

(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2014-198747  
(P2014-198747A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014. 10. 23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00 (2014.01)</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 E	2H186
<b>B41M 5/50 (2006.01)</b>	B41M 5/00 A	4J039
<b>B41M 5/52 (2006.01)</b>	B41M 5/00 B	
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41J 3/04 1O1Y	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 41 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-73855 (P2013-73855)  
(22) 出願日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)

(71) 出願人 306037311  
富士フイルム株式会社  
東京都港区西麻布2丁目26番30号  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳  
(74) 代理人 100084995  
弁理士 加藤 和詳  
(74) 代理人 100099025  
弁理士 福田 浩志  
(72) 発明者 下原 憲英  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
富士フイルム株式会社内  
Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

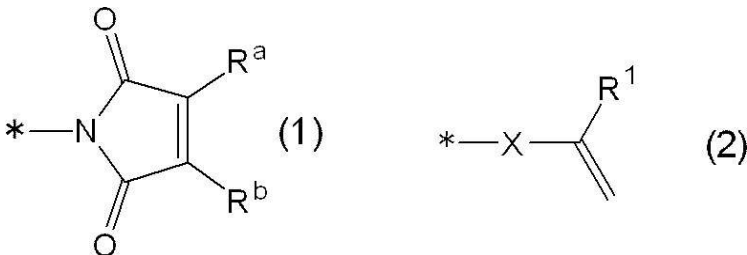
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、画像記録方法及び印画物

(57) 【要約】

【課題】硬化後の膜中の低分子量成分の含有が極めて低く抑えられ、にじみがなく、耐ブロッキング性に優れた画像が得られ、吐出回復性に優れたインク組成物を提供する。

【解決手段】(a)一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)と、一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)を、含む高分子化合物と、(b)有機溶剤を含有するインク組成物。一般式(1)中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基を表し、互いに結合して4員~6員の脂環構造を形成してもよい。一般式(2)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、Xが-O C(=O)-、-NHC(=O)-及び-O-から選ばれる1以上を含む2価の連結基を表す。\*はそれぞれ、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。



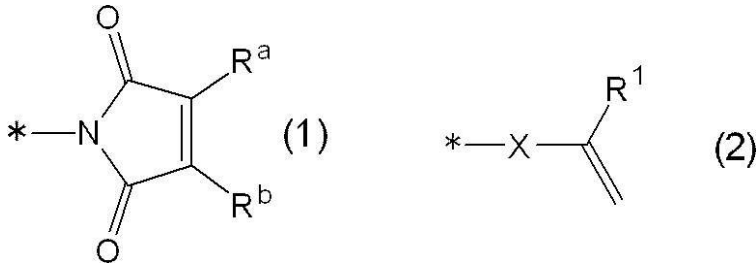
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 下記一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)と、下記一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)とを、含み、前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)が0.5 mmol/gから2.0 mmol/gであり、且つ、前記一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)が1.0 mmol/gから2.5 mmol/gである高分子化合物と、(b)有機溶剤を含有するインク組成物。

## 【化 1】



10

[一般式(1)中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基を表し、 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して隣接する炭素原子と共に4員~6員の脂環構造を形成してもよい。\*は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。]

20

一般式(2)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、Xは $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、アリーレン基、アルキレン基、窒素原子が一般式(2)中の $C=C$ 二重結合に結合した含窒素ヘテロ環、又はこれらの2以上の組合せからなる2価の連結基を表す。\*は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。]

## 【請求項 2】

前記一般式(1)中の $R^a$ 及び $R^b$ の双方がメチル基である、請求項1に記載のインク組成物。

## 【請求項 3】

前記一般式(2)中のXが $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 及び $-O-$ から選ばれる1以上を含む2価の連結基である、請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。

30

## 【請求項 4】

前記(a)高分子化合物の重量平均分子量が5000以上100000以下である、請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【請求項 5】

前記(a)高分子化合物の含有量がインク組成物の全質量に対し、5質量%から30質量%である、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【請求項 6】

前記(a)高分子化合物中の一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)を、一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)で割った値 $[(II)/(I)]$ が0.5から4である、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載のインク組成物。

40

## 【請求項 7】

(a)高分子化合物がビニルポリマーである、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【請求項 8】

(a)高分子化合物は主鎖が(メタ)アクリレート類を含む共重合体で構成されるビニルポリマーである請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【請求項 9】

さらに(c)水を含む請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のインク組成物。

50

**【請求項 10】**

(a) 高分子化合物が、親水性基を有する繰り返し単位 (a-3) をさらに含む高分子化合物である請求項 9 に記載のインク組成物。

**【請求項 11】**

25 での粘度が 2 mPa・s から 30 mPa・s であり、インクジェット記録用である請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

**【請求項 12】**

沸点が 280 以上、かつ分子量 300 以下の化合物の含有量が、インク組成物全質量に対して 1 質量%未満である請求項 1 から請求項 11 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

10

**【請求項 13】**

請求項 11 に記載のインク組成物を、インクジェット記録装置を用いて記録媒体上に付与してインク画像を形成する工程と、形成された前記インク画像に含まれる有機溶剤を含む液状成分を減ずる乾燥工程と、乾燥された前記インク画像に活性エネルギー線を照射する工程と、を含む画像記録方法。

**【請求項 14】**

表面温度を 40 以上 100 以下に加温した記録媒体を用いる請求項 13 の画像記録方法。

**【請求項 15】**

画像記録媒体上に、請求項 1 ~ 請求項 12 のいずれか 1 項に記載のインク組成物により形成されたか、或いは、請求項 13 又は請求項 14 に記載の画像記録方法によって記録された画像を有する印画物。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録用に適用しうるインク組成物、該インク組成物を用いた画像形成及びインク組成物により形成された印画物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

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

30

電子写真方式は、感光体ドラム上に帯電及び露光により静電潜像を形成するプロセスを必要とし、システムが複雑となり、結果的に製造コストが高価になるなどの問題がある。また熱転写方式は、装置は安価であるが、インクリボンを用いるため、ランニングコストが高く、かつ廃材が出るなどの問題がある。

一方、インクジェット方式は、安価な装置で、且つ必要とされる画像部のみにインクを吐出し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という利点を有し、さらに、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

**【0003】**

インクジェット方式による画像の記録に用いられるインク組成物のなかでも、活性エネルギー線硬化型インク組成物は、画像の印刷、記録媒体に印刷適性を付与するための前処理、印刷された画像の保護・装飾の後処理などに好適に使用でき、また、コート紙などのインクを吸収にくい記録媒体或いは、プラスチックフィルムなどのインクを吸収しない記録媒体に対しても、にじみがなく高画質な画像が得られるなど、多くの優れた特徴、可能性を有する技術である。

40

近年、インク組成物により樹脂製の記録媒体上に形成されたインク画像が、大面積の広告や屋外広告などの用途に供されることが多くなってきた。このような広告用途に使用される場合、高画質な画像が求められ、また、高い生産性も求められる。

**【0004】**

活性エネルギー線硬化型インク組成物の基本構成材料の一例として、重合性化合物、活

50

性エネルギー線によってラジカルなどを発生して重合を開始させる重合開始剤及び着色剤（顔料あるいは染料）を挙げることができる。特に、高い硬化性（耐ブロッキング性）を得るための方法として、重合性化合物自体にも重合開始剤の機能を有する開始基を導入する方法がある。しかしながら、重合性化合物中の開始基の濃度を高めると、開始基の溶解性不足に起因する吐出低下が起こる。また、重合開始剤の分解物などの低分子量成分が硬化膜中に残存し、揮発することで臭気などの問題が生じる。これらのことから耐ブロッキング性が高く、吐出性に優れ、残存低分子量成分が含まれないか、含まれた場合でも極めて微量なインク組成物が求められている。

【0005】

硬化性を向上させる目的で、重合性化合物中に開始基を導入した活性エネルギー線硬化型インク組成物として、例えば、特許文献1には、ラジカル発生基と重合性基を有する高分子化合物と分解性の重合開始剤を使用することが記載されている。

また、特許文献2には、重合性基の異なる2種類の高分子化合物と低分子重合開始剤を使用することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-274077号公報

【特許文献2】特開2009-221281号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、分解性重合開始剤を用いる特許文献1に記載の技術では、低分子量成分が硬化後の膜中に残存する可能性があり、反応性の低分子量成分が揮発したり、インク画像表面に浸出してブロッキングを引き起こしたりする可能性があるため改善の余地がある。

また、特許文献2に記載の技術についても、低分子重合開始剤を用いており、低分子量成分を含むことによる同様の問題点があり、感度を低下させることなく、低分子量の反応性成分を低減させたインク組成物が求められている。

【0008】

本発明は、上記の事情に照らしなされたものであり、硬化後の膜中における低分子量成分の含有量が極めて低く抑えられ、インクジェットに適用した際の吐出回復性に優れ、形成された画像の耐ブロッキング性が良好なインク組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、硬化後の膜中における低分子量成分の含有が低く抑えられ、耐ブロッキング性に優れた画像を形成しうる画像記録方法、及び膜中における低分子量成分の含有が低く抑えられ、耐ブロッキング性に優れた画像を有する印画物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> (a) 下記一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)と、下記一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)とを、含み、前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)が0.5 mmol/gから2.0 mmol/gであり、且つ、前記一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)が1.0 mmol/gから2.5 mmol/gである高分子化合物と、(b)有機溶剤を含有するインク組成物。

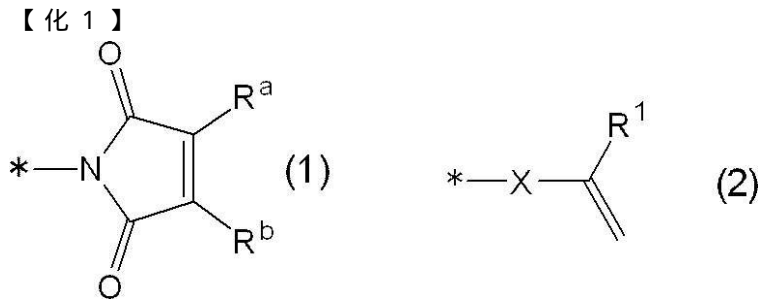
【0010】

10

20

30

40



## 【 0 0 1 1 】

[ 一般式 ( 1 ) 中、 $R^a$  及び  $R^b$  は、各々独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 $R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して隣接する炭素原子と共に 4 員 ~ 6 員の脂環構造を形成してもよい。\* は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。

一般式 ( 2 ) 中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を表し、X は  $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、アリーレン基、アルキレン基、窒素原子が一般式 ( 2 ) 中の  $C=C$  二重結合に結合した含窒素ヘテロ環、又はこれらの 2 以上の組合せからなる 2 価の連結基を表す。\* は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。]

< 2 > 前記一般式 ( 1 ) 中の  $R^a$  及び  $R^b$  の双方がメチル基である < 1 > に記載のインク組成物。

< 3 > 前記一般式 ( 2 ) 中の X が  $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$  及び  $-O-$  から選ばれる 1 以上を含む 2 価の連結基である < 1 > 又は < 2 > に記載のインク組成物。

< 4 > 前記 ( a ) 高分子化合物の重量平均分子量が 5 0 0 0 以上 1 0 0 0 0 0 以下である < 1 > から < 3 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 5 > 前記 ( a ) 高分子化合物の含有量がインク組成物の全質量に対し、5 質量% から 3 0 質量% である < 1 > から < 4 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

## 【 0 0 1 2 】

< 6 > 前記 ( a ) 高分子化合物中の一般式 ( 2 ) で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度 ( I I ) を一般式 ( 1 ) で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度 ( I ) で割った値 [ ( I I ) / ( I ) ] が 0 . 5 から 4 で表される < 1 > から < 5 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 7 > ( a ) 高分子化合物がビニルポリマーである、< 1 > から < 6 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 8 > ( a ) 高分子化合物は主鎖が ( メタ ) アクリレート類を含む共重合体で構成されるビニルポリマーである < 1 > から < 7 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 9 > さらに ( c ) 水を含む < 1 > から < 8 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 1 0 > ( a ) 高分子化合物が、親水性基を有する繰り返し単位 ( a - 3 ) をさらに含む高分子化合物である < 9 > に記載のインク組成物。

< 1 1 > 2 5 での粘度が 2 m P a · s から 3 0 m P a · s であり、インクジェット記録用である < 1 > から < 1 0 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 1 2 > 沸点が 2 8 0 以上、かつ分子量 3 0 0 以下の化合物の含有量が、インク組成物全質量に対して 1 質量% 未満である < 1 > から < 1 1 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

< 1 3 > < 1 1 > に記載のインク組成物を、インクジェット記録装置を用いて記録媒体上に付与してインク画像を形成する工程と、形成された前記インク画像に含まれる有機溶剤を含む液状成分を減ずる乾燥工程と、乾燥された前記インク画像に活性エネルギー線を照射する工程と、を含む画像記録方法。

< 1 4 > 表面温度を 4 0 以上 1 0 0 以下に加温した記録媒体を用いる請求項 1 3 の画像記録方法。

< 1 5 > 画像記録媒体上に、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 項に記載のインク組成物により形成されたか、或いは、< 1 3 > 又は < 1 4 > に記載の画像記録方法によって記録さ

10

20

30

40

50

れた画像を有する印画物。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、硬化後の膜中における低分子量成分の含有量が極めて低く抑えられ、インクジェットに適用した際の吐出回復性に優れ、形成された画像の耐ブロッキング性が良好なインク組成物を提供することができる。

また、本発明は、硬化後の膜中における低分子量成分の含有が低く抑えられ、耐ブロッキング性に優れた画像を形成しうる画像記録方法、及び膜中における低分子量成分の含有が低く抑えられ、耐ブロッキング性に優れた画像を有する印画物を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明のインク組成物、画像記録方法、及び印画物について説明する。

なお、本明細書において、組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

また、本発明のインク組成物において固形分量とは、25においてインク組成物に含まれる成分のうち、溶剤を除く全ての成分の総質量を意味する。本明細書における固形分は、溶剤以外の低分子量成分などの液状の成分も含まれる。

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。

20

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

【0015】

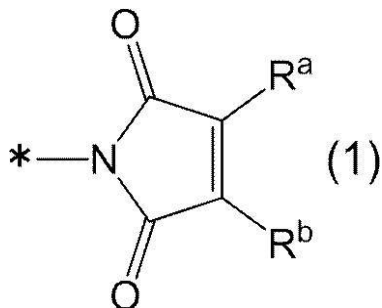
[インク組成物]

