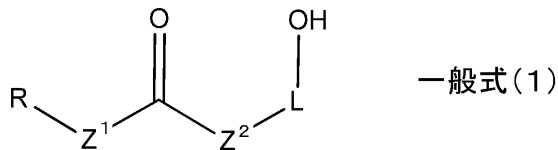
【0007】

〔1〕

(a) 下記一般式(1)で表される、分子量が130以上300以下の化合物：

【0008】

【化1】



20

【0009】

一般式(1)中、Rは炭素数1～10のアルキル基を示す。Z¹は単結合、-NR¹-又は-O-を示す。Z²は-NR¹-又は-O-を示す。但しZ¹及びZ²の少なくとも1つは-NR¹-である。R¹は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。Lは炭素数1～10のアルキレン基又は-C₂H₄-O-C₂H₄-を示す；

(b) 着色剤；

(c) SP値が17以上24以下のポリマー；

(d) 水

30

を含有するインク組成物であって、成分(a)のlogP値と成分(c)のSP値が下記数式Iを満たすインク組成物。

[数式I]

$$-1.7 \quad [\text{成分(a)のlogP値}] - 0.0456 \times [\text{成分(c)のSP値}] + 0.6319$$

〔2〕

上記一般式(1)のRが炭素数1～6のアルキル基である、〔1〕に記載のインク組成物。

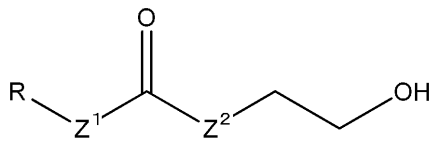
〔3〕

上記成分(a)が下記一般式(2)又は(3)で表される化合物である、〔1〕又は〔2〕に記載のインク組成物：

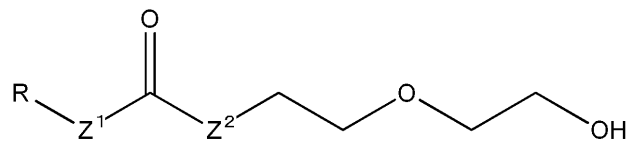
40

【0010】

【化2】



一般式(2)



一般式(3)

【0011】

10

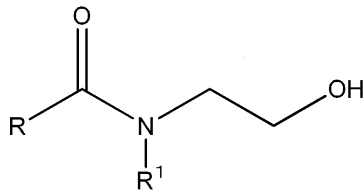
一般式(2)及び(3)中、R、Z¹及びZ²は、それぞれ上記一般式(1)におけるR、Z¹及びZ²と同義である。

〔4〕

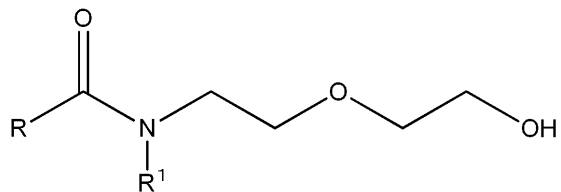
上記成分(a)が下記一般式(4)~(9)のいずれかで表される化合物である、〔1〕~〔3〕のいずれかに記載のインク組成物：

【0012】

【化3】

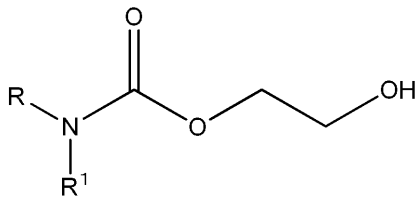


一般式(4)

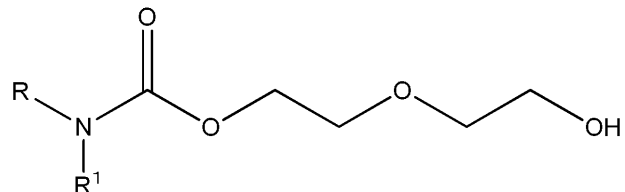


一般式(5)

20

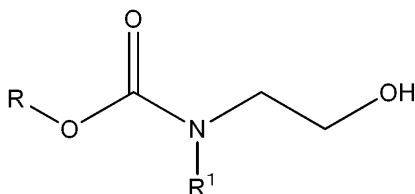


一般式(6)

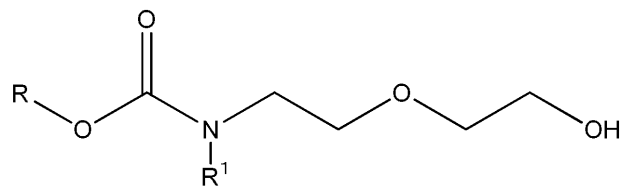


一般式(7)

30



一般式(8)



一般式(9)

40

【0013】

一般式(4)~(9)中、R及びR¹は、それぞれ上記一般式(1)におけるR及びR¹と同義である。

〔5〕

上記成分(a)の含有量が1~30質量%である、〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のインク組成物。

〔6〕

上記インク組成物がインクジェット記録用のインクである、〔1〕~〔5〕のいずれかに記載のインク組成物。

50

[7]

上記成分 (c) がポリマー微粒子である、[1] ~ [6] のいずれかに記載のインク組成物。

[8]

[1] ~ [7] のいずれかに記載のインク組成物と、酸性化合物を含有する酸処理剤とを含むインクセット。

[9]

上記酸性化合物が、分子量 50 以上 200 以下で、かつ水中における p K a が 1 以上 5 以下の酸である、[8] に記載のインクセット。

[10]

[1] ~ [7] のいずれかに記載のインク組成物を記録媒体上に吐出することを含む、インクジェット記録方法。

10

[11]

上記記録媒体が紙媒体である、[10] に記載のインクジェット記録方法。

[12]

上記紙媒体がコート紙である、[11] に記載のインクジェット記録方法。

[13]

上記インクジェット記録方法が、

記録媒体上に、酸性化合物を含有する酸処理剤を付与する酸処理工程と、

酸処理工程後の記録媒体上に [1] ~ [7] のいずれかに記載のインク組成物を吐出して画像を形成するインク付与工程とを含む、[10] ~ [12] のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

20

【 0014 】

本明細書において、特に断りがない限り、特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等 (以下、置換基等という) が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時にしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

本明細書において、各置換基の例として説明される各基の「基」は無置換の形態及び置換基を有する形態のいずれも包含する意味に用いる。例えば、「アルキル基」は置換基を有してもよいアルキル基を意味する。

30

本明細書において、「化合物」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは化合物を特定の名称ないし化学式で示すときには、特に断りがない限り、化合物そのものに加え、その塩、錯体、そのイオンを含む意味に用いる。

【 発明の効果 】

【 0015 】

本発明のインク組成物は、記録媒体上に吐出して画像形成を行っても、記録媒体がカールしにくく、且つ、スタッカーブロッキングも効果的に防ぐことができる。

本発明のインクジェット記録方法によれば、画像形成後に記録媒体がカールしにくく、且つ、スタッカーブロッキングも効果的に抑制される。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0016 】

本発明について以下に詳細に説明する。

【 0017 】

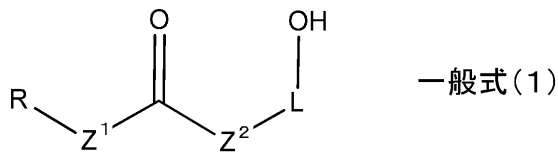
[インク組成物]

< 成分 (a) >

本発明のインク組成物は、成分 (a) として、下記一般式 (1) で表される特定分子量の化合物であって、後述する特定の log P 値を有する化合物を含有する。

【 0018 】

【化4】



【0019】

一般式(1)において、Rは炭素数1～10のアルキル基を示す。Rは好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基である。Rの好ましい例としては、t-ブチル、s-ブチル、n-ブチル、n-プロピル、イソプロピル、エチル又はメチルが挙げられ、エチル又はメチルであることがより好ましい。

10

【0020】

一般式(1)中、Z¹は単結合、-NR¹-又は-O-を示す。また、Z²は-NR¹-又は-O-を示す。但し、Z¹及びZ²の少なくとも1つは-NR¹-である。R¹は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。R¹は、好ましくは水素原子、又は炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子、メチル又はエチルであり、さらに好ましくは水素原子である。Z¹とZ²が共に-NR¹-の場合、2つのR¹は同一でも異なってもよい。

20

【0021】

一般式(1)中、Lは炭素数1～10のアルキレン基又は-C₂H₄-O-C₂H₄-を示す。

Lがアルキレン基である場合、その炭素数は1～8であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、1～4であることがさらに好ましく、-C₂H₄-であることがさらに好ましい。

成分(a)の化合物はその分子中に水酸基を1つだけ有している。

【0022】

成分(a)の化合物は、log P値(オクタール-水分配係数)が-1.7以上である。また、後述するように、成分(a)のlog P値と成分(c)のSP値との間には特定の関係がある。

30

本発明においてlog P値は、Ghose, Pritchett, Crippenらのatom fragment法により求められる。このatom fragment法によるlog P値の算出方法は、J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1987, 27, p.21-35に記載されている。

成分(a)の化合物は、水と共に記録媒体に浸透して水をブロックし、セルロースの水素結合が切断されるのを防ぐことでカール抑制効果を発現すると考えられる。そのメカニズムは定かではないが、末端の水酸基がセルロースに配位する一方で、疎水基であるRが水をブロックしているためと推定される。

40

成分(a)のlog P値が-1.7より小さい場合や成分(a)が水酸基を2以上有する場合には、成分(a)自体が記録媒体である紙を構成するセルロースの水素結合を分断するおそれがあり、画像形成後に記録媒体のカールが生じやすくなる。

【0023】

成分(a)の化合物は、その分子量が130～300の範囲内にある。分子量が130未満であると、成分(a)が記録媒体に浸透する前に揮発しやすく、カール抑制効果を発揮しづらい。また、分子量が300を超える場合、成分(a)が記録媒体に浸透しにくく、記録媒体にカールが生じやすくなり、スタッカーブロッキングも発生しやすくなる。