本発明のインク組成物は、(a)下記一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)と、下記一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)と、を含み、前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)が0.5mmol/gから2.0mmol/gであり、且つ、下記一般式(2)で表される分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)が1.0mmol/gから2.5mmol/gである高分子化合物、及び(b)有機溶剤を含有するインク組成物である。

30

【0016】

【化2】



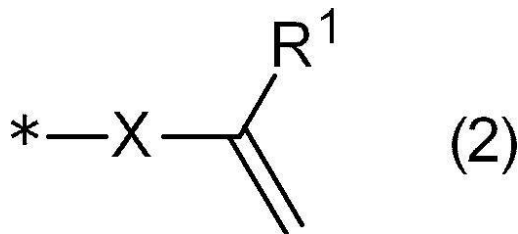
40

【0017】

(一般式(1)中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を表す。R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は互いに結合して隣接する炭素原子と共に4員～6員の脂環構造を形成してもよい。\*は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。)

【0018】

【化 3】



【0019】

(一般式(2)中、 $R^1$ は水素又はメチル基を表し、 $X$ は $-OC(=O)-$ 、 $-NHCO(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、アリーレン基、アルキレン基、窒素原子が一般式(2)中の $C=C$ 二重結合に結合した含窒素ヘテロ環又はこれらの2以上の組合せからなる2価の連結基を表す。 $*$ は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。)

10

【0020】

なお、本明細書においては、前記一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)と、前記一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)と、を後述する特定量で含む上記本発明に係る(a)高分子化合物を、「(a)特定共重合体」と称することがある。

また、前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基を「MI」と、前記一般式(2)で表される分構造における不飽和二重結合を「 $C=C$ 」と称することがある。

20

【0021】

本発明のインク組成物は、上記の各成分を含有することにより、インク組成物をインクジェット記録用として用いた場合の吐出性に優れ、硬化後の膜中に低分子量成分を含まないか、或いは、その含有量が極めて少なく、耐ブロッキング性に優れ、にじみの無い画像を形成することができる。

【0022】

本発明の作用機構は明確ではないが、本発明者らは、以下の如く推測している。

通常、重合性化合物に開始基(反応性基)を多量に導入すると、硬化性は向上する一方で、溶解性は低下する傾向があり、そのような重合性化合物を用いた場合、インク組成物の吐出性が低下する。

30

本発明においては、重合性化合物として使用される(a)特定共重合体が有する一般式(1)で表される部分構造は、一般式(1)で表される部分構造同士で架橋する架橋基であり、一般式(2)で表される部分構造のラジカル重合を開始し得る開始基であり、且つ、この部分構造を分子内に含むことで(a)特定共重合体の溶媒に対する溶解性がより良好になる。また、分子内に、重合性基である一般式(2)で表される部分構造が共存しているために、(a)特定共重合体中にこれらの部分構造が多量に存在しても、一般的な反応性基を有する重合性化合物を用いた場合に比較して、インク組成物の吐出性の低下が生じにくく、硬化性と吐出性の双方が良好となると推定される。さらに、本発明におけるインク組成物は硬化後の膜中に低分子量成分を含まないか、含む場合でも含有量が極めて低く抑えられ、低分子量成分を含む場合に生ずる、インク画像からの低分子量成分の揮発による臭気の問題やインク画像表面への浸出に起因するブロッキングなど、数々の問題点が解消されたものと考えている。

40

【0023】

本発明のインク組成物は、(a)特定共重合体と、(b)有機溶剤を含む溶媒(分散媒)とを含有する。該(a)特定共重合体はさらに親水性基を有する繰り返し単位(a-3)を含んでもよい。さらに、本発明の効果を損なわない限り、添加剤として、例えば、(c)水及び(d)着色剤を含んでもよい。(d)着色剤を含むことで、本発明のインク組成物により、着色画像を得ることができる。また後述するように、各種の目的で、添加剤として他の成分を含んでもよい。

なお、該添加剤は、沸点が280以上、かつ分子量300以下の化合物の含有量が、

50

インク組成物全質量に対して1質量%未満であることが好ましい。

【0024】

以下、本発明のインク組成物（以下、単に「インク組成物」ともいう。）について詳細に説明する。

【0025】

〔(a) 特定共重合体〕

本発明のインク組成物に含まれる、(a) 特定共重合体に含まれる各繰り返し単位及び(a) 特定共重合体の物性について詳細に説明する。

【0026】

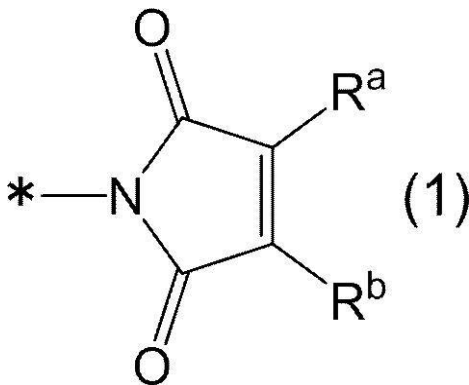
(一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1))

10

(a) 特定共重合体は、下記一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)を含む。

【0027】

【化4】



20

【0028】

一般式(1)中、 $R^a$  及び  $R^b$  は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基を表す。 $R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して隣接する炭素原子と共に4員~6員の脂環構造を形成してもよい。\*は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。

【0029】

一般式(1)中、 $R^a$  又は  $R^b$  で表される炭素数1~6のアルキル基は、直鎖構造であっても、分岐構造であってもよい。該アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中でも、炭素数1~2のアルキル基(メチル基及びエチル基)であることが好ましく、炭素数1のアルキル基(メチル基)であることが特に好ましい。

30

【0030】

一般式(1)において、 $R^a$  又は  $R^b$  で表されるアルキル基は、置換基を有していても、有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

【0031】

$R^a$  及び  $R^b$  は互いに結合して隣接する炭素原子と共に4員~6員の脂環構造を形成していてもよい。

40

【0032】

$R^a$  及び  $R^b$  としては、その双方が炭素数1~6のアルキル基である態様、又は、 $R^a$  及び  $R^b$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に4員~6員の脂環構造を形成していることが好ましく、 $R^a$  及び  $R^b$  の双方が炭素数1~2のアルキル基であることがより好ましく、 $R^a$  及び  $R^b$  の双方が炭素数1のアルキル基であることが更に好ましい。

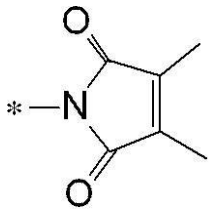
【0033】

以下に、一般式(1)で表される部分構造の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

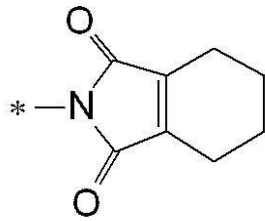
【0034】

50

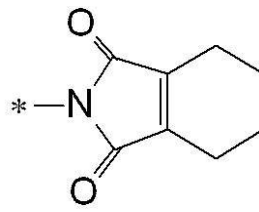
【化5】



(I-1)



(I-2)



(I-3)

【0035】

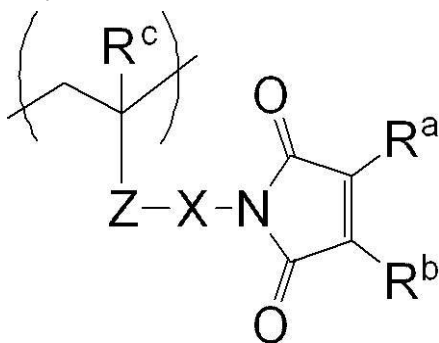
(a) 特定共重合体は、一般式(1)で表される部分構造を、側鎖に複数有する態様であってもよい。

【0036】

一般式(1)で示される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)としては、下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0037】

【化6】



(1-1)

【0038】

一般式(1-1)中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、各々独立に、炭素数1~6のアルキル基を表す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して隣接する炭素原子と共に4員~6員の脂環構造を形成してもよい。 $R^c$ は水素原子又はメチル基を表す。Zは、単結合、 $-COO-^{**}$ 、又は $-CONR^d-^{**}$ を表し、 $R^d$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $^{**}$ はXとの結合位置を表す。Xは2価の有機基を表す。

【0039】

一般式(1-1)における $R^a$ 及び $R^b$ は、前記一般式(1)における $R^a$ 及び $R^b$ とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0040】

一般式(1-1)において、 $R^c$ は水素原子又はメチル基を表す。 $R^c$ はメチル基であることが好ましい。

一般式(1-1)において、Zは、単結合、 $-COO-^{**}$ 、又は $-CONR^d-^{**}$ を表し、 $R^d$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 $^{**}$ はXとの結合位置を表す。Zは $-COO-^{**}$ であることが好ましい。

【0041】

また、前記 $-CONR^d-^{**}$ における $R^d$ は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 $R^d$ で表される炭素数1~4のアルキル基としては、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。該アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基が挙げられる。 $R^d$ は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、即ち、メチル基又はエチル基であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。 $R^d$ がアルキル基を表す場合、該アルキル基は置換基を有していても、置換基を有していてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0042】

一般式(1-1)において、Xは2価の有機基を表す。2価の有機基としては、アルキレン基又はアラルキレン基が挙げられ、炭素数2~20のアルキレン基又は炭素数6~12のアラルキレン基であることが好ましい。Xとしてはアルキレン基であることがより好ましい。

## 【0043】

Xがアルキレン基を表す場合、該アルキレン基は、炭素数2~20であることが好ましく、炭素数2~12であることがより好ましく、炭素数2~8であることがさらに好ましい。Xで表されるアルキレン基の炭素数が、この範囲であることで、(a)特定共重合体における側鎖末端に存在する一般式(1)で示される部分構造の運動性が向上し、本発明の効果がより向上する。

10

## 【0044】

Xで表されるアルキレン基は、直鎖構造であっても、アルキレン鎖中に分岐を有するものであっても、環状構造を有するものであってもよい。また、該アルキレン基は、-O-、-COO-、-OC(=O)-、及び-CONH-から選択される結合をアルキレン鎖中に含んでいてもよい。また、該アルキレン基は、炭素数4以下のアルキル基、水酸基、又は塩素原子で置換されていてもよい。

## 【0045】

一般式(1-1)で表される繰り返し単位としては、 $R^a$ 及び $R^b$ が各々独立に炭素数1~2のアルキル基であり、 $R^c$ がメチル基であり、Zが-COO-\* \*であり、Xが炭素数2~12のアルキレン基であることが好ましい。

20

## 【0046】

(a)特定共重合体に含まれる一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)は、0.5mmol/gから2.0mmol/gであり、0.6mmol/gから1.6mmol/gが好ましく、0.8mmol/gから1.5mmol/gがより好ましい。

上記質量モル濃度は多すぎても、小さすぎても、画像の強度が低下する傾向にある。なお柔軟性に優れたインク画像を形成する場合には、上記の範囲において質量モル濃度が少ない方が好ましい。

なお、(a)特定共重合体に含まれる前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)は、例えば、 $^1\text{H}$  NMR測定やFT-IR測定により測定することができる。

30

## 【0047】

(a)特定共重合体に含まれる一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)(好ましくは一般式(1-1)で表される繰り返し単位)の含有量は、インク組成物により形成される硬化膜(画像)が目的とする性質に応じて適宜選択される。即ち、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)の含有量は、形成された画像の強度と、柔軟性の観点から、(a)特定共重合体の全質量に対し、10質量%~40質量%であることが好ましく、15質量%~40質量%であることがより好ましく、20質量%~35質量%であることがさらに好ましい。

40

(a)特定共重合体には、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

## 【0048】

一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)は、一般式(1)で表される部分構造を有する単量体を共重合成成分の一つとして用いて共重合することにより、(a)特定共重合体に導入することができる。一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)が、一般式(1-1)で表される繰り返し単位である場合、(a)特定共重合体の合成には、下記一般式(1-1')で表される単量体を用いることができる。

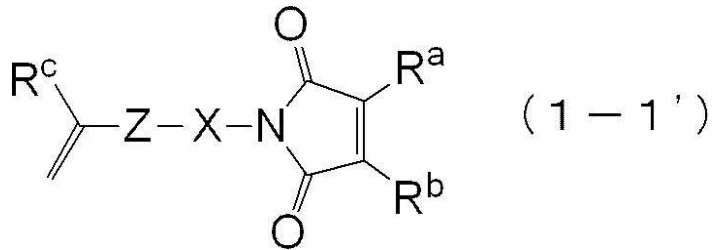
また、一般式(1)で表される部分構造は、高分子反応を用いた方法により導入するこ

50

ともできる。そのような方法としては、例えば、1級アミノ基を有するプレポリマーに、対応する無水物を反応して得る方法や、プレポリマー中の官能基と反応し結合を形成する官能基と一般式(1)で表される部分構造とを有する化合物を、プレポリマーと反応させる方法などが挙げられる。

【0049】

【化7】



10

【0050】

一般式(1-1')中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、Z及びXは、前記一般式(1-1)における $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、Z及びXとそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

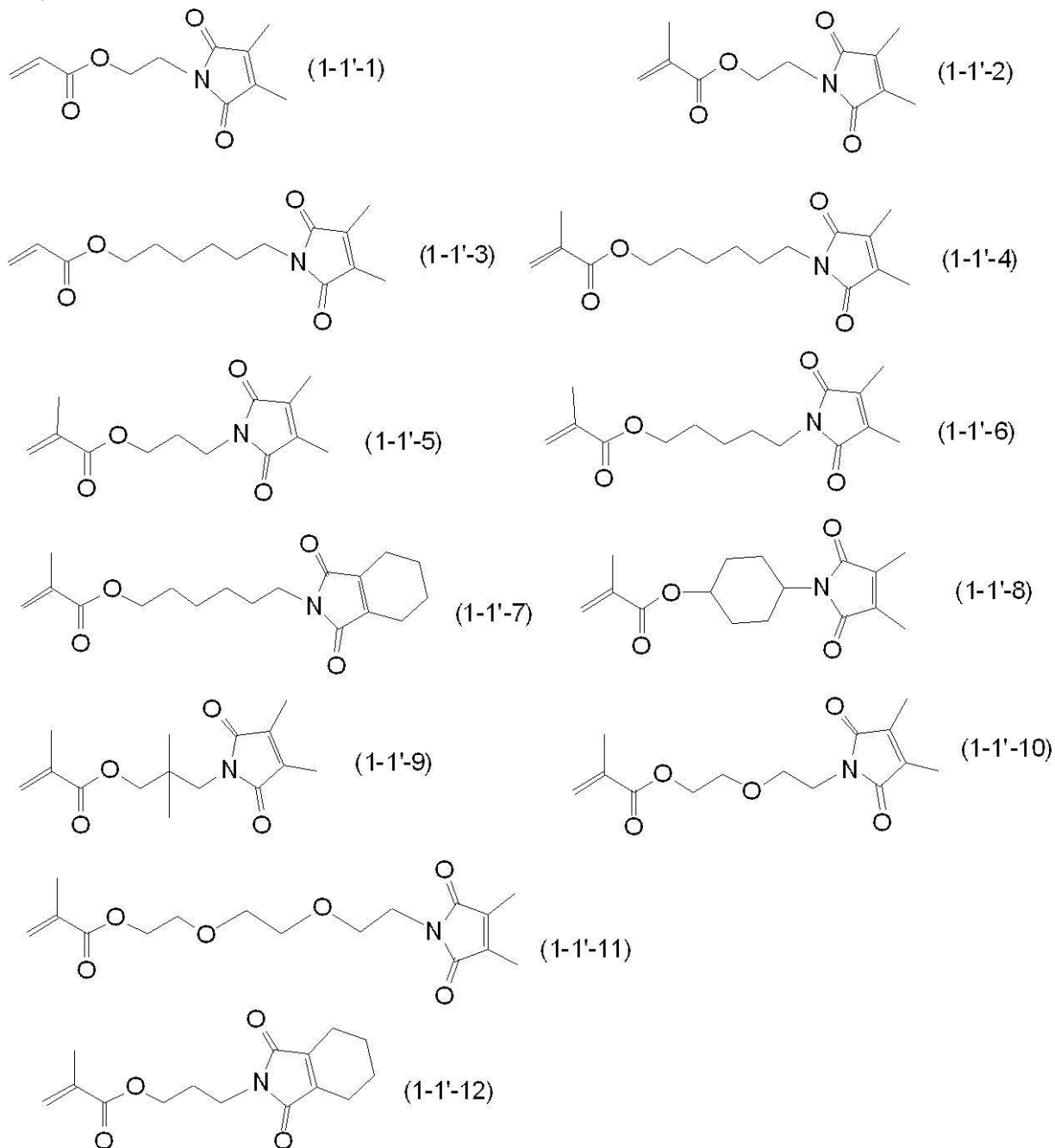
【0051】

一般式(1-1')で表される単量体の好ましい例としては、以下に示す単量体(1-1'-1)~(1-1'-12)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

20

【0052】

## 【化 8】



10

20

30

40

## 【0053】

単量体(1-1'-1)~(1-1'-12)に代表される、一般式(1)で表される部分構造を含む単量体は、例えば、特開昭52-988号公報、特開平4-251258号公報等に記載の方法を参考に製造することができる。

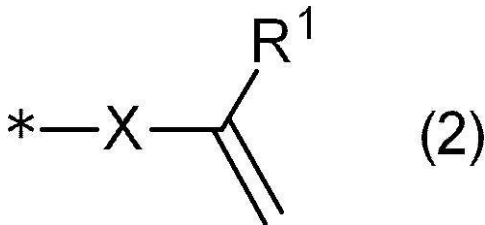
## 【0054】

(一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2))

本発明における(a)特定共重合体は、一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)を特定量含む。

## 【0055】

【化 9】



一般式(2)中、 $R^1$ は水素又はメチル基を表し、 $X$ は $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、アリーレン基、アルキレン基、窒素原子が一般式(2)中の $C=C$ 二重結合に結合した含窒素ヘテロ環から選ばれる2以上の組合せからなる2価の連結基を表し、 $-OC(=O)-$ 、 $-NHC(=O)-$ 、 $-O-$ 、が含まれることが好ましく、 $-NHC(=O)-$ 、 $-O-$ が含まれることがより好ましい。 $*$ は、高分子化合物における主鎖又は側鎖との結合部位を示す。

10

【0056】

一般式(2)で表される部分構造を本発明の(a)特定共重合体に導入するには、公知の方法を用いることができる。例えば、一般式(2)で表される構造とエポキシ基、オキサゾリン基、水酸基又はアミノ基のいずれかを有する前駆体と、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)とカルボキシル基を有する繰り返し単位を共に有する高分子化合物とを反応して得る方法、一般式(2)で表される構造とカルボキシル基と、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)とエポキシ基、オキサゾリン基、水酸基又はアミノ基のいずれかを有する繰り返し単位を共に有する高分子化合物とを反応する方法、一般式(2)で表される構造とイソシアネート基を有する前駆体と、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)と水酸基又はアミノ基を有する繰り返し単位を共に有する高分子化合物とを反応して得る方法、一般式(2)で表される構造とホルミル基と、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位とアミノ基を有する繰り返し単位を共に有する高分子化合物とを反応する方法、一般式(2)で表される構造とアミノ基と、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位とホルミル基を有する繰り返し単位を共に有する高分子化合物とを反応する方法などが挙げられる。

20

30

【0057】

(a)特定共重合体における一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)は $1.0\text{ mmol/g} \sim 2.5\text{ mmol/g}$ であり、 $1.3\text{ mmol/g} \sim 2.5\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $1.5\text{ mmol/g} \sim 2.5\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)が上記範囲であることで、本発明に係る(a)特定共重合体の硬化性に優れ、好適な耐ブロッキング性が得られる。

【0058】

(a)特定共重合体における繰り返し単位(a-2)の含有量は20質量%~65質量%であることが好ましく、25質量%~60質量%であることがより好ましく、30質量%~50質量%であることがさらに好ましい。

40

(a)特定共重合体には、一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)を1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。

なお、(a)特定共重合体に含まれる前記一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)は、例えば、 $^1\text{H}$  NMR測定やFT-IR測定により測定することができる。

【0059】

本発明に係る(a)特定共重合体は、本発明の効果を損なわない限り、目的に応じて、前記繰り返し単位(a-1)及び繰り返し単位(a-2)以外の繰り返し単位を含んでい

50

てもよい。以下、本発明に係る ( a ) 特定共重合体が含まうる、繰り返し単位 ( a - 1 ) 及び繰り返し単位 ( a - 2 ) 以外の繰り返し単位について説明する。

( 親水性基を有する繰り返し単位 ( a - 3 ) )

本発明における ( a ) 特定共重合体は、親水性基を有する繰り返し単位 ( a - 3 ) を含んでもよい。

前記親水性基としては、( a ) 特定共重合体の親水性を高める機能を有する基であれば特に限定されず、ノニオン性親水性基であってもよいし、イオン性親水性基 ( 例えば、アニオン性親水性基又はカチオン性親水性基 ) であってもよい。

【 0 0 6 0 】

ノニオン性親水性基には、特に限定されないが、例えば、窒素原子又は酸素原子を含む複素環構造から水素原子を 1 個除いた残基、アミド基、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルコール性水酸基、又はポリアルキレンオキシ構造を有する基等のノニオン性親水性基が挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

窒素原子又は酸素原子を含む複素環構造から水素原子を 1 個除いた残基における該複素環構造としては、 $\beta$ -ブチロラクトン等のラクトン類；2-ピロリドン、エチレンウレア等の環状ウレア類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル類；等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

アミド基としては、炭素数 2 ~ 10 のアミド基が好ましく、アミド基における窒素原子には水素原子が結合していることが好ましい。

20

【 0 0 6 3 】

アルキル置換カルバモイル基としては、カルバモイル基が有する窒素原子に結合する水素原子がアルキル基で置換されたモノアルキルカルバモイル基、又は、カルバモイル基が有する窒素原子に結合する 2 つの水素原子がアルキル基で置換されたジアルキルカルバモイル基が挙げられる。該アルキル基は、更に水酸基等の置換基を有していてもよい。これらのアルキル置換カルバモイル基中でも、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は水酸基で置換された炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されたモノアルキルカルバモイル基が好ましい。

【 0 0 6 4 】

ポリアルキレンオキシ構造を有する基としては、特に限定されないが、炭素数 1 から 4 のアルキレンオキシ基を繰り返し単位に有するポリアルキレンオキシ構造が好ましい。ポリアルキレンオキシ構造中のアルキレンオキシ基は 1 種であってもよいし、複数種のアルキレンオキシ基が組み合わせられていてもよい。ポリアルキレンオキシ構造の末端基としては、水酸基又はアルコキシ基が好ましく、水酸基又はメトキシ基がより好ましい。

30

【 0 0 6 5 】

イオン性親水性基としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、フェノール性水酸基、又は 4 級アンモニウム基等のイオン性親水性基が挙げられる。該イオン性親水性基は塩を形成していてもよい。

【 0 0 6 6 】

イオン性親水性基が塩を形成している場合、対塩としては、アルカリ金属塩 ( Li、Na、K 等 )、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。この中でもアルカリ金属塩 ( Li、Na、K 等 ) 又はアンモニウム塩が好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

これらの親水性基の中でも、アミド基、カルバモイル基、アルキル置換カルバモイル基、アルコール性水酸基、ポリアルキレンオキシ構造を有する基、カルボキシル基、スルホ基、及びこれらの塩が好ましく、アルコール性水酸基、アルキル置換カルバモイル基、カルボキシル基、スルホ基、及びこれらの塩であることが更に好ましい。また、特に好ましくは、カルボキシル基及びその塩である。

【 0 0 6 8 】

前記親水性基を有する繰り返し単位 ( a - 3 ) としては、下記一般式 ( 3 ) で表される

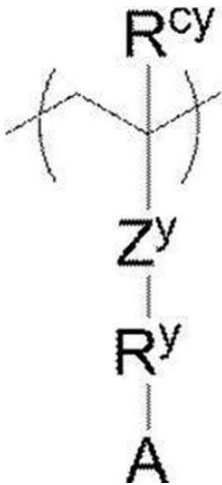
50

繰り返し単位であることが好ましい。

本発明における (a) 特定共重合体が、更に親水性基を有する繰り返し単位を含む場合、該親水性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0069】

【化10】



(3)

10

【0070】

20

一般式 (3) 中、 $R^{cy}$  は水素原子又はメチル基を表す。 $Z^y$  は  $-COO-***$ 、 $-CONR^{dy}-***$ 、又は、単結合を表し、 $R^{dy}$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $R^y$  は、単結合、アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基を表す。 $A$  は親水性基を表す。なお、 $***$  は、 $Z^y$  が  $R^y$  に結合する位置を表す。

【0071】

一般式 (3) について詳細に説明する。

一般式 (3) 中、 $R^{cy}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

【0072】

30

一般式 (3) 中、 $Z^y$  は、 $-COO-***$ 、 $-CONR^{dy}-***$ 、又は単結合を表し、 $-COO-***$  であることが好ましい。なお、 $***$  は、 $Z^y$  が  $R^y$  に結合する位置である。

【0073】

$R^{dy}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。炭素数 1 ~ 4 のアルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基を表す。 $R^{dy}$  は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 2 のアルキル基 (即ち、メチル基又はエチル基) であることが好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

【0074】

40

$R^{dy}$  は、置換基を有していても、置換基を有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。 $R^{dy}$  が有していてもよい置換基としては、炭素数 6 ~ 8 のアリーレン基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ヒドロキシシル基、カルボキシシル基、ハロゲン原子 ( $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$  等) 等が挙げられる。

【0075】

一般式 (3) において、 $R^y$  は、単結合、又は、アルキレン基、アリーレン基及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基を表し、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキレン基であることが好ましい。

$R^y$  が、アルキレン基、アリーレン基、及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基である場合、これらの基は、置換基を有していても、置換基を有していなくてもよい。また、 $R^y$  で表されるアルキレン基、アリーレン基、及びアラルキレン基は、その構造中に

50

、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、又はウレタン結合が存在していてもよい。  
一般式(3)において、R<sup>Y</sup>は単結合であることが好ましい。

【0076】

R<sup>Y</sup>が、アルキレン基、アリーレン基、及びアラルキレン基からなる群から選ばれる基である場合、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、炭素数6~8のアリール基、炭素数1~8のアルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I等)等が挙げられる。

【0077】

R<sup>Y</sup>が炭素数1~20のアルキレン基である場合、該アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。R<sup>Y</sup>がアルキレン基である場合の炭素数は2~12であることがより好ましく、炭素数2~8であることがさらに好ましい。R<sup>Y</sup>のアルキレン基の具体例としては、-CH<sub>2</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-、-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-、C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>-、1,4-trans-シクロヘキシレン基、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OCO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OCO-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>-、-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CONH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-OCO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-、-CH<sub>2</sub>-OCONHC<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-、等が挙げられる。

10

【0078】

R<sup>Y</sup>が炭素数6~20のアリーレン基である場合、該アリーレン基の炭素数は6~18であることが好ましく、6~14であることがさらに好ましく、6~10であることが特に好ましい。R<sup>Y</sup>で表されるアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ピフェニレン基、-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、ナフチレン基等が挙げられる。

20

【0079】

R<sup>Y</sup>が炭素数7~20のアラルキレン基である場合、該アラルキレン基の炭素数は7~18であることが好ましく、7~14であることがさらに好ましく、7~10であることが特に好ましい。R<sup>Y</sup>で表されるアラルキレン基の具体例としては、-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-、-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OCO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-等が挙げられる。

【0080】

一般式(3)中のAで表される親水性基としては、既述の親水性基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

30

【0081】

(a)特定共重合体が、一般式(3)で表される繰り返し単位を有する場合、(a)特定共重合体における一般式(3)で表される繰り返し単位の含有量は以下の通りである。

一般式(3)における親水性基Aがイオン性親水性基である場合、一般式(3)で表される繰り返し単位の含有量は、(a)特定共重合体中、5質量%~50質量%であることが好ましく、5質量%~40質量%が更に好ましく、1質量%~20質量%が特に好ましい。

一般式(3)における親水性基Aがノニオン性親水性基である場合、(a)特定共重合体中、20質量%~95質量%であることが好ましく、30質量%~80質量%が更に好ましく、30質量%~70質量%が特に好ましい。