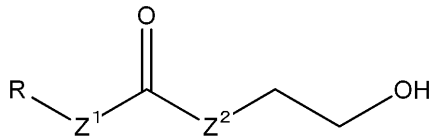
【0024】

成分(a)は、より好ましくは下記一般式(2)又は(3)で表される化合物である。

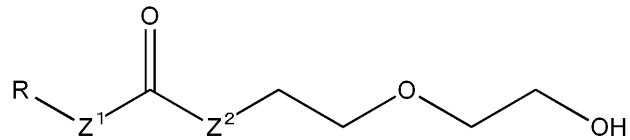
50

【0025】

【化5】



一般式(2)



一般式(3)

10

【0026】

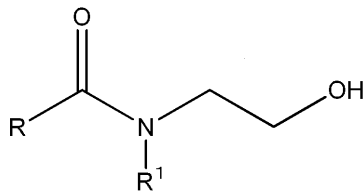
一般式(2)及び(3)中、R、Z¹及びZ²は、それぞれ上記一般式(1)におけるR、Z¹及びZ²と同義であり、好ましい形態も同じである。

【0027】

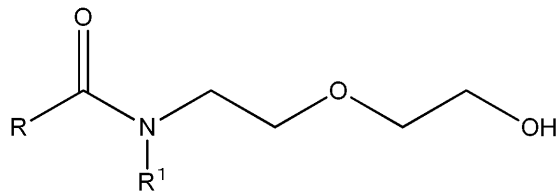
成分(a)は、さらに好ましくは下記一般式(4)~(9)のいずれかで表される化合物である。

【0028】

【化6】

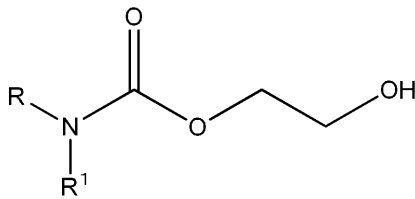


一般式(4)

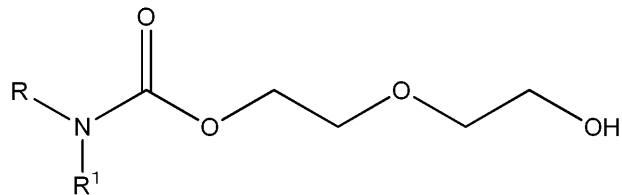


一般式(5)

20

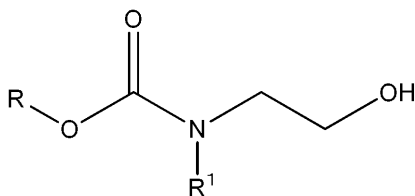


一般式(6)

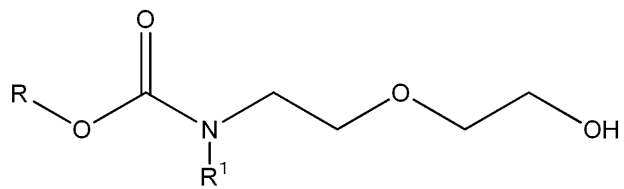


一般式(7)

30



一般式(8)



一般式(9)

40

【0029】

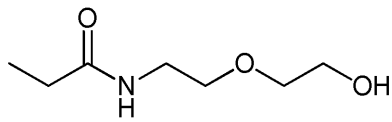
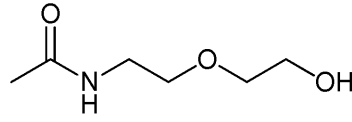
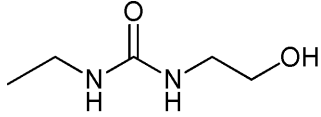
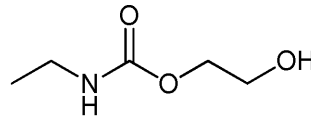
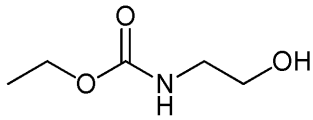
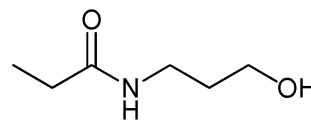
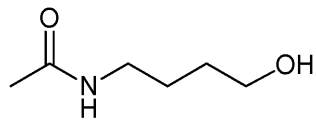
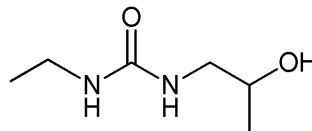
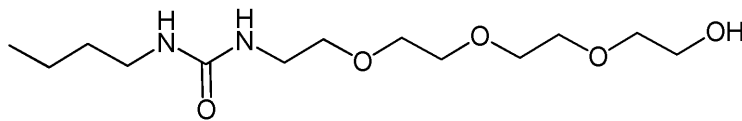
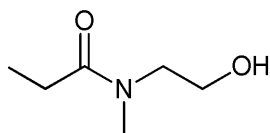
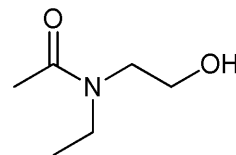
一般式(4)~(9)中、R及びR¹は、それぞれ上記一般式(1)におけるR及びR¹と同義であり、好ましい形態も同じである。

【0030】

成分(a)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。下記中「Mw」は分子量を示す。

【0031】

【化7】

(I) LogP=-0.74,
Mw=161.20(II) LogP=-1.39
Mw=147.17(III) LogP=-0.99
Mw=132.16(IV) LogP=-0.31
Mw=133.15(V) LogP=-0.31
Mw=133.15(VI) LogP=-0.48
Mw=131.17(VII) LogP=-0.68
Mw=145.20(VIII) LogP=-0.67
Mw=146.19(IX) LogP=-0.56
Mw=292.37(X) LogP=-0.35
Mw=131.17(XI) LogP=-0.66
Mw=131.17

10

20

30

40

【0032】

本発明のインク組成物中、成分(a)の含有量は、1～35質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましい。

【0033】

50

<成分 (b) >

本発明のインク組成物は、着色剤 (成分 (b)) を含有する。

本発明のインク組成物 (以下、単に「インク」ということがある) は、単色画像の形成のみならず、多色画像 (例えばフルカラー画像) の形成にも用いることができ、所望の1色または2色以上を選択して画像形成することができる。フルカラー画像を形成する場合、インク組成物を、例えば、マゼンタ色調インク、シアン色調インクおよびイエロー色調インクとして用いることができる。また、更にブラック色調インクとして用いてもよい。

【0034】

また本発明のインク組成物は、イエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C)、黒 (K) の色調以外のレッド (R)、グリーン (G)、ブルー (B)、白色 (W) の色調のインク組成物や、いわゆる印刷分野における特色のインク組成物等として用いることができる。

上記の各色調のインク組成物は、着色剤の色相を所望により変更することにより調製できる。

【0035】

本発明のインク組成物は、着色剤として、公知の染料、顔料等を特に制限なく用いることができる。形成した画像の着色性の観点からは、水に殆ど不溶であるかまたは難溶である着色剤が好ましい。具体的には、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る。さらに耐光性を考慮すると、顔料であることがより好ましい。

【0036】

本発明のインク組成物に用いられる顔料の種類に特に制限はなく、通常の有機もしくは無機顔料を用いることができる。

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。多環式顔料としては、例えば、フタロシアン顔料、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。

【0037】

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好ましい。なお、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。

【0038】

本発明に用いることができる顔料の具体例は、特開2007-100071号公報の段落番号0142~0145に記載の顔料などが挙げられる。

【0039】

また、本発明において着色成分として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着色剤として用いることができる。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。また、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、有機材料およびこれらの複合したものを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。

染料を保持した担体 (着色剤) はそのまま、あるいは必要に応じて分散剤を併用して用

10

20

30

40

50

いることができる。分散剤としては後述する分散剤を好適に用いることができる。

【0040】

上記の着色剤は、1種単独でも、複数種を選択して組み合わせて使用してもよい。

インク組成物中の着色剤の含有量は、色濃度、粒状性、インク安定性、吐出信頼性の観点から、インク組成物の全質量に対して、1～35質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましい。

【0041】

- 分散剤 -

本発明のインク組成物が水系であり、着色剤が顔料である場合、顔料は、分散剤によって水系溶媒に分散された着色粒子（以下、単に「着色粒子」という）を構成していることが好ましい。

10

分散剤としては、ポリマー分散剤でも低分子の界面活性剤型分散剤でもよい。また、ポリマー分散剤としては水溶性ポリマー分散剤でも水不溶性ポリマー分散剤の何れでもよい。

【0042】

上記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。

【0043】

上記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、クインス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。

20

【0044】

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。

30

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、 β -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。

40

【0045】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸のホモポリマーや、アクリル酸、メタクリル酸と他の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親水性高分子化合物が好ましい。

【0046】

水不溶性ポリマー分散剤は、水不溶性のポリマーであって、顔料を分散可能であれば特に制限はなく、従来公知の水不溶性ポリマー分散剤を用いることができる。水不溶性ポリマー分散剤は、例えば、疎水性の構造単位と親水性の構造単位の両方を含んで構成することができる。

【0047】

ここで、疎水性の構造単位を構成するモノマー成分としては、スチレン系モノマー成分

50

、アルキル（メタ）アクリレート成分、芳香族基含有（メタ）アクリレート成分等を挙げることができる。

また、親水性の構造単位を構成するモノマー成分としては、親水性基を含むモノマー成分であれば特に制限はない。この親水性基としては、ノニオン性基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を挙げることができる。なお、ノニオン性基は、水酸基、（窒素原子が無置換の）アミド基、アルキレンオキシド重合体（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等）に由来する基、糖アルコールに由来する基等が挙げられる。

上記親水性構造単位は、分散安定性の観点から、少なくともカルボキシル基を含むことが好ましく、ノニオン性基とカルボキシル基を共に含む形態であることもまた好ましい。

【0048】

水不溶性ポリマー分散剤として、具体的には、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、スチレン-マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0049】

水不溶性ポリマー分散剤は、顔料の分散安定性の観点から、カルボキシ基を含むビニルポリマーであることが好ましい。さらに、疎水性の構造単位として少なくとも芳香族基含有モノマーに由来する構造単位を有し、親水性の構造単位としてカルボキシル基を含む構造単位を有するビニルポリマーであることがより好ましい。

【0050】

また、水不溶性ポリマー分散剤の重量平均分子量は、顔料の分散安定性の観点から、3,000~200,000が好ましく、より好ましくは5,000~100,000、さらに好ましくは5,000~80,000、特に好ましくは10,000~60,000である。