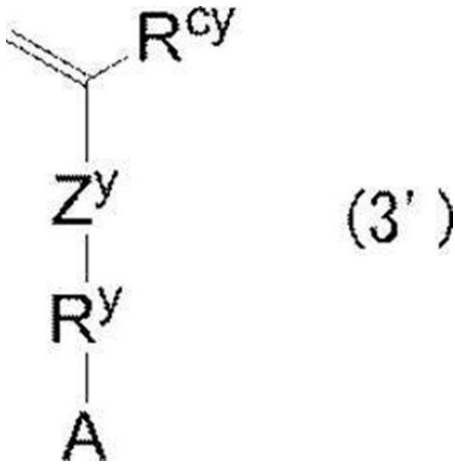
40

【0082】

一般式(3)で表される繰り返し単位は、下記一般式(3')で表される単量体に由来するものであり、これら単量体を共重合成分として含むことで(a)特定共重合体中に繰り返し単位(a-3)が導入される。

【0083】

【化 1 1】



10

【0084】

一般式(3')における、 $R^{cy}$ 、 $Z^y$ 、 $R^y$ 、及びAは、前記一般式(3)における $R^{cy}$ 、 $Z^y$ 、 $R^y$ 、及びAとそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0085】

一般式(3')で表される単量体の好ましい例としては以下に示す単量体化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

【0086】

20

メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-co-プロピレングリコール)(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、グリセロール(メタ)アクリレート(メタ)アクリロイロキシエチルエチエンウレア、ビニルピロリドン、3-(メタ)アクリロイロキシ-ブチロラクトン、アクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸テトラブチルアンモニウム、モノ(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、モノ(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸ナトリウム、モノ(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸ナトリウム、(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニル安息香酸等が挙げられる。

30

【0087】

一般式(3')で表される単量体としては、市販の化合物を用いることができる他、一般的に知られている公知慣用の方法により製造することができる。

【0088】

また、本発明においては、一般式(3')で表される単量体の他に、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸及びその無水物、さらにこれらより誘導されるジカルボン酸塩も好ましく使用することができる。

40

【0089】

(a)特定共重合体における親水性基を有する繰り返し単位の含有量は、親水性基の種類により好ましい含有量が異なるが、(a)特定共重合体が水溶性となる含有量とすることが好ましい。

ここで、(a)特定共重合体が水溶性を示すとは、(a)特定共重合体が、25の水に対して3質量%以上溶解できることを意味する。

【0090】

(a)特定共重合体が、繰り返し単位(a-3)を含む場合の、繰り返し単位(a-3)の含有量は5質量%~30質量%であることが好ましく、5質量%~25質量%であることがより好ましく、10質量%~20質量%であることがさらに好ましい。

50

(a) 特定共重合体には、親水性基を有する繰り返し単位 (a - 3) を 1 種のみ含んでいてもよく、2 種以上含んでいてもよい。

【0091】

(疎水性基を有する繰り返し単位 (a - 4) )

(a) 特定共重合体は、疎水性基を有する繰り返し単位 (a - 4) を含んでもよい。疎水性の官能基を有する繰り返し単位を含むことで、(a) 特定共重合体の極性が適切に維持され、インク組成物により形成されたインク画像は、耐水性に優れるとともに、非吸収性の記録媒体への密着性に優れるものとなる。

疎水性基を有する繰り返し単位 (a - 4) としては、繰り返し単位 (a - 4) のみで構成される重量平均分子量が 10,000 以上のホモポリマーの、25 の水への溶解度が 1.0 質量%未満である、ビニルモノマー由来の繰り返し単位であれば制限無く使用でき、なかでも (メタ) アクリル酸のアルキルエステル及び、アラキルエステルから選ばれるモノマー由来の繰り返し単位が好適に使用される。

なかでも、(a) 特定共重合体の極性を適切な範囲に調整するという観点から、疎水性基としては、総炭素数が 5 ~ 22 のアルキル基が好ましく、炭素数 8 ~ 22 のアルキル基がより好ましく、炭素数 8 ~ 14 のアルキル基がさらに好ましい。即ち、アルキルアクリレートの場合には、炭素数 4 ~ 19 のアルキル基を有するエステルであり、炭素数 4 ~ 13 のアルキル基を有するエステルが好ましい。アルキルメタクリレートの場合には、炭素数 4 ~ 18 のアルキル基を有するエステルであり、炭素数 4 ~ 10 のアルキル基を有するエステルが好ましい。

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖を有するものであって、環状であってもよい。また、ベンジル基やフェノキシエチル基などのアラキルエステルであってもよい。

【0092】

本発明に係る (a) 特定共重合体が含みうる繰り返し単位 (a - 4) を以下に例示するが、本発明の (a - 4) はこれらに限定的されない。(a - 4) の具体例としては、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、n - プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (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、tert - ブチル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ステアрил (メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられ、なかでも、n - プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、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、tert - ブチル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類、スチレンや - メチルスチレン、4 - メチルスチレン等のスチレン類、クロロエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類などが挙げられ、なかでも、総炭素数が 5 ~ 22 のアルキル基で置換された (メタ) アクリル酸エステル類である、n - プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、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、tert - ブチル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ステアрил (メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが好ましく、n - プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、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、tert - ブチル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレートなどがより好ましい。また、n - ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert - ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、

イソボロニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0093】

(a) 特定共重合体には、繰り返し単位(a-4)を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

(a) 特定共重合体は繰り返し単位(a-4)を含まなくてもよいが(0質量%)、含む場合の、疎水性基を有する繰り返し単位(a-4)の含有量は、共重合体の極性を低下させる観点から、(a) 特定共重合体中、0質量%を超え40質量%以下の範囲が好ましく、0質量%を超え30質量%以下がより好ましく、0質量%を超え25質量%以下の範囲であることが最も好ましい。

10

【0094】

本発明のインク組成物に含まれる(a) 特定共重合体の重量平均分子量は5,000以上100,000以下の範囲であることが好ましく、インクジェット記録用に適用した際、吐出性を高める観点から、10,000以上80,000以下の範囲であることがより好ましい。

なお、前記重量平均分子量は、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 SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用い、カラムオープンの設定温度を40として測定した。分子量の算出には標準ポリスチレンを用いた。

20

【0095】

本発明における(a) 特定共重合体中の一般式(2)で表される部分構造における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)を一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)を割った値は硬化性がより向上するという観点から0.5から4であることが好ましく、1から3がより好ましい。

【0096】

本発明における(a) 特定共重合体の含有量は、インク組成物の全質量に対し、5質量%~30質量%であることが好ましく、5質量%~25質量%であることがより好ましく、5質量%~20質量%であることがさらに好ましい。

30

【0097】

本発明のインク組成物に含まれる(a) 特定共重合体はビニルポリマーであることが好ましく、主鎖が(メタ)アクリレート類を含む共重合体で構成されるビニルポリマーであることがより好ましい。

【0098】

本発明にかかる(a) 特定共重合体は、例えば、一般式(1)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-1)を形成するための単量体と、一般式(2)で表される部分構造を有する繰り返し単位(a-2)を形成するための単量体と、所望に以下の繰り返し単位を含む場合には、親水性基を有する繰り返し単位(a-3)を形成するための単量体と、疎水性基を有する繰り返し単位(a-4)を形成するための単量体とを、公知の重合方法により重合し、必要に応じて酸性基をアルカリ金属の水酸化物等により中和することにより得ることができる。具体的には、例えば、特開2008-24830号公報、特開2009-221281号公報、特開昭52-988号公報、特開昭55-154970号公報、Langmuir 18巻14号5414~5421頁(2002年)等に記載の重合方法に準じた方法で、(a) 特定共重合体を製造することができる。

40

【0099】

[(b) 有機溶剤]

本発明のインク組成物は有機溶剤を含有する。

ここで有機溶剤とは、エチレン性二重結合などの重合性基を有しない低分子量液体を指し、インク硬化膜中の有機溶剤の含有量を低減する観点から、分子量が220以下、かつ

50

沸点が 280 以下の液体を用いることが好ましい。

【0100】

本発明で用いることのできる有機溶剤としては、例えば、下記のもの挙げられる。

- ・アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）、
- ・多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-メチルプロパンジオール等）、
- ・多価アルコールエーテル類（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエチレングリコールの炭素数1から4のアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のジエチレングリコールの炭素数1から4のアルキルエーテル類、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のトリエチレングリコールの炭素数1から4のアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のプロピレングリコールの炭素数1から4のアルキルエーテル、ジプロピレングリコールの炭素数1から4のアルキルエーテル、トリプロピレングリコールのメチルエーテル等）、

10

【0101】

- ・アミド類（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、メトキシプロピオンアミド、N-メチルメトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチルメトキシプロピオンアミド、n-ブトキシプロピオンアミド、N-メチルn-ブトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチルn-ブトキシプロピオンアミド等）、
- ・複素環類（例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチレンウレア等）、
- ・ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、
- ・スルホン類（例えば、スルホラン等）、
- ・エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル等）、
- ・その他（尿素、アセトニトリル等）、

20

30

【0102】

好ましい有機溶剤としては、多価アルコール類、多価アルコールエーテル類、複素環類が挙げられ、これらを併用してもよい。

【0103】

多価アルコール類では、2-メチルプロパンジオールが好ましい。

多価アルコールエーテル類では、いわゆるグリコールエーテル類が好ましく、具体的には、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましく、ジプロピレングリコールジメチルエーテルが更に好ましい。

40

複素環類としては、2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンウレア等が好ましく、2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトンが特に好ましい。

【0104】

有機溶剤は、単独もしくは複数を併用してもよい。有機溶剤のインク組成物中における添加量としては、水の含有量が5%未満のインクでは、総量で60質量%~95質量%が好ましく、より好ましくは70質量%~90質量%である。また、水の含有量が5%以上のインクでは、総量で5質量%~50質量%が好ましく、より好ましくは10質量%~30質量%である。

【0105】

50

## 〔(c)水〕

本発明のインク組成物は水を含有してもよい。

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

本発明のインク組成物に水を含有する場合、その含有量は、10質量%～97質量%であることが好ましく、30質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～85質量%であることがより好ましい。

## 【0106】

## (d)着色剤

本発明のインク組成物は、着色剤を含有してもよく、着色剤を含有することにより着色インク組成物となる。

着色剤としては、染料及び顔料が挙げられ、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐久性の観点からは、顔料であることが好ましい。

## 【0107】

着色剤として顔料を用いる場合、該顔料は顔料分散物としてインク組成物に含有させることができる。着色剤として顔料分散物を用いることは、耐溶剤性向上の観点から好ましい。顔料分散物としては、顔料を顔料分散剤で分散したものの他、自己分散顔料も用いることができる。

## 【0108】

## (顔料)

着色剤として用いられる顔料としては、一般に用いられる有機顔料、無機顔料等を用いることができる。通常、市販されている顔料はいずれも使用でき、さらに、市販の顔料分散体や表面処理剤などで予め処理された顔料、例えば、顔料を分散媒としての不溶性の樹脂等に分散させたもの、あるいは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等も、本発明の効果を損なわない限りにおいて用いることができる。

これらの顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年刊)、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報、特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

## 【0109】

本発明に用いる有機顔料及び無機顔料としては、例えば、イエロー色を呈するものとして、C.I.ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C.I.ピグメントイエロー74の如きモノアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー12(ジスアジイエロー等)、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー16、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー219の如きジスアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)の如きアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー95(縮合アゾイエロー等)、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー94、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー166の如き縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー24(フラバントロンイエロー)の如きアントラキノン系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、C.I.ピグメントイエロー138(キノフタロンイエロー)の如きキノフタロン顔料、C.I.ピグメントイエロー139(イソインドリンイエロー)の如きイソインドリン顔料、C.I.ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)の如きニトロソ顔料、C.I.ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料、C.I.ピグメントイエロー120(ベンズイミダゾロンイエロー)C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー175

10

20

30

40

50

、C . I . ピグメントイエロー 180、C . I . ピグメントイエロー 181、C . I . ピグメントイエロー 194 等の如きアセトロン顔料、C . I . ピグメントイエロー 150 の如きニッケルアゾ顔料等が挙げられる。これらのなかでも、C . I . ピグメントイエロー 74、C . I . ピグメントイエロー 120、C . I . ピグメントイエロー 150、C . I . ピグメントイエロー 151、C . I . ピグメントイエロー 154、C . I . ピグメントイエロー 155、C . I . ピグメントイエロー 180 などが好ましく用いられる。

【0110】

赤あるいはマゼンタ色を呈するものとしては、例えば、C . I . ピグメントレッド 3 (トルイジンレッド等) の如きモノアゾ系顔料、C . I . ピグメントレッド 1、C . I . ピグメントレッド 4、C . I . ピグメントレッド 6 等の如き B - ナフトール顔料、C . I . ピグメントレッド 38 (ピラズロンレッド B 等) の如きジスアゾ顔料、C . I . ピグメントレッド 53 : 1 (レーキレッド C 等) や C . I . ピグメントレッド 57 : 1 (ブリリアントカーミン 6 B 等)、C . I . ピグメントレッド 52 : 1、C . I . ピグメントレッド 48 (B - オキシナフト酸レーキ等) の如きアゾレーキ顔料、C . I . ピグメントレッド 144 (縮合アゾレッド等)、C . I . ピグメントレッド 166、C . I . ピグメントレッド 220、C . I . ピグメントレッド 214、C . I . ピグメントレッド 221、C . I . ピグメントレッド 242 の如き縮合アゾ顔料、C . I . ピグメントレッド 174 (フロキシシン B レーキ等)、C . I . ピグメントレッド 172 (エリスロシンレーキ等) の如き酸性染料レーキ顔料、C . I . ピグメントレッド 81 (ローダミン 6 G' レーキ等) の如き塩基性染料レーキ顔料、C . I . ピグメントレッド 177 (ジアントラキノニルレッド等) の如きアントラキノ系顔料、C . I . ピグメントレッド 88 (チオインジゴボルドー等) の如きチオインジゴ顔料、C . I . ピグメントレッド 194 (ペリノンレッド等) の如きペリノン顔料、

10

20

【0111】

C . I . ピグメントレッド 149 (ペリレンスカーレット等)、C . I . ピグメントレッド 179、C . I . ピグメントレッド 178、C . I . ピグメントレッド 190、C . I . ピグメントレッド 224、C . I . ピグメントレッド 123、C . I . ピグメントレッド 224 の如きペリレン顔料、C . I . ピグメントバイオレット 19 (無置換キナクリドン)、C . I . ピグメントレッド 122 (キナクリドンマゼンタ等)、C . I . ピグメントレッド 262、C . I . ピグメントレッド 207、C . I . ピグメントレッド 209 の如きキナクリドン顔料及び、前記複数のキナクリドン顔料の固溶体であるキナクリドン顔料、C . I . ピグメントレッド 180 (イソインドリノンレッド 2 B L T 等) の如きイソインドリノン顔料、C . I . ピグメントレッド 83 (マダーレーキ等) の如きアリザリンレーキ顔料、C . I . ピグメントレッド 171、C . I . ピグメントレッド 175、C . I . ピグメントレッド 176、C . I . ピグメントレッド 185、C . I . ピグメントレッド 208 の如きナフトロン顔料、C . I . ピグメントレッド 247 の如きナフトール A S 系レーキ顔料、C . I . ピグメントレッド 2、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 21、C . I . ピグメントレッド 170、C . I . ピグメントレッド 187、C . I . ピグメントレッド 256、C . I . ピグメントレッド 268、C . I . ピグメントレッド 269 の如きナフトール A S 顔料、C . I . ピグメントレッド 254、C . I . ピグメントレッド 255、C . I . ピグメントレッド 264、C . I . ピグメントレッド 27 の如きジケトピロロピロール顔料等が挙げられる。これらのなかでも、C . I . ピグメントバイオレット 19 (無置換キナクリドン)、C . I . ピグメントレッド 122 (キナクリドンマゼンタ等)、C . I . ピグメントレッド 262、C . I . ピグメントレッド 207、C . I . ピグメントレッド 209 の如きキナクリドン顔料及び、これらのキナクリドン顔料を複数含む固溶体であるキナクリドン顔料等が好ましい。

30

40

【0112】

青あるいはシアン色を呈する顔料としては、例えば、C . I . ピグメントブルー 25 (ジアニジンブルー等) の如きジスアゾ系顔料、C . I . ピグメントブルー 15、C . I . ピグメントブルー 15 : 1、C . I . ピグメントブルー 15 : 2、C . I . ピグメント

50

ブルー 15 : 3、C . I . ピグメントブルー 15 : 4、C . I . ピグメントブルー 15 : 6、C . I . ピグメントブルー 16 (フタロシアニンブルー等) の如きフタロシアニン顔料、C . I . ピグメントブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等) の如き酸性染料レーキ顔料、C . I . ピグメントブルー 1 (ピクロチアピュアブルー B O レーキ等) の如き塩基性染料レーキ顔料、C . I . ピグメントブルー 60 (インダントロンブルー等) の如きアントラキノン系顔料、C . I . ピグメントブルー 18 (アルカリブルー V - 5 : 1) の如きアルカリブルー顔料等が挙げられる。これらのなかでも、C . I . ピグメントブルー 15、C . I . ピグメントブルー 15 : 1、C . I . ピグメントブルー 15 : 2、C . I . ピグメントブルー 15 : 3、C . I . ピグメントブルー 15 : 4、C . I . ピグメントブルー 15 : 6 などの銅フタロシアニン顔料等が好ましい。

10

#### 【0113】

緑色を呈する顔料としては、例えば、C . I . ピグメントグリーン 7 (フタロシアニングリーン)、C . I . ピグメントグリーン 36 (フタロシアニングリーン) の如きフタロシアニン顔料、C . I . ピグメントグリーン 8 (ニトロソグリーン)、C . I . ピグメントグリーン 10 等の如きアゾ金属錯体顔料等が挙げられる。

オレンジ色を呈する顔料としては、例えば、C . I . ピグメントオレンジ 66 (イソインドリンオレンジ) の如きイソインドリン系顔料、C . I . ピグメントオレンジ 51 (ジクロロピラントロンオレンジ) の如きアントラキノン系顔料、C . I . ピグメントオレンジ 2、C . I . ピグメントオレンジ 3、C . I . ピグメントオレンジ 5 の如き - ナフトール顔料、C . I . ピグメントオレンジ 4、C . I . ピグメントオレンジ 22、C . I . ピグメントオレンジ 24、C . I . ピグメントオレンジ 38、C . I . ピグメントオレンジ 74 等の如きナフトール A S 顔料、C . I . ピグメントオレンジ 61 等の如きイソインドリノン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 43 等の如きペリノン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 15、C . I . ピグメントオレンジ 16 等の如きジスアゾ顔料、C . I . ピグメントオレンジ 48、C . I . ピグメントオレンジ 49 等の如きキナクリドン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 36、C . I . ピグメントオレンジ 62、C . I . ピグメントオレンジ 60、C . I . ピグメントオレンジ 64、C . I . ピグメントオレンジ 72 等の如きアセトロン顔料、C . I . ピグメントオレンジ 13、C . I . ピグメントオレンジ 34 等の如きピラゾロン顔料、が挙げられる。

20

茶色を呈する顔料としては、例えば、C . I . ピグメントブラウン 25、C . I . ピグメントブラウン 32 等のナフトロン顔料などが挙げられる。

30

#### 【0114】

黒色を呈する顔料としては、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、C . I . ピグメントブラック 1 (アニリンブラック) 等の如きインダジン顔料、C . I . ピグメントブラック 31、C . I . ピグメントブラック 32 の如きペリレン顔料等が挙げられる。これらのなかでも、C . I . ピグメントブラック 7 が好ましい。

白色顔料としては、例えば、塩基性炭酸鉛 ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 、いわゆる、シルバーホワイト)、酸化亜鉛 ( $ZnO$ 、いわゆる、ジンクホワイト)、酸化チタン ( $TiO_2$ 、いわゆる、チタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3$ 、いわゆる、チタンストロンチウムホワイト) などが利用可能であり、これらのなかでも、酸化チタンが好ましい。白色顔料に使用される無機粒子は単体でもよいし、例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等の酸化物や有機金属化合物、有機化合物との複合粒子であってもよい。

40

#### 【0115】

ここで、酸化チタンは他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく化学的、物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、さらに、酸やアルカリ、その他の環境に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンを利用することが好ましい。もちろん、必要に応じて他の白色顔料 ( 列挙した白色顔料以外であってもよい。 ) を使用してもよい。

#### 【0116】

50

白色以外の顔料は、平均粒径が小さいほど発色性に優れるため、顔料分散物を白色以外の顔料分散物に適用する場合であれば、顔料分散物に含有される顔料の平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらに好ましくは $0.02\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \mu\text{m}$ の範囲である。

また、顔料の最大粒径は、 $3\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。顔料の粒径は、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件の設定などにより調整することができる。また、本発明のインク組成物を、白色のインク組成物として調製する場合であれば、顔料分散物に含有される顔料の平均粒径は、十分な隠蔽性を与える観点から、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ 程度である。白色の顔料分散物とする場合についても、顔料の最大粒径は、 $3\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0117】

(分散剤)

着色剤として顔料を用いる場合には、顔料粒子を調製する際に、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよく、用いることのできる顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体及びこれらの塩を挙げることができる。

20

【0118】

また、本発明のインク組成物には、自己分散顔料を用いることもできる。本発明でいう自己分散顔料とは、分散剤なしで分散が可能な顔料を指し、特に好ましくは、表面に極性基を有している顔料粒子である。

【0119】

本発明でいう表面に極性基を有する顔料粒子とは、顔料粒子表面に直接極性基で修飾させた顔料、あるいは有機顔料母核を有する有機物で直接に又はジョイントを介して極性基が結合しているもの(以下、顔料誘導体という)をいう。

30

極性基としては、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、燐酸基、硼酸基、水酸基が挙げられるが、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基であり、更に好ましくは、スルホン酸基である。

【0120】

このような表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、例えば、WO97/48769号公報、特開平10-110129号公報、特開平11-246807号公報、特開平11-57458号公報、同11-189739号公報、特開平11-323232号公報、特開2000-265094号公報等に記載の顔料粒子表面を適当な酸化剤で酸化させることにより、顔料表面の少なくとも一部に、スルホン酸基もしくはその塩といった極性基を導入する方法が挙げられる。具体的には、カーボンブラックを濃硝酸で酸化したり、カラー顔料の場合は、スルフォランやN-メチル-2-ピロリドン中で、スルファミン酸、スルホン化ピリジン塩、アミド硫酸などで酸化することにより調製することができる。これらの反応で、酸化が進みすぎ、水溶性となってしまった物は除去、精製することにより、顔料分散体を得ることができる。また、酸化によりスルホン酸基を表面に導入した場合は、酸性基を必要に応じて、塩基性化合物を用いて中和してもよい。

40

【0121】

そのほかの表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、特開平11-49974号公報、特開2000-273383号公報、同2000-303014号公報等に記載の顔料誘導体をミリングなどの処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特願2000-

50

377068、同2001-1495、同2001-234966に記載の顔料を顔料誘導体と共に溶剤で溶解した後、貧溶剤中で晶析させる方法等を挙げることができ、いずれの方法でも容易に、表面に極性基を有する顔料粒子を得ることができる。

【0122】

顔料表面における極性基は、フリーでも塩の状態でもよいし、あるいはカウンターカチオンを有していてもよい。カウンターカチオンとしては、例えば、無機塩（リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、アンモニウム）、有機塩（トリエチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ピリジニウム、トリエタノールアンモニウム等）が挙げられ、好ましくは1価の価数を有するカウンターカチオンである。

10

【0123】

本発明におけるインク組成物全量に対する着色剤の含有量は、0.5質量%～10質量%が好ましく、0.5質量%～8質量%が更に好ましい。

【0124】

〔その他の添加剤〕

本発明のインク組成物には、必須成分である前記（a）特定共重合体、（b）有機溶剤に加えて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて、上記好ましい添加成分である（c）水、（d）着色剤、さらには、インク組成物に使用される公知の添加剤を併用することができる。以下、インク組成物に使用しうる（c）水、及び（d）着色剤、以外の添加剤について説明する。

20

【0125】

（樹脂粒子）

本発明のインク組成物は、樹脂粒子の少なくとも1種を含有してもよい。樹脂粒子を含有することで、画像の記録媒体との密着性をより向上させることができる。

【0126】

樹脂粒子としては、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により形成される樹脂粒子を用いることができる。これらの樹脂は、さらに変性された樹脂であってもよい。

樹脂粒子の形成に用いられる樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、フェノール系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリビニル系樹脂（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、ポリエステル系樹脂（例：フタル酸樹脂等）、アミノ系材料（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）などが挙げられる。また、粒子を形成する樹脂は、前記例示された樹脂を構成する構造単位を2種以上含む共重合体であってもよく、2種以上の樹脂の混合物であってもよい。また、樹脂粒子自体が2種以上の樹脂の混合物からなるもののみならず、2種以上の樹脂が例えば、コア/シェルのように積層されてなる複合樹脂粒子であってもよい。

30

インク組成物に樹脂粒子を用いる場合1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0127】

上記のうち、樹脂粒子としては、アクリル系樹脂、ウレタン樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂の粒子が好ましく、柔軟性と強度を有し、記録媒体との密着性に優れた画像を形成しうるという観点から、ウレタン樹脂の粒子が特に好ましい。

【0128】

（界面活性剤）

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加することができる。

好ましく使用される界面活性剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンア

50

ルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0129】

また、本発明においては、高分子界面活性剤も用いることができ、以下の水溶性樹脂が、好ましい高分子界面活性剤として挙げられる。水溶性樹脂として好ましく用いられるのは、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

10

また、本発明にはポリアルキルシロキサンを有するシリコーン系界面活性剤や、フッ化アルキル基を有するフッ素系界面活性剤も好ましく用いることができる。

【0130】

本発明のインク組成物において、界面活性剤を用いる場合、その添加量は、固形分添加量で0.1質量%以上5質量%以下となるように添加されることが好ましく、界面活性剤の固形分添加量を0.5質量%以上2質量%以下とすることが特に好ましい。

20

【0131】

(増感色素)

本発明においては、公知の増感色素を併用することができ、増感色素を併用することが好ましい。溶解性としては蒸留水に対して室温において、0.5質量%以上溶解するものが好ましく、1質量%以上溶解するものがより好ましく。3質量%以上溶解するものが特に好ましい。また、増感度色素としては、非水溶性の重合開始剤を分散した光重合開始剤も用いることができる。

【0132】

併用しうる公知の増感色素の例としては、N-[2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イルオキシ)プロピル]-N,N,N-トリメチルアルミニウムクロリド、ベンゾフェノン、チオキサントン、アントラキノン誘導体及び3-アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケトン及び3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノ、エオシン、ローダミン及びエリスロシンや、これらを水溶化した変性体やこれらの分散体などが挙げられる。また、特開2010-24276号広報に記載の一般式(i)で表される化合物や、特開平6-107718号広報に記載の一般式(I)で表される化合物も、好適に使用できる。

30

【0133】

本発明に係るインク組成物には、上述した各構成要素に加えて、必要に応じて、吐出安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、防腐剤、分散剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤、固体湿潤剤、シリカ微粒子等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号公報、特開昭57-87988号公報及び特開昭62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号公報、特開昭57-87989号公報、特開昭60-72785号公報、特開昭61-146591号公報、特開平1-95091号公報及び同3-13376号公報等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号公報、特開昭59-52689号公報、特開昭62-280069号公報、特開昭61-242871号公報及び特開平4-219266号公報等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸

40

50

化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等の pH 調整剤等を挙げることができる。

【 0 1 3 4 】

( 光重合開始剤 )

本発明のインク組成物は、インク硬化膜中の低分子量の化合物の含有を低減することができるため、臭気の点で優れたインクを提供することができる。このため、本発明では、水や揮発性の有機溶剤等の乾燥工程で除去し得る低分子量成分以外の、活性エネルギー線硬化型インク組成物で一般的に使用される重合性のモノマーや、重合開始剤、並びに、活性エネルギー線の照射により分解し、低分子量成分を発生する化合物を含有しないことが好ましい。

前記重合性のモノマーとしては、例えば (メタ) アクリレート類や、(メタ) アクリルアミド類、N - ビニル化合物類が挙げられ、ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサジメタノールジ (メタ) アクリレート、P O 変性ネオペンチルグリコールジアクリレート等の 2 官能アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、E O 変性トリメチロールプロパントリアクリレート等の 3 官能アクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、N - ビニルカプロラクタム等の N - ビニル化合物などが挙げられる。