本明細書において、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-8220GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして、TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000（東ソー社製、4.6mmID×15cm）が用いられる。GPCの詳細な条件は、特開2010-155359号公報の段落番号〔0076〕に記載されたとおりである。

【0051】

着色粒子における分散剤の含有量は、顔料の分散性、インク着色性、分散安定性の観点から、顔料100質量%に対し、分散剤が10~90質量%であることが好ましく、20~70質量%がより好ましく、30~50質量%が特に好ましい。

着色粒子中の分散剤の含有量が、上記範囲内にあることにより、顔料が適量の分散剤で被覆され、粒径が小さく経時安定に優れた着色粒子を得やすい傾向となり好ましい。

【0052】

着色粒子は、例えば、顔料、分散剤、必要に応じて溶媒（好ましくは有機溶剤）等を含む混合物を、分散機により分散することで着色粒子分散物として得ることができる。

【0053】

着色粒子分散物は、例えば、上記顔料と上記ポリマー分散剤とこの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、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。これにより、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。

【0054】

有機溶剤は、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において水に対する溶解度が10~50質量%以下であるものが好ましい。

10

20

30

40

50

有機溶剤の好ましい例としては、水溶性有機溶剤が挙げられる。なかでもイソプロパノール、アセトンおよ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。

【0055】

上記塩基性物質は、ポリマー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。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剤粒子の分散物の液性が、例えばpHが4.5～10であるものが好ましい。上記ポリマーの望まれる中和度により、pHを決めることもできる。

【0056】

着色剤分散物の製造工程での有機溶剤の除去は、特に方法が限定されるものではなく、減圧蒸留等の公知の方法により除去できる。

【0057】

本発明のインク組成物において、上記着色剤粒子は、1種単独または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0058】

本発明において着色剤（または着色剤粒子）の体積平均粒径は、10～200nmが好ましく、10～150nmがより好ましく、10～100nmがさらに好ましい。体積平均粒径が200nm以下であることで色再現性が良好になり、インクジェット方式の場合には打滴特性が良好になる。また、体積平均粒径が10nm以上であることで、耐光性が良好になる。

また、着色剤（または着色剤粒子）の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布また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着色剤を、2種以上混合して使用してもよい。

なお、着色剤（または着色剤粒子）の体積平均粒径は、後述するポリマー微粒子の体積平均粒径の測定と同様の方法で測定することができる。

【0059】

<成分(c)>

本発明のインク組成物は、成分(c)としてSP値が17以上24以下のポリマーを含む。成分(c)のポリマーの形態に特に制限はないが、SP値が17以上24以下のポリマーで形成されたポリマー微粒子（以下、単に「成分(c)のポリマー微粒子」又は「ポリマー微粒子」ともいう。）の形態であることが好ましい。

成分(c)のポリマーのSP値が24を超えると記録媒体上に形成した画像の膜質が悪化しスタッカブロッキングが生じやすくなる。また、このSP値が17未満であると、分散安定性が低下しすぎて好ましくない。成分(c)のポリマーのSP値は、後述するように、成分(a)の化合物のlogP値と特定の関係を有する。

本発明において、SP値の算出には沖津法を採用する。沖津法は、例えば、日本接着学会誌、1993年、Vol.29、No.6、p249～259に詳述されている。SP値は、成分(c)のポリマー中のモノマー成分のwt%に基づいて算出する。

また、成分(c)のポリマーが酸性基を有し、この酸性基を中和して成分(c)のポリマーをインク組成物中に分散させている場合には、中和前のポリマーのSP値を用いる。

成分(c)のポリマーは、上記着色剤粒子を構成するポリマー分散剤とは別に存在し、インク組成物の記録媒体への定着性や形成画像の耐擦過性を向上させる効果も有する。

以下、成分(c)のポリマーがポリマー微粒子である形態について詳細に説明する。

【0060】

ポリマー微粒子としては、例えば、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂から選ばれる樹脂で形成された粒子であることが好ましく、これらの粒子をさらに変性させた粒子であってもよい。ポリマー微粒子としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニル樹脂（例：塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、又はポリビニルブチラール等）、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂（例：フタル

10

20

30

40

50

酸樹脂等)、又はアミノ材料(例:メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等)から形成された微粒子を挙げることができる。また、ポリマー微粒子は、上記樹脂を構成するポリマー中の構造単位(本明細書において「構造単位」とは、一のモノマー成分を意味する。)を2種以上含む共重合体であってもよい。また、ポリマー微粒子は2種以上の樹脂のブレンドから構成されていてもよい。さらに、2種以上の樹脂が、例えば、コア/シェル構造を形成した形態の複合樹脂粒子であってもよい。

【0061】

なかでもポリマー微粒子は、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、及びポリオレフィン樹脂から選ばれる1種又は2種以上の樹脂から形成されたものが好ましく、膜質や安定性の観点から、アクリル樹脂及び/又はウレタン樹脂から形成されたものであることが好ましい。

10

【0062】

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おいて、ポリマー微粒子は、処理液又はこれを乾燥させた領域と接触した際に、凝集し、インクを増粘する。これにより、インク組成物が記録媒体上により安定的に固定化される。その結果、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより抑制される。さらに、インク組成物の記録媒体への密着性がより向上する。

【0063】

本発明のインク組成物では、画像の耐擦性向上及び面荒れ抑制の観点から、ポリマー微粒子のガラス転移温度(T_g)が40以上であることが好ましい。また、インクジェットの吐出性の観点から、ポリマー微粒子のガラス転移温度の上限は、250であることが好ましい。

20

ポリマー微粒子のガラス転移温度は、好ましくは50以上230以下の範囲である。

【0064】

ポリマー微粒子のガラス転移温度は、従来公知の方法によって適宜に制御することができる。例えば、ポリマー微粒子を構成するポリマーの合成に用いるモノマーの種類やその構成比率、ポリマー微粒子を構成するポリマーの分子量等を適宜に調整することで、ポリマー微粒子のガラス転移温度を所望の範囲に制御することができる。

30

【0065】

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

測定 T_g は、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製の示差走査熱量計(DSC)EXSTAR6220を用いて、昇温速度10/分で測定ときに、ポリマー微粒子のガラス転移に伴いベースラインが変化しはじめる温度と、再びベースラインに戻る温度との平均として測定される。

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 は下記の式により計算されるものである。

40

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

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。なお、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))の値を採用する。

【0066】

50

ポリマー微粒子は、転相乳化法により得られたポリマー微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。

【0067】

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、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。

【0068】

自己分散性ポリマー粒子として、例えば特開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、成分(c)の規定を満たすものを、本発明における成分(c)として用いることができる。

【0069】

続いて、ポリマー微粒子を構成するのに好適なアクリル樹脂について詳述する。なお、「アクリル樹脂」とは、アクリレート、メタクリレート、又はこれらの誘導体をモノマーとして重合させた重合体を含む樹脂であり、共重合成分として更にスチレン、(メタ)アクリルアミド、又はこれらの誘導体等の炭素-炭素二重結合を有するモノマー成分を含んでいてもよい。

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂は、芳香族基を有する構造単位及び脂環式炭化水素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。これにより、形成された画像の強度が増し、耐傷性や耐ブロッキング性が向上する。

【0070】

(芳香族基を有する構造単位)

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。

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又は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。

【0071】

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。芳香族基含有モノマーは、1種単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

芳香族基含有モノマーとしては、例えば、芳香族基を含有する(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、芳香族基を含有する(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1種がより好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

なお、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの双方を含む意

10

20

30

40

50

味に用いる。

【0072】

(脂環式炭化水素基を有する構造単位)

脂環式炭化水素基を有する構造単位は、脂環式炭化水素基を有するモノマー(以下、「脂環式炭化水素基含有モノマー」ともいう)に由来する構造単位である。

脂環式炭化水素基含有モノマーは、脂環式炭化水素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、脂環式炭化水素基を有する(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。

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。なお、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。

10

【0073】

脂環式炭化水素基としては、環状の非芳香族炭化水素構造を含む基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^{2,6}]デカニル基、及びビシクロ[4.3.0]ノナン等を挙げることができる。

20

脂環式炭化水素基は、さらに置換基を有してもよい。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、脂環式炭化水素部分の炭素原子数が5~20であることが好ましい。

【0074】

上記脂環式(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、炭素原子数が3~10のシクロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、例えば、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。

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。

40

これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0075】

これらのうち、ポリマー微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、アクリル樹脂は、モノマー成分として2環式以上の多環式(メタ)アクリレート成分を含むことが好ましく、イソボルニル(メタ)アクリレート成分、アダマンチル(メタ)アクリレート成分、及びジシクロペンタニル(メタ)アクリレート成分から選ばれる少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。

【0076】

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂において、そのポリマー中の、上述の芳香族基

50

を有する構造単位及び上述の脂環式炭化水素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く、5質量%～75質量%であることがさらに好ましく、10質量%～50質量%であることが特に好ましい。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、さらにインク粘度の上昇を抑制することができる。

【0077】

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、ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂は、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。

【0078】

ポリマー微粒子のさらに好ましい形態は、ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂が、そのポリマー中に芳香族基を有する構造単位（モノマー成分）を含み、芳香族基を有する構造単位の含有量が、ポリマー全量に対し、3質量%～45質量%（より好ましくは3質量%～40質量%、特に好ましくは5質量%～30質量%）である形態である。

この形態であると、ポリマー微粒子のガラス転移温度を40以上調整することがより容易となる。

【0079】

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂は、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、親水性の構造単位を含むことが好ましい。

【0080】

（親水性の構造単位）

親水性の構造単位は、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。

この場合、ポリマー中の親水性の構造単位は、1種又は2種以上の親水性基含有モノマーに由来する。

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。

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。解離性基としては、カルボキシ基、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、カルボキシ基が好ましい。

【0081】

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。

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。

【0082】

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。

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。

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。

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

10

20

30

40

50

酸モノマーが好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましい。

【0083】

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂において、その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、ポリマー全量に対し、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。

【0084】

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂は、ポリマー骨格の柔軟性やガラス転移温度(T_g)制御の容易さの観点から、そのポリマー中にアルキル基を有する構造単位を含むことが好ましい。