前記重合開始剤や、低分子量成分を発生する化合物としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アシルホスフィンオキシド類、ビイミダゾール類、ベンゾインエーテル類、オキシムエステル類、チオキサントン類、チタノセン類、スルホニウム塩類、ヨードニウム塩類等の公知の重合開始剤が上げられ、具体的には、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、p - t - ブチルトリクロロアセトフェノン、p - ジメチルアミノアセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4 - クロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、o - ベンゾイル安息香酸、4 - 4' - ジアルキルアミノベンゾフェノン、チオキサントン系としてはチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - アルキルチオキサントン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 4' - イソプロピルプロピオフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソプロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、2 - メチル - 1 - [ 4 - (メチルチオ) フェニル ] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - ( 4 - モルホリノフェニル ) - ブタノン - 1、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [ ( 4 - メチルフェニル ) メチル ] - 1 - [ 4 - ( 4 - モルホリニル ) フェニル ] - 1 - ブタノン、2 - ( o - クロロフェニル ) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2 - ヒドロキシ - 1 - { 4 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル ) - ベンジル ] フェニル } - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン、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、ヨードニウム、( 4 - メチルフェニル ) [ 4 - ( 2 - メチルプロピル ) フェニル ] - ヘキサフルオロフォスフェート ( 1 - )、エタノン、1 - [ 9 - エチル - 6 - ( 2 - メチルベンゾイル ) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ] - , 1 - ( 0 - アセチルオキシム )、1 - 2 - オクタンジオン、1 - [ 4 - (フェニルチオ) - , 2 - ( 0 - ベンゾイルオキシム ) ]、ビス ( 5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル ) - ビス ( 2, 6 - ジフルオロ - 3 - ( 1 H - ピロール - 1 - イル ) - フェニル ) チタニウム、ビス ( 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル ) - フェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル等が挙げられる。

これらの中でも、重合性のモノマーや、重合開始剤、並びに、活性エネルギー線の照射により分解し、低分子量成分を発生する化合物のうち、分子量が 100 以上 500 以下の範囲かつ、沸点が 280 以上の液体、又は室温で固体の化合物の含有量が 1 % 未満であ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。

【0135】

<インク組成物の調製方法>

本発明に係るインク組成物の調製方法としては、特に制限はなく、各成分を、ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル、サンドミルなどの高速回転ミル、攪拌槽型ミルなどの媒体攪拌ミル、ディスパーなどの簡単な分散機により攪拌、混合し、分散させることにより調製することができる。各成分の添加順序については任意である。好ましくは、アゾ顔料、高分子分散剤及び有機溶剤をプレミックスした後に分散処理し、得られた分散物を樹脂と有機溶剤とともに混合する。この場合、添加時や添加後、スリワンモータ、マグネチックスターラー、ディスパー、ホモジナイザーなどの簡単な攪拌機にて均一に混合する。ラインミキサーなどの混合機を用いて混合してもよい。また、分散粒子をより微細化するために、ビーズミルや高圧噴射ミルなどの分散機を用いて混合してもよい。また、顔料や高分子分散剤の種類によっては、顔料分散前のプレミックス時に樹脂を添加するようにしてもよい。

10

【0136】

本発明のインク組成物は、25における表面張力が40mN/m~200mN/mであることが好ましい。表面張力は、Automatic Surface Tensio meter CBVP-Z(協和界面科学(株)製)を用い、25の条件下で測定されるものである。また、25における粘度は、2mPa・s~30mPa・sが好ましく、3mPa・s~30mPa・sがより好ましい。インク組成物の粘度は、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYOCO.LTD製)を用い、25の条件下で測定されるものである。

20

【0137】

[画像記録方法]

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

【0138】

(インク付与工程)

以下、本発明の画像記録方法における、インク付与工程について説明する。

本発明におけるインク付与工程は、前記インク組成物を記録媒体上に付与する工程であれば限定されない。

30

【0139】

記録媒体上に本発明のインク組成物を付与する態様としては、インクジェット法によるインク組成物を記録媒体上に付与する態様が特に好ましい。

【0140】

本発明の画像記録方法における、インク付与工程においてインクジェット法が適用される場合に用いられるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。すなわち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、本発明の画像記録方法における記録媒体へのインク組成物の吐出を実施することができる。

40

【0141】

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

インク供給系としては、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルタ、 piezo 型のインクジェットヘッド等が挙げられる。piezo 型のインクジェットヘッドは、好ましくは 1 p l ~ 1 0 0 p l、より好ましくは 8 p l ~ 3 0 p l のマルチサイズドットを、好ましくは 3 2 0 × 3 2 0 d p i ~ 4 , 0 0 0 × 4 , 0 0 0 d p i (dot per inch)、より好ましくは 4 0 0 × 4 0 0

50

d p i ~ 1 , 6 0 0 × 1 , 6 0 0 d p i、さらに好ましくは720 × 720 d p iの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうd p iとは、2.54 c m ( 1 i n c h ) 当たりのドット数を表す。

#### 【0142】

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

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

#### 【0143】

上記のインクジェット記録装置を用いたインク組成物の吐出、インク組成物を好ましくは25 ~ 80、より好ましくは25 ~ 50 に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは2 m P a · s ~ 3 0 m P a · s、より好ましくは3 m P a · s ~ 1 3 m P a · s に下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明のインク組成物として、25 におけるインク組成物の粘度が2 m P a · s ~ 3 0 m P a · s であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

#### 【0144】

吐出時のインク組成物の温度は一定であることが好ましく、インク組成物の温度の制御幅は、より好ましくは設定温度の±5、更に好ましくは設定温度の±2、最も好ましくは設定温度±1 とすることが適当である。

#### 【0145】

本発明において、記録媒体としては、特に限定されず、支持体や記録材料として公知の記録媒体を使用することができる。記録媒体としては、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

中でも、本発明のインク組成物は密着性に優れるため、記録媒体として非吸収性記録媒体に対して好適に使用することができ、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン等のプラスチック記録媒体が好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂記録媒体がより好ましく、ポリ塩化ビニル樹脂シート又はフィルムがさらに好ましい。

#### 【0146】

上記記録媒体は、にじみを抑制する観点からインク付与前に加温されていることが好ましい。インク付与前とは、インク組成物を塗布又は吐出により記録媒体上に適用する前であることを意味する。

記録媒体の加温条件加としては、インク組成物の付与時において記録媒体の表面温度が40 以上100 以下となる条件であることが好ましく、40 以上80 以下であることがより好ましく、40 以上70 以下であることが更に好ましい。

本発明においては、記録媒体の表面温度は、着弾地点より5 cm前における測定温度を指すものとする。

10

20

30

40

50

上記表面温度の測定方法は特に限定されないが、熱電対、放射温度計、抵抗温度計、金属製温度計、サーモラベルなどを使用することができ、本明細書においては、熱電対により測定した温度を採用している。

記録媒体の加温手段は特に限定されず、公知のものを適宜使用できる。加温手段としては、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、熱オープン、プラテンヒーター加温などが挙げられる。

#### 【0147】

(照射工程)

以下、本発明の画像記録方法における、照射工程について説明する。

本発明における照射工程は、前記記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する工程であれば限定されない。

#### 【0148】

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

#### 【0149】

UV光のピーク波長は、必要に応じて用いられる増感色素の吸収特性にもよるが、例えば、200nm~405nmであることが好ましく、220nm~390nmであることがより好ましく、220nm~350nmであることが更に好ましい。本発明では増感色素や光重合開始剤を併用しない場合は200nm~310nmであることが好ましく200nm~280nmがより好ましい。

#### 【0150】

UV光は、露光面照度が、例えば、 $10\text{ mW/cm}^2 \sim 2,000\text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは、 $20\text{ mW/cm}^2 \sim 1,000\text{ mW/cm}^2$ で照射されることが適当である。

#### 【0151】

UV光源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されており、水銀ランプ、メタルハライドランプやUV蛍光灯が広く知られている。また、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用であり、LED(UV-LED)、LD(UV-LD)は小型、高寿命、高効率、低コストであり、UV光源として期待されている。本発明では増感色素や光重合開始剤を併用する場合は、メタルハライドランプや、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、UV-LEDが好ましく、増感色素や光重合開始剤を併用しない場合は、中圧水銀ランプや低圧水銀ランプが好ましく、特に低圧水銀ランプが好ましい。

#### 【0152】

照射工程においては、記録媒体上に付与された本発明のインク組成物が、このようなUV光に、例えば、0.01秒間~120秒間、好ましくは、0.1秒間~90秒間照射されることが適当である。

照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されているに開示されている照射条件及び照射方法を本発明においても同様に適用することができる。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査する方式や、駆動を伴わない別光源によって行われる方式が好ましい。活性エネルギー線の照射は、インク着弾、加熱乾燥後、一定時間(例えば、0.01秒間~120秒間、好ましくは、0.01秒間~60秒間)をおいて行われることになる。

#### 【0153】

(インク乾燥工程)

本発明の画像記録方法は、インク付与工程後であって照射工程前に、更にインク乾燥工程(「加熱乾燥工程」とも称する。)を有することが好ましい。

加熱乾燥工程において、記録媒体上に吐出されたインク組成物は、加熱手段により、(b)有機溶剤及び必要に応じて併用される(c)水が蒸発することにより定着されることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0154】

吐出された本発明のインク組成物に熱を加えて乾燥させ、定着する工程（加熱乾燥工程）について説明する。

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

加熱温度は、40 以上が好ましく、40 ~ 150 程度がより好ましく、40 ~ 80 程度が更に好ましい。なお、乾燥/加熱時間は、用いるインク組成物の組成・印刷速度を加味して適宜設定することができる。

## 【0155】

10

加熱により定着されたインク組成物は、必要に応じて、照射工程において活性エネルギー線を照射して、さらに光定着される。既述のごとく、照射工程においては、UV光による定着をすることが好ましい。

## 【0156】

## [ 印画物 ]

本発明の印画物は、本発明のインク組成物により形成された画像、或いは、本発明の画像記録方法によって記録された画像を有することを特徴とする。本発明の印画物は、記録された画像の硬化後の膜中における低分子量成分の含有量が極めて低く抑えられ、耐ブロッキング性に優れた印画物となる。

## 【実施例】

20

## 【0157】

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

## 【0158】

## [ 実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 6 ]

## 1. インク組成物の調製

（a）特定共重合体又は比較高分子化合物、（b）有機溶剤、（c）水、（d）着色剤（顔料分散物）、及び界面活性剤を、下記表 1 に示す量をステンレス製ビーカーに入れ、ミキサー（シルバーソン社製 L4R）を用いて、250 回転/分にて混合攪拌し、粗インク組成物をそれぞれ調製した。なお、特定共重合体及び比較高分子化合物は後述の通り溶液として調整するため、（b）有機溶剤及び/又は（c）水を含有する。また、（d）着色剤として用いる顔料分散物にも、（b）有機溶剤及び/又は（c）水を含有する。

30

得られた各粗インク組成物を、プラスチック製のディスポーザブルシリンジに詰め、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）製の孔径 5 μm フィルタ（ミリポア社製の Millex-SV、直径 25 mm）にて濾過して完成品である実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 6 のインク組成物を得た。

## 【0159】

実施例に用いる特定共重合体 P-1 ~ P-5 及び P-11 ~ P-15、比較用化合物 B-1 ~ B-6 は、以下の通り合成した。

なお、（a）特定共重合体は、（a）特定共重合体の例示化合物として前掲した化合物である。

40

## 【0160】

## [ 合成例：特定共重合体 P-1 ~ P-5 及び P-11 ~ P-15 の合成 ]

## &lt; モノマー 1 の合成 &gt;

トルエン 75 g、ジメチルマレイン酸無水物 42.0 g（シグマアルドリッチジャパン社製）を Dean-Stark 蒸留管を具備した 500 ml の三口フラスコに導入し、攪拌機（新東科学（株）：スリーワンモータ）にて攪拌しながら加熱して 50 まで昇温した。3-アミノ-1-プロパノール 25.0 g を 30 分かけて滴下後、4 時間攪拌した。60 まで降温後、p-メトキシフェノール 0.042 g（和光純薬工業株式会社製）と硫酸 6.2 g（和光純薬工業株式会社製）を添加し、さらにメタクリル酸 43.0

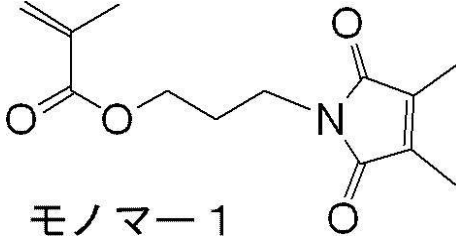
50

g (和光純薬工業株式会社製) を 30 分で滴下した。滴下終了後、溶媒が還流するまで昇温し、3 時間反応した。反応溶液に 50 w/v % 水酸化ナトリウム水溶液 29 g (和光純薬工業株式会社製) で中和後、トルエン 200 ml と水 100 ml を加え分液した。有機層を飽和食塩水で 2 度洗浄後、有機層に p-メトキシフェノール 30 mg を加え真空減圧により溶媒留去し、モノマー 1 を 64.5 g 得た。目的物の生成は  $^1\text{H}$  NMR にて確認した。

なお、B-2 はメタクリル酸と縮合反応する前の液を精製し、合成した。

【0161】

【化12】



モノマー 1

10

【0162】

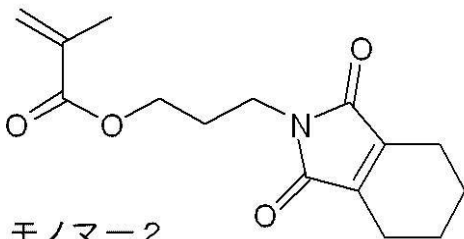
<モノマー 2 及びモノマー 3 の合成>

モノマー 1 の合成において、ジメチルマレイン酸無水物の代わりに、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 (東京化成工業株式会社製) を用い、試薬の量や反応時間を適宜調整してモノマー 2 を得た。モノマー 1 の合成において、3-アミノ-1-プロパノールの代わりに、6-アミノ-1-ヘキサノールを用い、試薬の量や反応時間を適宜調整してモノマー 3 を得た。