【0085】

(アルキル基を有する構造単位)

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。

【0086】

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)アクリレート等のヒドロキシアルキル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)ブトキシメチル(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)ブトキシエチル(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)アクリレートがさらに好ましく、メチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0087】

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂において、その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、ポリマー全量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～85質量%がより好ましく、20質量%～80質量%がさらに好ましく、30質量%～75質量%が特に好ましく、40質量%～75質量%が最も好ましい。

【0088】

ポリマー微粒子を構成するアクリル樹脂は、そのポリマーの重量平均分子量が、3000～200000であることが好ましく、5000～150000であることがより好ましく、10000～100000であることがさらに好ましい。

【0089】

ポリマー微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。

【0090】

10

20

30

40

50

本発明では、ポリマー微粒子はウレタン樹脂で形成されていることも好ましい。

ウレタン樹脂は、ポリマー間で水素結合のような強固な相互作用が可能なウレタン部位と、ポリマー間での相互作用が比較的弱い非ウレタン部位とから形成されており、インクの膜が形成される際に、ミクロな構造として、相互作用が比較的強い部位と比較的弱い部位がそれぞれ寄り集まって海-島構造を構築し、柔軟性を有するものと推定される。ウレタン樹脂はこのように本質的に柔軟性を持つため、形成される膜が柔軟で応力を緩和でき、耐擦性に優れたインク画像を形成できるものと推定される。

【0091】

本発明においてポリマー微粒子の形成に用いられるウレタン樹脂は、例えば、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを重合反応させることによって得ることができる。ジオール化合物及びジイソシアネート化合物の詳細については、例えば特開2001-247787号公報の段落番号〔0031〕～〔0036〕の記載を参照することができる。中でも、主鎖構造中にエステル結合又はエーテル結合を有するポリエステル系ウレタン樹脂又はポリエーテル系ウレタン樹脂を使用することが好ましい。

10

【0092】

ジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物等を挙げることができる。また、これらのジイソシアネート化合物は、1種を用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

20

【0093】

ジオール化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシドやテトラヒドロフラン等の複素環式エーテルを重合させて得られるポリエーテルジオール化合物が挙げられる。ポリエーテルジオール化合物は、単独重合体であっても共重合体であってもよい。ポリエーテルジオール化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレンオキシド、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルジオール、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチレンアジペート、ポリ-3-メチルペンチレンアジペート、ポリエチレン/ブチレンアジペート、ポリネオペンチル/ヘキシルアジペート等のポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリカプロラクトン/ポリバレロラクトンジオール等のポリラクトンジオール、ポリアルキレンカーボネート等のポリカーボネートジオールが挙げられる。これらの中でもポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオールが好ましく、特にポリアルキレンカーボネートジオール（例：ポリエチレンカーボネートジオール、ポリプロピレンカーボネートジオール、ポリブチレンカーボネートジオール、ポリペンチレンカーボネートジオール、ポリヘキシルカーボネートジオール）が好ましい。

30

40

【0094】

ジオール化合物として、カルボキシ酸基を有するジオール化合物を併用し、親水性を高めることが好ましい。カルボキシ酸基を有するジオール化合物としては、例えば、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられ、特に、ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

【0095】

ポリマー微粒子を構成するウレタン樹脂の形態は特に限定されない。代表的な形態として、エマルジョンタイプ、例えば、自己乳化エマルジョンや、自己安定化タイプが挙げられる。特に、上記ウレタンを構成する化合物において、カルボン酸基、スルホン酸基などの酸性基を有するジオール化合物を用いてなるウレタン樹脂、原料として低分子量のポリ

50

ヒドロキシ化合物を添加して得られたウレタン樹脂、或いは、酸性基を導入したウレタン樹脂が挙げられ、なかでもカルボキシル基を有するウレタン樹脂が望ましい。

【0096】

ウレタン樹脂において、そのポリマーの重量平均分子量は、耐擦過性及びインクの保存安定性の観点から、5,000~200,000が好ましく、8,000~30,000がより好ましい。

ウレタン樹脂の酸価は特に限定されないが、好ましくは、5mg KOH/g以上100mg KOH/g以下であり、特に好ましくは、10mg KOH/g以上80mg KOH/g以下である。

【0097】

ウレタン樹脂は、公知の合成方法により合成されたもの、又は、市販品を用いることができる。

市販品としては、ウレタン樹脂であれば特に制限はなく、中でもポリエステル系ウレタン樹脂またはポリエーテル系ウレタン樹脂を使用することが好ましい。例えば、NeoRez R-960（日本ルーブリゾール社製）、NeoRez R-989（日本ルーブリゾール社製）、NeoRez R-9320（日本ルーブリゾール社製）、NeoRad NR-440（日本ルーブリゾール社製）、ハイドランAP-30（DIC社製）、ハイドランAPX-601（DIC社製）、ハイドランSP-510（DIC（株）製）、ハイドランSP-97（DIC社製）、ハイドランHW140（DIC社製）、タケラックW-5025（三井武田ケミカル株）製、エラストロンMF-60（第一工業製薬社製）、エラストロンMF-9（第一工業製薬社製）、M-1064（第一工業製薬社製）、アイゼラックスS-1020（保土ヶ谷化学社製）、アイゼラックスS-1040（保土ヶ谷化学社製）、アイゼラックスS-1085C（保土ヶ谷化学社製）、アイゼラックスS-4040N（保土ヶ谷化学社製）、ネオタンUE-5000（東亜合成社製）、RU-40シリーズ（スタール・ジャパン製）、ユーコートUWS-145（三洋化成社製）、パーマリンUA-150（三洋化成社製）、WF-41シリーズ（スタール・ジャパン製）、WPC-101（日本ウレタン工業社製）、アクリットWBR-016U、WEM-321U、WBR-2018、WBR-2000U、WBR-601U、WBR-2101（大成ファインケミカル社製）が挙げられる。

【0098】

以下、成分(c)の微粒子を構成しうるウレタン樹脂の具体例を挙げる。但し、本発明においてはこれに限定されるものではない。

【0099】

B-1) イソホロンジイソシアネート/ポリカーボネートジオール（デュラノールT5661、旭化成ケミカルズ製）/ジメチロールプロピオン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

B-2) ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート/ポリカーボネートジオール（デュラノールT5660、旭化成ケミカルズ製）/ジメチロールプロピオン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

B-3) イソホロンジイソシアネート/ポリカーボネートジオール（デュラノールT5661、旭化成ケミカルズ製）/ジメチロールプロピオン酸の反応物のトリエチルアミン部分中和塩

B-4) キシリレンジイソシアネート/ポリカーボネートジオールデュラノールT5661、旭化成ケミカルズ製）/ジメチロールプロピオン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

B-5) イソホロンジイソシアネート/ポリエチレングリコール（分子量300、和光純薬工業製）/ジメチロールプロピオン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

B-6) イソホロンジイソシアネート/エチレングリコール/ジメチロールプロピオン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

B-7) イソホロンジイソシアネート/ポリプロピレングリコール/ジメチロールプロピオ

10

20

30

40

50

ン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

B - 8) ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート / 1 , 2 - ブタンジオール / ジメチロールプロピオン酸の反応物の水酸化ナトリウム部分中和塩

【 0 1 0 0 】

ポリマー微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 3 0 0 0 ~ 2 0 万であることが好ましく、5 0 0 0 ~ 1 5 万であることがより好ましく、1 0 0 0 0 ~ 1 0 万であることがさらに好ましい。重量平均分子量を 3 0 0 0 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 2 0 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。

【 0 1 0 1 】

ポリマー微粒子は、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、酸価が 1 0 0 m g K O H / g 以下のポリマーであることが好ましく、酸価は 2 5 m g K O H / g ~ 1 0 0 m g K O H / g のポリマーがより好ましい。

【 0 1 0 2 】

ポリマー微粒子の平均粒子径は、体積平均粒子径で 1 n m ~ 4 0 0 n m の範囲が好ましく、1 n m ~ 2 0 0 n m の範囲がより好ましく、1 n m ~ 1 0 0 n m の範囲がさらに好ましく、特に好ましくは 1 n m ~ 5 0 n m の範囲である。体積平均粒子径が 1 n m 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 4 0 0 n m 以下であると保存安定性が向上する。また、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、ポリマー微粒子を 2 種以上混合して使用してもよい。体積平均粒子径は、M i c r o t r a c 粒度分布測定装置（商品名：V e r s i o n 1 0 . 1 . 2 - 2 1 1 B H、日機装社製）を用いて動的光散乱法により測定することができる。

【 0 1 0 3 】

上述した成分（c）のポリマー微粒子（好ましくは自己分散性ポリマー粒子）のインク組成物における含有量（2 種以上である場合には総含有量）に特に制限はないが、インク組成物の全量に対し、0 . 3 質量% ~ 1 5 . 0 質量% が好ましく、1 . 0 質量% ~ 1 2 . 0 質量% がより好ましく、2 . 0 質量% ~ 1 0 . 0 質量% がさらに好ましく、5 . 0 ~ 1 0 . 0 質量% がさらに好ましい。

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 1 5 . 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。

【 0 1 0 4 】

（成分（a）の l o g P 値と成分（c）の S P 値との関係）

本発明のインク組成物において、成分（a）の l o g P 値と成分（c）の S P 値は下記数式 I を満たす。

[数式 I]

$$- 1 . 7 \quad [\text{成分 (a) の l o g P 値}] \quad - 0 . 0 4 5 6 \times [\text{成分 (c) の S P 値}] + 0 . 0 6 3 1 9$$

【 0 1 0 5 】

上記数式 I を満たす場合に、スタッカーブロッキングとカールの発生を効果的に抑制することができる。そのメカニズムは定かではないが、以下のように推定される。

すなわち、上記数式 I を満たす場合には、成分（a）の化合物と成分（c）のポリマーとの相溶性が低く、成分（c）のポリマーに対して成分（a）の化合物が可塑剤として作用しないため、スタッカーブロッキングを効果的に抑えることができると推定される。さらに、成分（a）の化合物と成分（c）のポリマーとの相溶性が低いことにより、インク組成物が記録媒体上に吐出された際に、成分（a）の化合物が成分（c）のポリマーに吸着されにくく、効率的に記録媒体中に浸透できるため、水によるセルロースの水素結合の切断が抑制されて記録媒体のカールが生じにくくなると推定される。

10

20

30

40

50

一方、上記数式 I を満たさない場合には、成分 (a) の化合物と成分 (c) のポリマーの相溶性が高まり、成分 (c) のポリマーに成分 (a) の化合物に吸着されやすくなると推定される。この場合、成分 (a) の記録媒体中への浸透が阻害される一方で、水は効率良く記録媒体中へと浸透するため、記録媒体のカールが生じやすくなる。また、成分 (c) のポリマーに吸着した成分 (a) の化合物が、成分 (c) のポリマー微粒子に対して可塑剤として作用し、スタッカーブロッキングが生じやすくなると推定される。

【 0 1 0 6 】

カールとスタッカーブロッキングの双方をより効果的に抑制するために、本発明のインク組成物において、成分 (a) の化合物の含有量と成分 (c) のポリマーの含有量の比率は、質量比 (固形分) で、成分 (a) : 成分 (c) = 1 : 8 ~ 4 : 1 であることが好ましく、1 : 4 ~ 2 : 1 であることがより好ましい。

10

【 0 1 0 7 】

< 成分 (d) >

本発明のインク組成物は、成分 (d) として水を含有する。

本発明のインク組成物に用いられる水は、イオン交換水、蒸留水などのイオン性不純物を含まない水が好ましい。

インク組成物中の水の含有量は、目的に応じて適宜選択されうるが、通常、インク組成物中、20 ~ 90 質量 % が好ましく、30 ~ 80 質量 % がより好ましく、40 ~ 80 質量 % がさらに好ましい。

また、本発明のインク組成物において、成分 (a) の化合物の含有量と成分 (d) の水の含有量との関係は、質量比で、成分 (a) / 成分 (d) = 0 . 0 1 ~ 1 . 1 であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 7 であることがより好ましい。

20

【 0 1 0 8 】

< 成分 (e) >

本発明のインク組成物は、インク組成物の粘度を調整する上で、成分 (e) として水溶性有機化合物を含有することが好ましい。ここで「水溶性」とは、25 の水 100 g に、5 質量 % 以上溶解することをいう。

【 0 1 0 9 】

水溶性有機化合物としては、例えば、アルコール、ケトン、エーテル化合物、アミド化合物、ニトリル化合物、スルホン化合物が挙げられる。これらのうちアルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール、t - ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールが挙げられる。ケトンとしては、例えば、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が挙げられる。エーテル化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソランが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミドが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルが挙げられる。スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランが挙げられる。

30

【 0 1 1 0 】

本発明のインク組成物は、水溶性有機化合物として界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、表面張力調整剤として機能する。

界面活性剤としては、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。

40

【 0 1 1 1 】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、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ル硫酸ナトリウム、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

50

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、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0112】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、アセチレンジオールのエチレンオキサイド付加物等のアセチレンジオール誘導体、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、ポリオキシエチレンノニ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が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

10

【0113】

カチオン性界面活性剤としては、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。

これらの界面活性剤のなかでも、安定性の点から、ノニオン性界面活性剤が好ましく、アセチレンジオール誘導体がより好ましい。

【0114】

本発明のインク組成物をインクジェット記録方式に用いる場合、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が20~60mN/mとなるよう界面活性剤の量を調整することが好ましく、より好ましくは20~45mN/mとなる量であり、さらに好ましくは25~40mN/mとなる量である。

20

表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBV P-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。

インク組成物中の界面活性剤の含有量は、インク組成物を上記表面張力の範囲内とすることができる量であることが好ましい。より具体的には、インク組成物中の界面活性剤の含有量が0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1~10質量%であり、更に好ましくは1~3質量%である。

30

【0115】

本発明のインク組成物において、成分(e)の含有量は、目的に応じて適宜選択される。本発明のインク組成物中の成分(e)の含有量は、通常は0~50質量%が好ましく、0.1~45質量%がより好ましく、1~40質量%がさらに好ましい。

【0116】

<インク組成物の物性>

本発明のインク組成物の25℃での粘度は、1.2mPa・s以上15.0mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは2mPa・s以上13mPa・s未満であり、更に好ましくは2.5mPa・s以上10mPa・s未満である。

40

粘度は、VISCOMETER TV-22 (TOKI SANGYO CO. LTD 製)を用い、インク組成物を25℃の条件下で測定される。

【0117】

インク組成物のpHは、インク組成物の安定性の観点から、pH6~11が好ましい。後述のインクセットとする場合は、処理剤との接触によってインク組成物が高速で凝集することが好ましいため、pH7~10がより好ましく、pH7~9がさらに好ましい。

【0118】

[インクセット]

本発明のインクセットは、少なくとも、上述したインク組成物のパーツと、このインク組成物と接触して凝集体を形成可能な酸処理剤とを含む。また、本発明のインクセットは

50

、インクジェット記録用ヘッドに付着したインク組成物（例えば、乾燥して固形化したインク固形物）を除去するために用いるメンテナンス液を含んでいてもよい。

インク組成物と、酸処理剤とを用いて画像を形成することにより、良好な画像品質で、硬化感度が高く、耐ブロッキング性に優れた画像が形成できる。

以下、インクセットを構成する酸処理剤について説明する。

【0119】

< 酸処理剤 >

インクセットを構成する酸処理剤は、酸性化合物を少なくとも含み、必要に応じてその他の成分を含んで構成される。その他の成分としては、例えば水溶性有機溶剤やカチオン性ポリマーが挙げられる。

カチオン性ポリマーとしては、カチオン性基として、第一級～第三級アミノ基、又は第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーの単独重合体や、このカチオン性モノマーと非カチオン性モノマーとの共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態で用いてもよい。カチオン性ポリマーの例として、ポリ（ビニルピリジン）塩、ポリアルキルアミノエチルアクリレート、ポリアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリ（ビニルイミダゾール）、ポリエチレンイミン、ポリピグアニド、ポリグアニド、エピハロヒドリン誘導体とアミン誘導体とを含む共重合体の1種又は2種以上を挙げることができる。

本発明に用いる酸処理剤は通常は水溶液である。

【0120】

（酸性化合物）

酸処理剤に用いる酸性化合物は、記録媒体上においてインク組成物と接触することにより、インク組成物を凝集（固定化）することができるものであり、固定化剤として機能する。例えば、酸処理剤を記録媒体（好ましくは、塗工紙）に付与した状態で、この記録媒体にインク組成物を着滴すれば、インク組成物中の成分を凝集させることができ、インク組成物を記録媒体上に固定化することができる。

また、酸処理剤を記録媒体に付与しておくことで、その上に着滴させたインク組成物の重合効率を向上させることができる。

【0121】

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、チオフエンカルボン酸、ニコチン酸、シュウ酸、酢酸、安息香酸が挙げられる。揮発抑制と溶媒への溶解性の両立という観点から、酸性化合物は分子量35以上1000以下の酸が好ましく、分子量50以上500以下の酸がさらに好ましく、分子量50以上200以下の酸が特に好ましい。また、 pK_a （in H_2O 、25）としては、インクにじみ防止と光硬化性の両立という観点から、-10以上7以下の酸が好ましく、1以上7以下の酸がより好ましく、1以上5以下の酸が特に好ましい。

【0122】

これらの中でも、水溶性の高い酸が好ましい。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価以下の酸が好ましく、2価又は3価の酸が特に好ましい。

本発明において、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。

【0123】

酸処理剤が水溶液である場合、酸処理剤の pH （25）は、0.1～6.8であることが好ましく、0.1～6.0であることがより好ましく、0.1～5.0であることがさらに好ましい。

【0124】

酸処理剤中の酸性化合物の含有量は、40質量%以下が好ましく、15～40質量%がより好ましく、15質量%～35質量%がさらに好ましく、20質量%～30質量%が特に好ましい。酸処理剤中の酸性化合物の含有量を15～40質量%とすることでインク組成物中の成分をより効率的に固定化することができる。

【0125】

酸性化合物の記録媒体への付与量としては、インク組成物を凝集させるに足る量であれば特に制限はないが、インク組成物を固定化し易いとの観点から、 $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.9 \text{ g/m}^2 \sim 3.75 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

10

【0126】

[インクジェット記録方法]

本発明のインク組成物を記録媒体上にインクジェット方式で吐出することで、記録媒体上に画像を形成することができる。このインクジェット記録方法は好ましくは、上記インクセットのパーツである酸処理剤を記録媒体上に付与する酸処理工程（処理液付与工程）、この記録媒体上に上記インク組成物をインクジェット方式で吐出して画像を形成するインク付与工程とを少なくとも含む。

【0127】

<記録媒体>

本発明のインクジェット記録方法に用いる記録媒体に特に制限はないが、紙媒体であることが好ましい。すなわち、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。

20

【0128】

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、王子製紙社製の「OKプリンス上質」、日本製紙社製の「しらおい」、及び日本製紙社製の「ニューNPI上質」等の上質紙（A）、日本製紙社製の「シルバーダイヤ」等の上質コート紙、王子製紙社製の「OKエパーライトコート」及び日本製紙社製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙社製の「OKコートL」及び日本製紙社製の「オーロラL」等の軽量コート紙（A3）、王子製紙社製の「OKトップコート+」及び日本製紙社製の「オーロラコート」等のコート紙（A2、B2）、王子製紙社製の「OK金藤+」及び三菱製紙社製の「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。

30

【0129】

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（コート紙）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、上記インク組成物ないしインクセットを用いる場合には、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、原紙とカオリンおよび/または重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましい。より具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙または微塗工紙がより好ましい。

40

【0130】

上記の中でも、色材移動の抑制効果が大きく、従来以上に色濃度及び色相の良好な高品位な画像を得る観点から、記録媒体の水の吸収係数 K_a は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{ms}^{-1/2}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{ms}^{-1/2}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{ms}^{-1/2}$ がさらに好ましい。

【0131】

水の吸収係数 K_a は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No 51:2000（発行：紙パルプ技術協会）に記載されているものと同義であり、具体的には、吸収係数 K_a は、自動走査吸液計 KM500Win（熊谷理機社製）を用いて接触時間 100ms