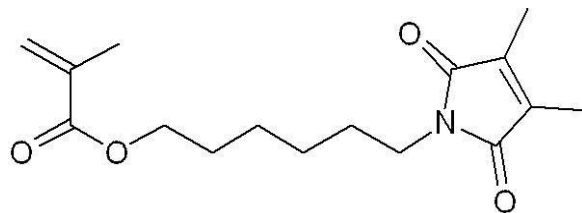
20

【0163】

【化13】



モノマー 2



モノマー 3

30

【0164】

<特定共重合体 P-11 の合成>

2-ピロリドン 14.4 g (和光純薬工業株式会社製) を窒素置換した 200 mL の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。窒素気流下で 80 に昇温後、2-ピロリドン 14.4 g、前記モノマー 1 6.0 g、メタクリル酸 5.4 g (和光純薬工業株式会社製)、メタクリル酸メチル 3 g (和光純薬工業株式会社製)、6-メルカプトヘキサノール 0.05 g (アルドリッチジャパン製)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル 0.018 g (和光純薬工業株式会社製) の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間後、4 時間後にそれぞれ 0.018 g の 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルを加え、さらに 2 時間反応を行った。次いで、2-ピロリドン 11.2 g、テトラメチルアンモニウムブロミド 0.1 g (和光純薬工業株式会社製)、4-ヒドロキシ 1, 1, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシフリーラジカル 0.05 g (東京化成工業株式会社製)、4-グリシジルオキシブチルアクリレート 5.6 g (日本化成株式会社製) を加え、空気をパブリングしながら 100 で 5 時間加熱した。固形分濃度を 33 % に調整後、200 ml のナス型フラスコに、得られた溶液 30 g、炭酸水素ナトリウム 0.88 g (和光純薬工業株式会社製) 及び水 20 g を加え 60 で攪拌した。ポリマーの溶解後、加水により固形分濃度 20 % に調整し、特定共重合体 P-11 の水性溶液を

40

50

得た。また、付加反応後の溶液をGPC測定し、重量平均分子量が58,000であることを確認した。

【0165】

< 特定共重合体 P - 12 の合成 >

2 - ピロリドン (和光純薬工業株式会社製) 15.8 g を窒素置換した 200 mL の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。窒素気流下で 80 に昇温後、2 - ピロリドン 15.8 g、前記モノマー 1 6.0 g、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 3.84 g (和光純薬工業株式会社製)、メタクリル酸 tert - ブチル 3.0 g (和光純薬工業株式会社製)、メタクリル酸 3.0 g、3 - メルカプトプロピオン酸 0.058 g (東京化成工業株式会社製)、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチル 0.025 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間後、4 時間後にそれぞれ 0.025 g の、2, 2' - アゾビスイソ酪酸ジメチルを加え、さらに 2 時間反応を行った。次いで、有機ピスマス触媒 0.03 g (商品名 ネオスタン U - 600 日東化成工業株式会社製)、4 - ヒドロキシ 1, 1, 6, 6 - テトラメチルピペリジノキシフリーラジカル 0.05 g (東京化成工業株式会社製)、2 - イソシアナトエチルアクリレート 4.17 g (商品名 カレンズ A O I 昭和電工株式会社製) を加え、乾燥空気をバブリングしながら 70 で 5 時間加熱した。固形分濃度を 33% に調整後、200 mL のナス型フラスコに、得られた溶液 30 g、炭酸水素ナトリウム 0.88 g (和光純薬工業株式会社製) 及び水 20 g を加え 60 で攪拌した。ポリマーの溶解後、加水により固形分 20% に調整し、特定共重合体 P - 12 の水性溶液を得た。また、付加反応後の溶液を GPC 測定し、重量平均分子量が 40, 000 であることを確認した。

10

20

【0166】

< 特定共重合体 P - 13 から P - 15 の合成 >

特定共重合体 P - 11 の合成に用いた試薬の量を適宜変更し、特定共重合体 P - 13 の水溶液を、特定共重合体 P - 12 の合成に用いた試薬の量を適宜変更し、特定共重合体 P - 14 及び P - 15 の水性溶液を得た。なお、P - 15 にはメタクリル酸 tert - ブチルの代わりに、メタクリル酸シクロヘキシル (和光純薬工業株式会社製) を用いた。

なお、特定共重合体 P - 11 ~ P - 15 の水溶液は、特定共重合体濃度 20%、2 - ピロリドン濃度 40% の水溶液である。

【0167】

< 特定共重合体 P - 1 ~ P - 5 の合成 >

特定共重合体 P - 11 の合成において、溶媒として 2 - ピロリドンの代わりに - ブチロラクトン (和光純薬工業株式会社製) を用い、4 - グリシジルオキシブチルアクリレートの代わりにメタクリル酸グリシジル (和光純薬工業株式会社製) を用い、他の試薬の量を適宜変更して 4 - グリシジルオキシブチルアクリレートの付加反応まで行った。得られた約 33% の高分子溶液を - ブチロラクトンを加え 30% に濃度調整し、特定共重合体 P - 1 の溶液を得た。

30

また、特定共重合体 P - 12 の合成において、溶媒として 2 - ピロリドンの代わりに - ブチロラクトンを用い、他の試薬の量を適宜変更して 2 - イソシアナトエチルメタクリレートの付加反応まで行い、得られた約 33% の高分子溶液を - ブチロラクトンを加え 30% に濃度調整し、特定共重合体 P - 2 ~ P - 5 の溶液を得た。なお、P - 5 にはメタクリル酸 tert - ブチルの代わりに、メタクリル酸 n - ブチル (和光純薬工業株式会社製) を用いた。

40

なお、特定共重合体 P - 1 から P - 5 の溶液は 30% の特定共重合体と 70% の - ブチロラクトンを含む溶液である。

【0168】

< モノマー 4 の合成 >

テトラヒドロフラン 100 mL (和光純薬工業株式会社製) を 200 mL の前記攪拌機を具備した三口フラスコに添加した。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 11.2 g (商品名

50

Irgacure 2959 (BASFジャパン株式会社製) とトリエチルアミン 5.3 g (和光純薬工業株式会社製) を加え、氷浴で冷却した。その後、温度が 10 を越えないように調整しながらメタクリル酸クロリド 4.2 g (和光純薬工業株式会社製) を滴下した。滴下終了後、室温で 5.0 時間攪拌した。得られた反応液は 500 mL のビーカーの中に用意した 200 mL の水に注ぎ込み、酢酸エチルを加えて抽出し、油相を硫酸マグネシウム (和光純薬工業株式会社製) で乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、溶液に 4-メトキシフェノール 0.01 g (東京化成工業株式会社製) を加え溶媒を減圧留去した後、カラムクロマトグラフィにて精製し、1-[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (モノマー 4) 7.8 g を得た。

10

【0169】

【化14】



【0170】

20

< 比較高分子化合物 B - 1 及び、B - 3 ~ B - 5 の合成 >

特定共重合体 P - 1 ~ P - 5、及び、P - 11 ~ 15 の合成に用いた試薬の量や反応温度、反応時間を適宜変更し比較高分子化合物 B - 1 の溶液、及び B - 3 ~ B - 5 の水性溶液を得た。なお、B - 5 には前記合成したモノマー 4 を用いた。なお、比較高分子化合物 B - 1 溶液は固形分濃度 30%、 $\epsilon$ -ブチロラクトン濃度 70% の溶液であり、比較高分子化合物 B - 3 ~ B - 5 溶液は、固形分 20%、2-ピロリドン濃度 40% の水溶液である。

【0171】

【表 1】

	(a) 特定共重合体又は比較高分子化合物				(b) 有機溶剤				(c) 水	(d) 顔料		界面活性剤		その他の成分	
	略称	使用量 (g)	MI (mmol/g)	C=C (mmol/g)	2-ヒロリン (g)	MPD (g)	γブチロラクトン (g)	DPGDME (g)		使用量 (g)	顔料分散物	使用量 (g)	FSN (g)	添加素材	使用量 (g)
実施例1	P-1	25.0	1.19	2.19	0.0	0.0	30.0	20.0	0.0	M分散物1	25	-	-	-	
実施例2	P-2	25.0	0.99	2.03	0.0	0.0	30.0	20.0	0.0	M分散物1	25	-	-	-	
実施例3	P-3	25.0	0.90	2.03	0.0	0.0	30.0	20.0	0.0	M分散物1	25	-	-	-	
実施例4	P-4	25.0	0.68	2.40	0.0	0.0	30.0	20.0	0.0	M分散物1	25	-	-	-	
実施例5	P-5	25.0	1.59	1.47	0.0	0.0	30.0	20.0	0.0	M分散物1	25	-	-	-	
比較例1	B-1溶液	25.0	-	1.75	0.0	0.0	30.0	17.0	6.0	M分散物1	25	-	TPO-L	3.0	
比較例2	B-1溶液 B-2	25.0 3.0	1.25	1.56	0.0	0.0	30.0	17.0	6.0	M分散物1	25	-	-	-	
実施例6	P-11	50.0	1.19	1.40	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例7	P-12	50.0	1.19	1.40	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例8	P-13	50.0	1.19	1.47	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例9	P-14	50.0	0.60	2.21	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例10	P-15	50.0	1.36	1.47	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例11	P-13	50.0	1.19	1.47	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例12	P-13	25.0	1.19	1.47	10.0	5.0	0.0	0.0	44.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例13	P-13	50.0	1.19	1.47	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例14	P-13	74.6	1.19	1.47	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	C分散物	15	0.4	-	-	
実施例15	P-13	50.0	1.19	1.47	0.0	5.0	0.0	0.0	9.6	M分散物2	35	0.4	-	-	
比較例3	B-3溶液	50.0	-	1.40	0.0	5.0	0.0	0.0	32.6	C分散物	15	0.4	Irg2959	3.0	
比較例4	B-4溶液 A-400	25.0 5.0	0.68	1.97	0.0	5.0	0.0	0.0	59.6	C分散物	15	0.4	-	-	
比較例5	B-5溶液	50.0	-	1.40	0.0	5.0	0.0	0.0	29.6	C分散物	15	0.4	-	-	
比較例6	B-2 A-400	3.65 6.35	2.00	2.50	20.0	5.0	0.0	0.0	49.6	C分散物	15	0.4	-	-	

10

20

30

40

## 【0172】

< (a) 特定共重合体及び比較高分子化合物 >

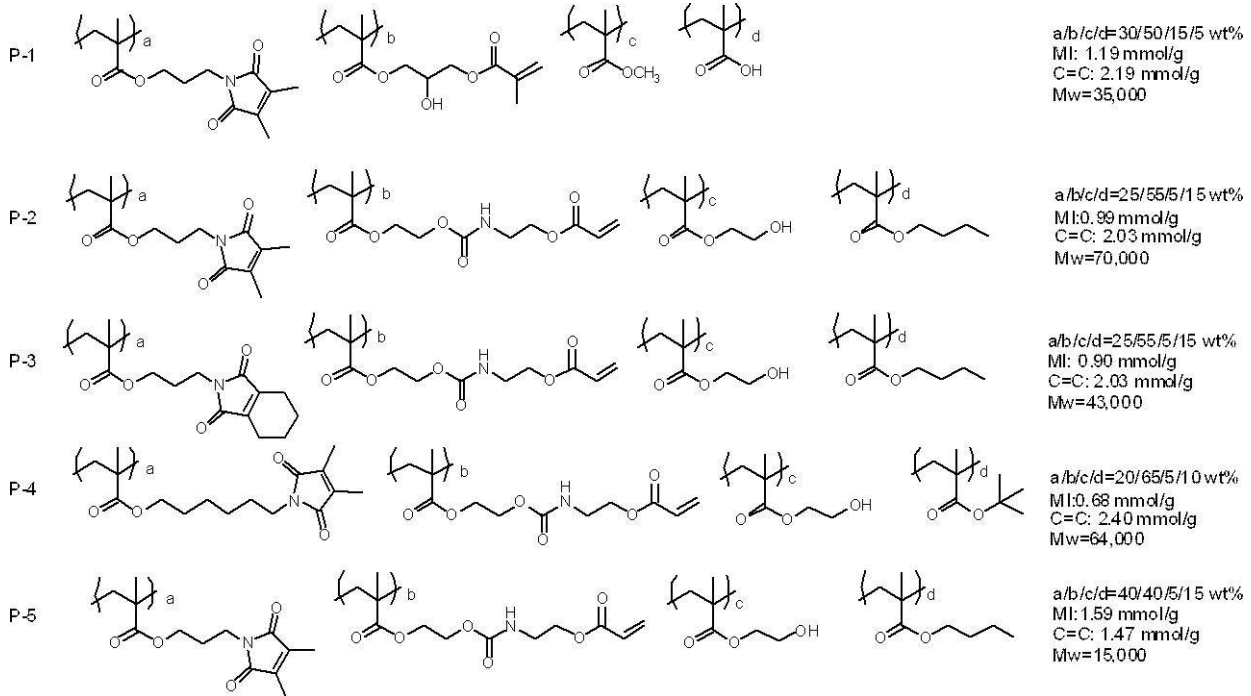
代表的な (a) 特定共重合体、及び比較高分子化合物の構造を以下に示す。なお、以下の各高分子化合物に記載する各構造単位の組成比は質量基準である。また、MIは (a)

50

特定共重合体及び比較高分子化合物中における前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)を示し、C=Cは(a)特定共重合体中における前記一般式(2)で表される部分構造中における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)を示す。表1中のMI及びC=Cについても同義である。但し、表1中の比較例1~6のMI及びC=Cについては、比較例1~6においてそれぞれ用いた前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物と、前記一般式(2)で表される部分構造を有する化合物の全量に対する、前記一般式(1)で表される部分構造におけるマレイミド基の質量モル濃度(I)及び、前記一般式(2)で表される部分構造中における不飽和二重結合の質量モル濃度(II)を記載した。