50

と接触時間 900 ms における水の転移量の差から算出されるものである。

【0132】

< 酸処理工程 >

酸処理工程では、上記インクセットに含まれる酸処理剤が記録媒体上に付与される。酸処理剤（水溶液）の記録媒体への付与は、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。

【0133】

具体的には、例えば、水平サイズプレス法、ロールコーター法、カレンダーサイズプレス法などに代表されるサイズプレス法；エアナイフコーター法などに代表されるサイズプレス法；エアナイフコーター法などに代表されるナイフコーター法；ゲートロールコーター法などのトランスファーロールコーター法、ダイレクトロールコーター法、リバースロールコーター法、スクイズロールコーター法などに代表されるロールコーター法；ビルブレッドコーター法、ショートデュエルコーター法；ツーストリームコーター法などに代表されるブレッドコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるバーコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるバーコーター法；キャストコーター法；グラビアコーター法；カーテンコーター法；ダイコーター法；ブラシコーター法；転写法などが挙げられる。

【0134】

また、特開平 10 - 230201 号公報に記載の塗布装置のように、液量制限部材を備えた塗布装置を用いることで塗布量を制御して塗布する方法であってもよい。

【0135】

酸処理剤を付与する領域は、記録媒体全体に付与する全面付与であっても、インク付与工程でインクが付与さ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記録媒体の画像形成面の全体に付与する全面付与が好ましい。

【0136】

酸処理剤の付与量を上記範囲に制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。

【0137】

< インク付与工程 >

インク付与工程では、インク組成物が、インクジェット方式により記録媒体上に吐出される。

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

【0138】

インクジェット方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo 素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、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方式等のいずれであってもよい。

また、インクジェット方式で用いるインクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニューアス方式でも構わない。さらに上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も特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することが

10

20

30

40

50

できる。

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

【0139】

またインクジェット方式として、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

【0140】

本発明において、上記酸処理工程とインク付与工程の実施順は特に制限はないが、画像品質の観点から、酸処理剤付与工程後にインク付与工程が行われる態様であることが好ましい。すなわちインク付与工程は、酸処理剤が付与された記録媒体上にインク組成物を付与する工程であることが好ましい。

【0141】

インク付与工程では、高精細印画を形成する観点から、インクジェット方式により吐出されるインク組成物の液滴量が1.5~3.0 pLであることが好ましく、1.5~2.5 pLであることより好ましい。吐出されるインク組成物の液滴量は、吐出条件を適宜に調整して調節することができる。

20

【0142】

<インク乾燥工程>

本発明のインクジェット記録方法は、必要に応じて、記録媒体上に付与されたインク組成物中の溶媒(例えば、水、前述の水系媒体など)を乾燥除去するインク乾燥工程を備えていてもよい。インク乾燥工程は、インク溶媒の少なくとも一部を除去できれば特に制限はなく、通常用いられる方法を適用することができる。

【0143】

<インク除去工程>

30

本発明のインクジェット記録方法は、必要に応じて、インクジェット記録用ヘッドに付着したインク組成物(例えば、乾燥により固形化したインク固形物)をメンテナンス液により除去するインク除去工程を含んでいてもよい。メンテナンス液及びインク除去工程の詳細は、国際公開第2013/180074号に記載されたメンテナンス液及びインク除去工程を好ましく適用することができる。

【実施例】

【0144】

以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断わりのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

40

【0145】

[合成例1] 成分(a)として用いる化合物の合成

<化合物(I)の合成>

攪拌棒、温度計を取り付けた200 mL三口フラスコにプロピオン酸無水物20.0 gを加え、ジグリコールアミン16.6 gを2時間かけて滴下した後、80 で1時間加熱した。反応生成物を0.5 mmHg、180 で蒸留し、化合物(I)を18.6 g得た。

$^1\text{H NMR}$: 1.21 (t, 3H)、2.27 (d, 2H)、3.3 - 3.7 (m, 8H)、3.4 (br, s, 1H)、6.4 (br, s, 1H)

【0146】

50

< 化合物 (II) (VI) (VII) (X) (XI) の合成 >

上記化合物 (I) の合成方法に準じて、化合物 (II)、(VI)、(VII)、(X) 及び (XI) を合成した。

- 化合物 (II) -

プロピオン酸無水物に代えて無水酢酸を、ジグリコールアミンに代えて 2 - (2 - アミノエトキシ) エタノールを用いた。

$^1\text{H NMR}$: 1.91 (s, 3H)、3.2 - 3.9 (m, 8H)、3.3 (br, s, 1H)、6.3 (br, s, 1H)

- 化合物 (VI) -

ジグリコールアミンに代えて 3 - アミノ - 1 - プロパノールを用いた。

$^1\text{H NMR}$: 1.00 (t, 3H)、1.58 (m, 2H)、2.30 (d, 2H)、3.1 (m, 2H)、3.52 (m, 2H)、4.2 (br, s, 1H)

- 化合物 (VII) -

プロピオン酸無水物に代えて無水酢酸を、ジグリコールアミンに代えて 4 - アミノ - 1 - ブタノールを用いた。

$^1\text{H NMR}$: 1.85 (s, 3H)、1.2 - 1.6 (m, 4H)、3.0 - 3.7 (m, 4H)、4.5 (br, s, 1H)

- 化合物 (X) -

ジグリコールアミンに代えて N - メチルアミノエタノールを用いた。

$^1\text{H NMR}$: 2.32 (s, 3H)、3.47 (s, 3H)、3.3 - 3.7 (m, 4H)

- 化合物 (XI) -

プロピオン酸無水物に代えて無水酢酸を、ジグリコールアミンに代えて N - エチルアミノエタノールを用いた。

$^1\text{H NMR}$: 1.00 (t, 3H)、2.22 (s, 3H)、3.3 - 3.8 (m, 4H)

【0147】

< 化合物 (III) の合成 >

攪拌棒、温度計を取り付けた 200 mL 三口フラスコに、酢酸エチル 50 mL とエタノールアミン 20 g を加えた。10 以下に保ち、エチルイソシアナート 24 g を 2 時間かけて滴下した後、室温で 2 時間反応させた。反応生成物を氷冷し、濾過、洗浄により、化合物 (III) を 42.7 g 得た。

$^1\text{H NMR}$: 1.10 (t, 3H)、3.20 (d, 2H)、3.2 - 3.7 (m, 4H)、5.9 - 6.2 (br, s, 2H)

【0148】

< 化合物 (IV) の合成 >

攪拌棒、温度計を取り付けた 200 mL 三口フラスコに、酢酸エチル 50 mL とエチレンジグリコール 20 g を加えた。10 以下に保ち、エチルイソシアナート 24 g を 2 時間かけて滴下した後、トリブチルスズ 0.1 g を加え 40 で 2 時間反応させた。反応液を酢酸エチル、水で分液し、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:メタノール = 10:1) で分離精製し、化合物 (IV) を 32.2 g 得た。

$^1\text{H NMR}$: 1.02 ppm (t, 3H)、3.02 ppm (d, 2H)、3.4 - 4.2 (m, 4H)、4.2 (br, s, 1H)

【0149】

< 化合物 (V) の合成 >

攪拌棒、温度計を取り付けた 500 mL 三口フラスコに、ジクロロメタン 200 mL、トリエチルアミン 29.2 g、エタノールアミン 15 g を加えた。クロロ蟻酸エチル 27.5 g を 2 時間かけて滴下した後、室温で 2 時間反応させた。反応液を酢酸エチル、水で分液し、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル:メタノール = 10:1) で分離精製し、化合物 (V) を 24.2 g 得た。

$^1\text{H NMR}$: 1.29 ppm (t, 3H)、4.13 ppm (d, 2H)、3.0 - 3.7 (m, 4H)、4.2 (br, s, 1H)

【0150】

<化合物(VIII)(IX)の合成>

化合物(VIII)及び(IX)は化合物(III)の合成方法に準じて合成した。なお、化合物(IX)の合成に原料として用いた2-(2-(2-(2-aminoethoxy)ethoxy)ethoxy)ethanolは、*J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, p.1120に記載の方法で合成した。

- 化合物(VIII) -

$^1\text{H NMR}$: 1.05 (s, 3H)、1.12 ppm (s, 3H)、3.2 - 3.8 (m, 5H)、3.5 (br, s, 1H)、5.8 (br, 1H)、5.9 (br, 1H)

10

- 化合物(IX) -

$^1\text{H NMR}$: 0.90 (s, 3H)、1.3 - 1.5 (m, 4H)、3.2 - 3.8 (m, 18H)、3.5 (br, s, 1H)、6.0 (br, 2H)

【0151】

[合成例2] 水不溶性ポリマー分散剤Q-1の合成

メタクリル酸(172部)と、メタクリル酸ベンジル(828部)と、イソプロパノール(375部)とを混合し、モノマー供給組成物を調製した。また、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(22.05部)と、イソプロパノール(187.5部)とを混合し、開始剤供給組成物を調製した。

次に、イソプロパノール(187.5部)を窒素雰囲気下、80 に加温し、そこに上記モノマー供給組成物及び上記開始剤供給組成物の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に4時間、80 に保った後、25 まで冷却した。

20

冷却後、溶媒を減圧除去することにより、重量平均分子量約30,000、酸価112 mg KOH/gの水不溶性ポリマー分散剤Q-1を得た。

【0152】

[調製例1] 顔料分散物の調製

<シアン顔料分散物C-1の調製>

上記で得られた水不溶性ポリマー分散剤Q-1(150部)中のメタクリル酸量の0.8当量を、水酸化カリウム水溶液を用いて中和した後、Q-1の濃度が25%となるように、更にイオン交換水を加え、水不溶性ポリマー分散剤水溶液を得た。

30

この水不溶性ポリマー分散剤水溶液(124部)と、ピグメントブルー15:3(シアン顔料)(48部)と、水(75部)と、ジプロピレングリコール(30部)とを混合し、ビーズミル(ビーズ径0.1mm、ジルコニアビーズ)で所望の体積平均粒子径となるまで分散し、顔料濃度15%のポリマー被覆シアン顔料粒子の分散物(未架橋分散物C-1)を得た。

この未架橋分散物C-1(136部)に、Denacol EX-321(架橋剤、ナガセケムテックス社製)(1.3部)と、ホウ酸水溶液(ホウ酸濃度:4質量%)(14.3部)を添加し、50 にて6時間半反応させた後、25 に冷却し、架橋分散物C-1を得た。次に、得られた架橋分散物C-1にイオン交換水を加え、攪拌型ウルトラホルダー(ADVANTEC社製)及び限外ろ過フィルター(ADVANTEC社製、分画分子量5万、Q0500076Eウルトラフィルター)を用いて限外ろ過を行ない、分散物中のジプロピレングリコール濃度が0.1質量%以下となるように精製した。その後、顔料濃度が15%となるまで濃縮することにより、シアン顔料分散物C-1を得た。シアン顔料分散物C-1に含まれる顔料は、Q-1が架橋剤により架橋された架橋ポリマーで表面が被覆されたポリマー被覆顔料(カプセル化顔料)である。

40

【0153】

<マゼンタ顔料分散物M-1の調製>

シアン顔料分散物C-1の調製において、顔料として用いたピグメントブルー15:3(シアン顔料)に代えて、ピグメントレッド122(マゼンタ顔料)を用いたこと以外は、シアン顔料分散物C-1の調製と同様にしてマゼンタ顔料分散物M-1を得た。

50

【0154】

<ブラック顔料分散物K-1の調製>

シアン顔料分散物C-1の調製において、顔料として用いたピグメントブルー15:3(シアン顔料)に代えて、カーボンブラックMA-100(ブラック顔料)を用いたこと以外は、シアン顔料分散物C-1の調製と同様にしてブラック顔料分散物K-1を得た。

【0155】

[合成例3] 成分(c)のポリマー微粒子の形成に用いるポリマーの合成

<ポリマーP-1の合成>

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360.0gを仕込んで、75℃まで昇温した。その後、フラスコ内温度を75℃に保ちながら、イソボルニルメタクリレート151.2g、メチルメタクリレート172.8g、メタクリル酸36.0g、メチルエチルケトン72g、及び重合開始剤(商品名:V-601、和光純薬工業社製)1.44g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」0.72g及びメチルエチルケトン36.0gからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌後、さらに「V-601」0.72g及びイソプロパノール36.0gからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌した。その後、85℃に昇温して、さらに2時間攪拌を続け、イソボルニルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸=42/48/10[質量比]の共重合体(ポリマーP-1)を含む溶液を得た。ポリマーP-1のSP値(沖津法)は19.36、重量平均分子量は58000、酸価は65.1mg KOH/gであった。

10

20

【0156】

<ポリマーP-2の合成>

モノマーとして、メチルメタクリレート219.6g、イソボルニルメタクリレート54.0g、メタクリル酸36.0g、ステアリルメタクリレート50.4gを用いたこと以外は、ポリマーP-1の合成と同様の方法で共重合体(ポリマーP-2)を含む溶液を得た。ポリマーP-2のSP値(沖津法)は17.01、重量平均分子量は61000、酸価は65.2mg KOH/gであった。

【0157】

<ポリマーP-3の合成>

モノマーとして、メチルメタクリレート261.0g、メタクリル酸36.0g、アクリルアミド63.0gを用いたこと以外は、ポリマーP-1の合成と同様の方法で共重合体(ポリマーP-3)を含む溶液を得た。ポリマーP-3のSP値(沖津法)は23.97、重量平均分子量は61000、酸価は65.1mg KOH/gであった。

30

【0158】

<ポリマーP-4の合成>

モノマーとして、メチルメタクリレート216.0g、メタクリル酸36.0g、アクリルアミド108.0gを用いたこと以外は、ポリマーP-1の合成と同様の方法で共重合体(ポリマーP-4)を含む溶液を得た。ポリマーP-4のSP値(沖津法)は26.83、重量平均分子量は58000、酸価は65.0mg KOH/gであった。

40

【0159】

<ポリマーP-5の合成>

モノマーとして、メチルメタクリレート180.0g、イソボルニルメタクリレート36.0g、メタクリル酸36.0g、ステアリルメタクリレート108.0gを用いたこと以外は、ポリマーP-1の合成と同様の方法で共重合体(ポリマーP-5)を含む溶液を得た。ポリマーP-5のSP値(沖津法)は13.96、重量平均分子量は60000、酸価は65.3mg KOH/gであった。

【0160】

[調製例2] 成分(c)のポリマー微粒子の調製

<ポリマーP-1微粒子の調製>

上記合成例3で得られたポリマーP-1溶液668.3gを秤量し、これにイソプロパ

50

ノール 388.3 g と、1 mol/L の NaOH 水溶液 145.7 ml を加え、反応容器内温度を 80 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、大気圧下で、反応容器内温度を 80 として 2 時間、続いて反応容器内温度を 85 として 2 時間、続いて反応容器内温度を 90 として 2 時間保持した。その後、反応容器内を減圧し、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、自己分散性のポリマー P - 1 微粒子の水分散物を得た（固形分濃度（ポリマー粒子濃度）：28.0%、体積平均粒子径：3.0 nm）。

【0161】

< ポリマー P - 2 微粒子の調製 >

ポリマー P - 1 溶液に代えてポリマー P - 2 溶液を用いたこと以外は、上記調製例 2 と同様にしてポリマー P - 2 微粒子の水分散物を得た（固形分濃度（ポリマー粒子濃度）：27.4%、体積平均粒子径：3.2 nm）。

10

【0162】

< ポリマー P - 3 微粒子の調製 >

ポリマー P - 1 溶液に代えてポリマー P - 3 溶液を用いたこと以外は、上記調製例 2 と同様にしてポリマー P - 2 微粒子の水分散物を得た（ポリマー粒子濃度）：27.6%、体積平均粒子径：2.9 nm）。

【0163】

< ポリマー P - 4 微粒子の調製 >

ポリマー P - 1 溶液に代えてポリマー P - 4 溶液を用いたこと以外は、上記調製例 2 と同様にしてポリマー P - 2 微粒子の水分散物を得た（ポリマー粒子濃度）：27.8%、体積平均粒子径：3.5 nm）。

20

【0164】

< ポリマー P - 5 微粒子の調製 >

ポリマー P - 1 溶液に代えてポリマー P - 5 溶液を用いたこと以外は、上記調製例 2 と同様にしてポリマー P - 2 微粒子の水分散物を得た（ポリマー粒子濃度）：27.9%、体積平均粒子径：3.9 nm）。

【0165】

[合成例 4] 水溶性高分子化合物の合成

酸処理剤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 の記載に従って行った。

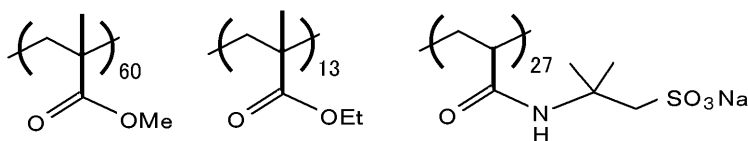
30

水溶性ポリマー 1 は、下記に示した 3 つの構造単位からなる。下記の各構造単位に記載された数字は質量比を示し、Mw は重量平均分子量を示す。また、Me はメチル、Et はエチルを示す。水溶性ポリマー 1 はランダム共重合体である。

【0166】

【化 8】

水溶性ポリマー 1



Mw 45000

40

【0167】

[実施例] インク組成物の調製

下記配合組成で各成分を混合し、メンブレンフィルタ（孔径 0.5 μm）を通して粗大粒子を除去し、実施例 1 ~ 20 のブラックインク（インク組成物）を得た。

50

得られたブラックインクの物性は、粘度 $4.0 \sim 6.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (30)、表面張力 $30.4 \sim 37.0 \text{ mN/m}$ (25)、 pH $8.2 \sim 9.5$ (25)であった。

ここで、粘度、表面張力、及び pH は、それぞれ、VISCOMETER TV-22 (TOKI SANGYO CO. LTD製)、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z (協和界面科学社製)、及び pH メーターWM-50EG (東亜DDK社製)を用いて測定した。

【0168】

<ブラックインクの組成>

・ブラック顔料分散物 K - 1	・・・	15.0%	
・マゼンタ顔料分散物 M - 1	・・・	4.0%	10
・シアン顔料分散物 C - 1	・・・	4.0%	
・2 - ピロリドン	・・・	0.5%	
・表1記載の成分(a)の化合物(各化合物の構造は前述のとおり)	・・・	表1に記載の量	
・プロピレングリコール(ADEKA社製)	・・・	2.0%	
・MFTG(日本乳化剤社製)	・・・	2.0%	
・オルフィンE1010(日信化学工業社製、界面活性剤)	・・・	0.3%	
・オルフィンE1020(日信化学工業社製、界面活性剤)	・・・	1.0%	
・表1記載の成分(c)のポリマー微粒子	・・・	8.0%	
・PVP K-15(アイエスピー・ジャパン社製)	・・・	0.2%	20
・尿素	・・・	5.0%	
・セロゾール524(中京油脂社製)	・・・	1.5%	
・塩化リチウム(無機塩)	・・・	0.01%	
・スノーテックスXS(日産化学社製、コロイダルシリカ)	・・・	0.3%	
・Capstone FS-63(Dupont社製、界面活性剤)	・・・	0.01%	
・BYK-024(ビックケミー・ジャパン社製、消泡剤)	・・・	0.01%	
・イオン交換水	・・・	全体で100%となる量	

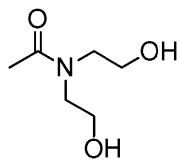
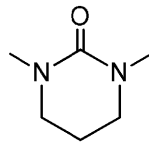
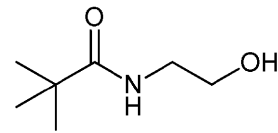
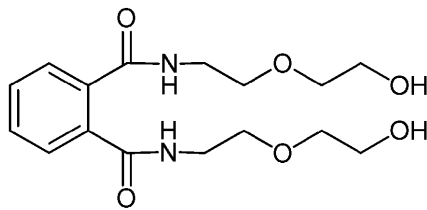
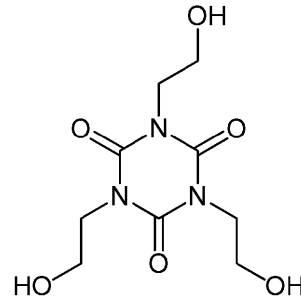
【0169】