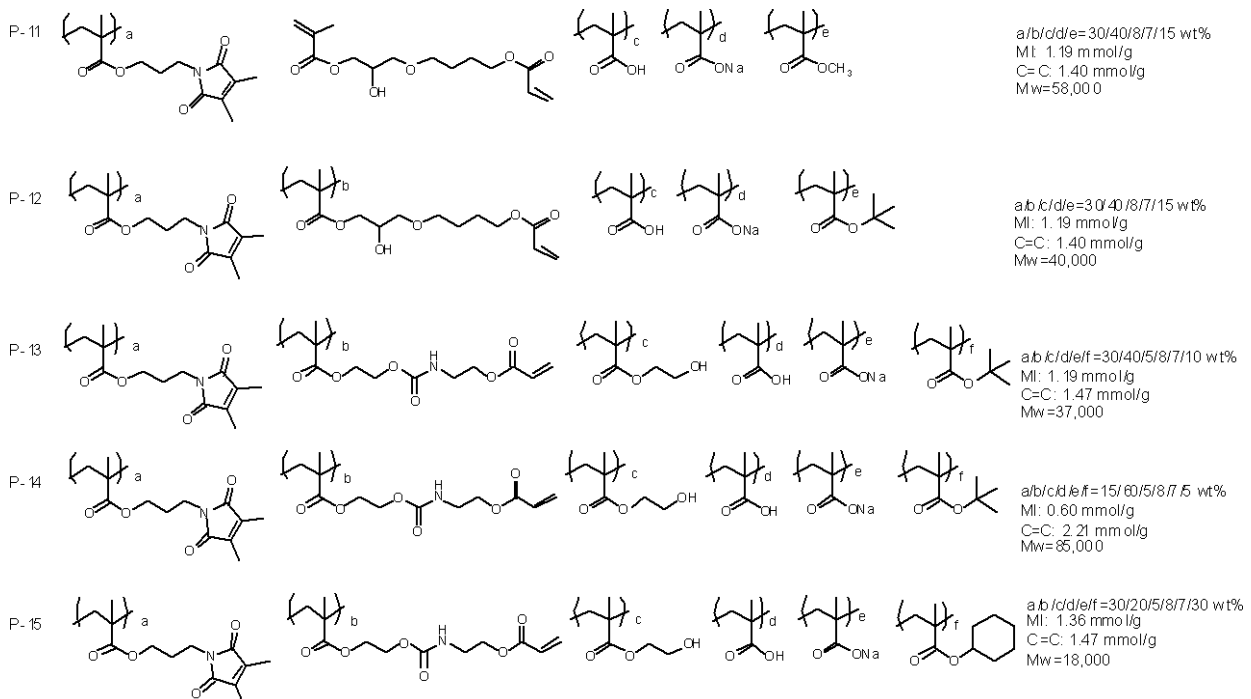
## 【0173】

## 【化15】



## 【0174】

## 【化16】



## 【0175】

10

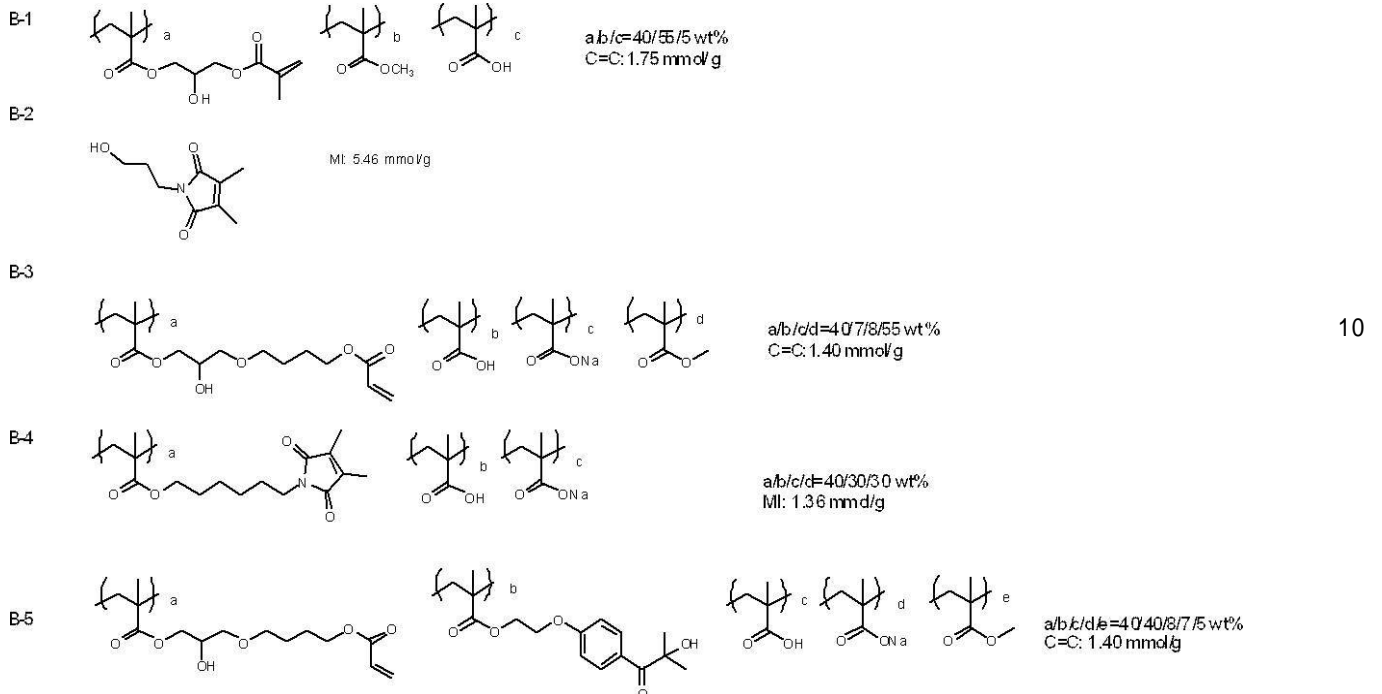
20

30

40

50

## 【化 17】



## 【0176】

< (b) 有機溶剤 >

・ 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール ( 表 1 に 「 M P D 」 と記載、東京化成工業株式会社製 )

・ ジプロピレングリコールジメチルエーテル ( 表 1 に 「 D P G D M E 」 と記載、和光純薬工業株式会社製 )

< (c) 水 >

(c) 水としては、イオン交換水を用いた。

## 【0177】

< (d) 着色剤 ( 顔料分散物 ) >

・ M 分散物 1 は、C I N Q U A S I A M A G E N T A R T - 3 5 5 D 2 0 . 0 g、  
S O L S P E R S E 3 9 0 0 0 9 . 0 g ( 日本ルーブリゾール株式会社製 )、及び  
ブチロラクトン 7 1 . 0 g を 2 0 0 m L のビーカーに入れ、スターラーで 3 0 分間  
攪拌した。攪拌後の液をアイガーマーターミル ( M - 5 0、アイガー  
ジャパン社製 ) で 3 時間分散し、顔料濃度 2 0 % の M 分散物 1 を得た。

・ M 分散物 2 は、マゼンタ色の顔料分散物 ( 顔料濃度 1 5 %、商品名 : P r o j e t M  
a g e n t a A P D 1 0 0 0、富士フイルムイメージングカラーラント株式会社製 )  
を用いた。

・ C 分散物はシアン色の顔料分散物 ( 顔料濃度 1 5 %、商品名 : P r o j e t C y a n  
A P D 1 0 0 0 ( 富士フイルムイメージングカラーラント株式会社製 ) ) を用いた。

## 【0178】

< 界面活性剤 >

・ Z O N Y L F S N ( 商品名 ) ( フッ素系界面活性剤、A l d r i c h 社製 )

## 【0179】

得られた各実施例のインク組成物の粘度を、V I S C O M E T E R T V - 2 2 ( T O  
K I S A N G Y O C O . L T D 製 ) を用いて測定したところ、いずれも室温 ( 2 5 )  
で 4 m P a ⋅ s ~ 1 0 m P a ⋅ s の範囲であった。

また、得られた各実施例のインク組成物の表面張力を、A u t o m a t i c S u r f  
a c e T e n s i o m e t e r C B V P - Z ( 協和界面科学 ( 株 ) 製 ) を用いて測定  
したところ、いずれも室温 ( 2 5 ) で 2 0 m N / m ~ 4 0 m N / m の範囲であった。

## 【0180】

10

20

30

40

50

## &lt; 光重合開始剤 &gt;

・ I r g a c u r e 2 9 5 9 5 ( 商品名 ) ( 1 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシエチル ) - フェニル ] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル ] - 1 - プロパン - 1 - オン、 B A S F ジャパン株式会社製 )

・ I r g a c u r e 2 9 5 9 ( 商品名 ) ( I r g 2 9 5 9 と略して表 1 に記載、 2 - ヒドロキシ - 1 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) フェニル ] - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、 B A S F ジャパン株式会社製 )

・ T P O - L ( 商品名 ) ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキサイド、 B A S F ジャパン株式会社製 )

## &lt; 重合性化合物 &gt;

・ A - 4 0 0 ( 商品名 ) ( ポリエチレングリコールジアクリレート ( 分子量 5 0 8 ) 新中村化学工業株式会社製 )

## 【 0 1 8 1 】

## 2 . 評価

得られた実施例及び比較例の各インク組成物を用いて、以下に示す評価を行なった。

各インク組成物は、 R K P R I N T C O A T I N S T R U M E N T S 社製 K ハンドコーターの N o . 2 パーを用いて、 8 c m 四方の記録媒体に 1 2 μ m の厚みで塗布した。

さらに、 6 0 ° で 3 分間水分を乾燥した後、低圧水銀灯で 1 0 0 0 m J / c m <sup>2</sup> のエネルギーとなる条件で露光し、記録媒体上に硬化膜 ( ベタ画像 ) を有する印画物を得た。なお、特に断りのない限り、記録媒体は塩化ビニルシート ( エイブリー・デニソン社製、 A V E R Y 4 0 0 G L O S S W H I T E P E R M A N E N T ) である。

得られた印画物を用いて、以下の評価を行った。評価結果は表 2 に示す。

## 【 0 1 8 2 】

## &lt; 耐ブロッキング性評価 &gt;

硬化性は、耐ブロッキング性の評価により確認した。耐水性試験と同様にして得られた印画物を 2 枚用い、硬化膜を有する側の面が向き合うように、印画物同士を重ね合わせ、印画物と同サイズの鉄板を用いて、 0 . 5 k g / c m <sup>2</sup> 、 3 0 ° 、 1 時間の条件で加圧した。その後、 2 枚の塗膜面を剥がした場合の状態を目視で観察し、以下の評価基準で評価した。評価結果は表 2 に示す。なお、 A 及び B が実用上問題の無いレベルである。

## - 評価基準 -

- A : 硬化膜に剥がれがなく、剥がす際に音が生じない。
- B : 硬化膜に剥がれはないが、剥がす際に音が生じる。
- C : 硬化膜に剥がれはないが、硬化膜に若干の転写が見られる。
- D : 硬化膜に剥がれが生じる。

## 【 0 1 8 3 】

## &lt; 耐水性評価 &gt;

得られた印画物における硬化膜 ( 画像 ) を有する側の表面を、蒸留水を含浸した綿棒でこすり、以下の評価基準で評価した。なお、 A 及び B が実用上問題の無いレベルである。

## - 評価基準 -

- A : 5 0 回以上こすっても、画像に変化が認められなかった。
- B : 1 0 ~ 4 9 回のこすり、画像の濃度が低下した。
- C : 0 ~ 9 回のこすり、画像の濃度が著しく低下した。

## 【 0 1 8 4 】

## &lt; にじみ抑制評価 &gt;

インクジェット記録装置として、市販のインクジェットプリンタ ( 富士フイルムダイマティックス社製、製品名 : D M P - 2 8 3 1 ) を用意した。

得られた各インク組成物を上記インクジェットプリンタに装填し、付属のプラテンヒーターを用いて 4 0 ° で加熱した前記ポリ塩化ビニル製記録媒体上のヘッド走査方向と垂直方向に、幅 1 0 0 μ m 、長さ 1 c m の直線を、間隔 1 0 0 μ m で、 2 0 本印画した。得ら

10

20

30

40

50

れた直線の形状を目視で観察し、下記基準で評価した。なお、A及びBのレベルが、実用上問題の無いレベルである。

- 評価基準 -

A：直線性が高く、エッジにほとんど乱れが無いもの

B：直線のエッジ部はわずかに乱れがあるが、隣の直線と混合していないもの

C：にじみが大きく、隣の直線と混合している箇所があるもの

【0185】

< 光沢性評価 >

前記インクジェットプリンタを用い、40℃で加熱した前記ポリ塩化ビニル製記録媒体に5cm×5cmの単色ベタ画像を作製した。作製した印画物を60℃で3分間乾燥した後、低圧水銀灯で1000mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーとなる条件で露光した。得られたベタ画像について、JIS Z 8741に基づき、Sheen Instruments社製光沢度計を用い、測定角60°で光沢度の測定を行った。以下の評価基準で評価した。

10

- 評価基準 -

A：光沢度90以上

B：光沢度80以上90未満

C：光沢度80未満

【0186】

< 吐出回復性評価 >

実施例4から15と比較例4から7のインク組成物を前記インクジェットプリンタで吐出後、メンテナンスをしない状態で10分間放置した。その後、吐出を再開した場合の吐出性をインク組成物が吐出されなかったノズル（ノズル欠け）の個数で評価した。

20

A ノズル欠けなし

B ノズル欠けが1本から3本

C ノズル欠けが4本以上

【0187】

【表 2】

	インク組成物		評価結果				
	光分解性化合物の使用	低分子化合物の使用	耐ブロッキング性	耐水性	にじみ	光沢性	吐出回復性
実施例1	無	無	A	A	A	A	—
実施例2	無	無	A	A	A	A	—
実施例3	無	無	A	A	A	A	—
実施例4	無	無	A	A	A	A	—
実施例5	無	無	B	A	A	A	—
比較例1	有	有	C	C	A	A	—
比較例2	無	有	C	C	A	A	—
実施例6	無	無	A	A	A	A	A
実施例7	無	無	A	A	A	A	A
実施例8	無	無	A	A	A	A	A
実施例9	無	無	A	B	A	A	A
実施例10	無	無	A	B	A	A	A
実施例11	無	無	A	A	A	A	A
実施例12	無	無	A	A	B	A	A
実施例13	無	無	A	A	A	A	A
実施例14	無	無	A	B	A	B	B
実施例15	無	無	A	A	A	A	A
比較例3	有	有	C	B	A	B	B
比較例4	無	有	C	B	B	A	A
比較例5	有	無	B	B	A	C	C
比較例6	有	有	A	A	C	A	A

10

20

30

## 【0188】

表 2 に示すように、前記一般式 ( 1 ) で表される部分構造を有する繰り返し単位 ( a - 1 ) 及び前記一般式 ( 2 ) で表される部分構造を有する繰り返し単位 ( a - 2 ) を含む ( a ) 特定共重合体を含有する各実施例は、いずれも臭気もなく、光分解性化合物又は低分子化合物を含む各比較例、すなわち、硬化後の膜中に低分子量成分を含む各比較例との対比において、いずれも、耐ブロッキング性、耐水性、にじみ、及び、光沢性に優れた画像を形成しうることが分かる。また、上記評価より、実施例のインク組成物は、吐出回復性に優れていることが確認された。

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 AB05 AB11 AB12 AB23 BA08 DA10 FA13 FA18 FB02 FB11  
FB16 FB17 FB25 FB29 FB30 FB35 FB36 FB38 FB44 FB54  
4J039 AD10 AD20 AE07 BC07 BC50 BE01 BE12 CA03 CA04 EA04  
EA44 EA46 GA24