[比較例] インク組成物の調製

上記実施例の配合組成において、成分(a)の化合物を下記表1に示す化合物に代えたこと以外は上記実施例と同様の方法で比較例1~6のブラックインク(インク組成物)を調製した。比較例1~6で用いた化合物の構造を以下に示す。

【0170】

【化9】

(x-1) LogP=-1.52
Mw=147.17(x-2) LogP=-0.48
Mw=128.17(x-3) LogP=0.69
Mw=145.20(x-4) LogP=-1.03
Mw=340.37(x-5) LogP=-1.98
Mw=261.28

10

20

【0171】

上記化合物(x-1)は、EP956318B1に記載の方法で合成した。

化合物(x-2)は、N,N'-ジメチルプロピオン尿素(東京化成社製)を使用した。

化合物(x-3)は、特開平6-41484号公報に記載の方法で合成した。

化合物(x-4)は、上記化合物(V)の合成方法において、エタノールアミン代えて2-(アミノエトキシ)エタノールを、クロロ蟻酸エチルに代えてフタロイルクロリドを用いて合成した。

- 化合物(x-4) -

¹H NMR: 3.2 - 3.5 (m, 16H)、4.1 (br, s, 2H)、6.0 - 6.3 (br, 2H)、7.5 - 8.0 (m, 4H)

化合物(x-5)は、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアナート(東京化成社製)を使用した。

【0172】

[参考例] 酸処理剤の調製

下記配合組成で各成分を混合し、酸処理液(酸処理剤)を得た。

得られた酸処理液の物性は、粘度4.2 mPa·s(25)、表面張力40.8 mN/m(25)、pH0.1(25)であった。

ここで、粘度、表面張力、及びpHは、それぞれ、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO. LTD製)、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(協和界面科学社製)、及びpHメーターWM-50EG(東亜DDK社製)を用いて測定した。

【0173】

<酸処理液の組成>

- ・TPGmME(トリプロピレングリコールモノメチルエーテル)・・・4.8%
- ・DEGmBE(ジエチレングリコールモノブチルエーテル)・・・4.8%
- ・マロン酸・・・16.0%
- ・リンゴ酸・・・7.8%
- ・プロパントリカルボン酸・・・3.5%

30

40

50

- ・リン酸 8.5 質量%水溶液 . . . 15.0%
- ・前述の水溶性ポリマー 1 . . . 0.6%
- ・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ン消泡剤) . . . 0.07%
- ・イオン交換水 . . . 合計で 100%となる量

【0174】

[試験例1] カール及びスタッカーブロッキングの評価

<画像形成>

(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、特開 2013-223960号公報の図1に記載された構造のインクジェット記録装置に固定配置した。

10

【0175】

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。

【0176】

このときの配置は、インクジェット記録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。

【0177】

記録媒体として、OKトップコート+(紙厚104.7μm、王子製紙社製)を準備し、下記の酸処理工程、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

【0178】

- 酸処理工程 -

温度25、湿度50%RHに調整した部屋で、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、これに上記で得た酸処理液をワイヤーバーコーターで約1.7g/m²となるように塗布した。

【0179】

- 乾燥工程 -

酸処理液でコートした箇所において、酸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で記録媒体の乾燥を開始し、酸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

【0180】

- インク付与工程 -

上記乾燥工程後、2秒以内に、酸処理液の付与面に下記の方式でインク打滴を開始した。

。

- - 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上記で調製されたブラックインクを、インク液滴量3.5pL、吐出周波数24kHz、解像度1200dpi×1200dpi(dot per inch)、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。ブラックインクは、脱気フィルターを通して脱気した後、30に温調したものをを用いた。

40

【0181】

<カールの評価>

温度25、湿度50%RHに調整した部屋で、インク打滴後、ベタ画像を形成した紙を、50のホットプレート上に画像形成面を上にして載せて、すぐにドライヤーを用いて120の温風で30秒乾燥させた。その後、横0.5cm×縦5cmの大きさに切断し、紙の縦幅方向の片端の一点をクリップで挟んでつり下げて、温度25、湿度50%RHに調整した部屋で1日放置した。1日経過後、紙の曲率半径を測定し、 $L = 1 / (曲$

50

率半径)を算出し、下記評価基準により評価した。下記評価基準において、評価A～Cであれば、実用上の許容範囲内と判断できる。

【0182】

(カールの評価基準)

A : L 0.1

B : 0.1 < L 0.4

C : 0.4 < L 0.8

D : 0.8 < L 2.0

E : 2.0 < L

結果を下記表1及び2に示す。

10

【0183】

<スタッカーブロッキングの評価>

上記画像形成によりベタ画像が形成された評価用サンプルを1日間放置し、3cm四方のサイズで2枚に裁断し、それぞれ秤量した。次に2枚の印画面同士が向かい合うように、4角を合わせて重ねた。これを、60%RH、50%RHの環境条件下において、50℃のホットプレート上に載置した。その上に2.5cm×2.5cmの面を紙側に向けて2.5cm×2.5cm×0.3cmの平板のゴム版を置き、さらにその上に2.5cm×2.5cmの面をゴム版に向けて2.5cm×2.5cm×0.3cmの平板のプラスチック版を置いた。プラスチック版の上に260gのビーズ入りの容器を載せて20分静置した後、重ねあわせた2枚の紙を剥がして、ホットプレート側の紙の秤量を行い、重さの変化量を測定した。

20

【0184】

(スタッカーブロッキングの評価基準)

A : 重量変化が0.03%未満である。

B : 重量変化が0.03%以上0.07%未満である。

C : 重量変化が0.07%以上0.1%未満である。

D : 重量変化が0.1%以上1%未満である。

E : 重量変化が1%以上である。

結果を下記表1に示す。

【0185】

30

【表 1】

表 1	成分(a)				成分(c)		数式Iを満たす logP値の上限	数式Iの充足性	カル評価	スタックアップ ング評価
	種類	logP値	Mw	1ng組成物中 含有量(wt%)	種類	SP値				
実施例1	(I)	-0.74	161.20	12				充足	A	A
実施例2	(II)	-1.39	147.17	12				充足	A	A
実施例3	(III)	-0.99	132.16	12				充足	B	A
実施例4	(IV)	-0.31	133.15	12				充足	A	A
実施例5	(V)	-0.31	133.15	12				充足	B	A
実施例6	(VI)	-0.48	131.17	12				充足	B	A
実施例7	(VII)	-0.68	145.20	12				充足	B	A
実施例8	(VIII)	-0.67	146.19	12	P-1	19.36	-0.25	充足	B	A
実施例9	(IX)	-0.56	292.37	12				充足	B	B
実施例10	(X)	-0.35	131.17	12				充足	A	A
実施例11	(XI)	-0.66	131.17	12				充足	A	B
実施例12	(I)			6				充足	A	A
実施例13	(I)			1				充足	A	A
実施例14	(I)	-0.74	161.20	30				充足	A	A
実施例15	(I)			35				充足	A	B
実施例16	(I)			12				充足	A	A
実施例17	(II)	-1.39	147.17	12				充足	A	A
実施例18	(III)	-0.99	132.16	12	P-3	23.97	-0.46	充足	B	A
実施例19	(VI)	-0.48	131.17	12				充足	B	A
実施例20	(IV)	-0.31	133.15	12	P-2	17.01	-0.14	充足	B	B
比較例1	(x-1)	-1.52	147.17	12				充足	E	E
比較例2	(x-2)	-0.48	128.17	12				充足	E	A
比較例3	(x-3)	0.69	145.20	12	P-1	19.36	-0.25	充足せず	E	E
比較例4	(x-4)	-1.03	340.37	12				充足	D	E
比較例5	(x-5)	-1.98	261.28	12				充足せず	E	E
比較例6	(IV)	-0.31	133.15	12	P-3	23.97	-0.46	充足せず	D	D
比較例7	(IV)	-0.31	133.15	12	P-4	26.83	-0.59	充足せず	E	E
比較例8					P-5	13.96		成分(c)の分散安定性悪く使用不可		

表 1 に示されるように、2 以上の水酸基を有し、一般式 (I) の構造を有さない化合物を用いた比較例 1、4 及び 5 のインク組成物では、これらを用いてインクジェット記録により画像形成を行った際に、カール抑制効果とスタッカーブロッキング抑制効果の双方に劣る結果となった。

水酸基を有さず、一般式 (I) の構造を有さない化合物を用いた比較例 2 のインク組成物もまた、これを用いてインクジェット記録により画像形成を行うと、カール抑制効果に劣る結果となった。

一般式 (1) で表される構造を有する化合物であるが、その $\log P$ 値と成分 (c) の SP 値との関係が数式 I を満たさない比較例 3 及び 6 のインク組成物では、これらを用いてインクジェット記録により画像形成を行った際に、カール抑制効果とスタッカーブロッキング抑制効果のいずれにも劣る結果となった。

10

成分 (c) の SP 値が本発明で規定する上限よりも高い比較例 7 は、成分 (a) の $\log P$ 値と成分 (c) の SP 値との関係が本発明の規定を満たさず、やはりカール抑制効果とスタッカーブロッキング抑制効果のいずれにも劣る結果となった。

成分 (c) の SP 値が本発明で規定する下限よりも低い比較例 8 では、インク組成物中の成分 (c) の分散安定性が悪くインク組成物として使用することができなかった。

【 0 1 8 7 】

これに対し、本発明に含まれるインク組成物を用いてインクジェット記録により画像形成を行った場合には、カール抑制効果とスタッカーブロッキング抑制効果の双方に優れることがわかった。

20

フロントページの続き

(72)発明者 桜井 靖也

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 鎌田 利洋

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 AB02 AB05 AB31 AB39 AB55 AB58 BA11 DA14 FB08 FB15

FB16 FB17 FB22 FB25 FB29 FB30 FB48 FB50 FB54 FB56

FB57

4J039 BC07 BC12 BC16 BC20 BC33 BC36 BE01 BE02 EA48 GA24