

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5676406号
(P5676406)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl. F I
CO9D 11/54 (2014.01) CO9D 11/54
B41M 5/00 (2006.01) B41M 5/00 E
 B41M 5/00 A

請求項の数 12 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2011-213499 (P2011-213499)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成23年9月28日 (2011. 9. 28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2013-72045 (P2013-72045A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成25年4月22日 (2013. 4. 22)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成25年11月20日 (2013. 11. 20)		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	荒井 拓也
			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	西塔 亮
			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】 インクセット及び画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料及び水を含有するインク組成物と、
スルホン酸基又はその塩であるイオン性基を有する親水性の構造単位と、疎水性の構造単位と、を含む水溶性高分子化合物、有機酸性化合物、シリコンオイル、及び水を含有する処理液と、
 を含むインクセット。

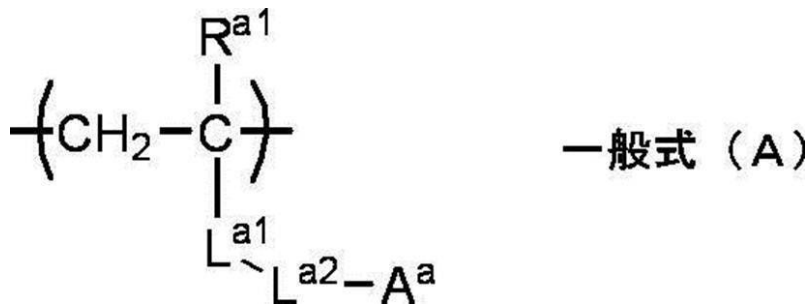
【請求項2】

前記シリコンオイルが、界面活性剤により前記処理液中に分散されている請求項1に記載のインクセット。

【請求項3】

前記水溶性高分子化合物が、下記一般式(A)で表される構造単位と下記一般式(B)で表される構造単位とを含む請求項1又は請求項2に記載のインクセット。

【化 1】



10

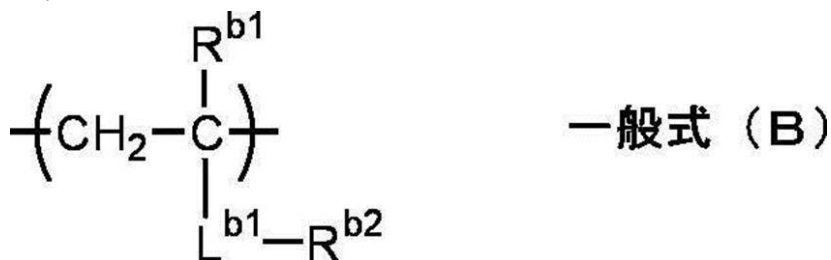
〔一般式 (A) 中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は水素原子又はメチル基を表す。〕

一般式 (A) 中、 $\text{L}^{\text{a}1}$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}^{\text{a}3}-$ ($\text{R}^{\text{a}3}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 の 1 価の基を表す) を表す。

一般式 (A) 中、 $\text{L}^{\text{a}2}$ は、単結合、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 の 2 価の連結基を表す。

一般式 (A) 中、 A^{a} は、スルホン酸基又はその塩であるイオン性基を表す。〕

【化 2】



20

〔一般式 (B) 中、 $\text{R}^{\text{b}1}$ は、水素原子又はメチル基を表す。〕

一般式 (B) 中、 $\text{L}^{\text{b}1}$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}^{\text{b}3}-$ ($\text{R}^{\text{b}3}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 の 1 価の基を表す) を表す。

一般式 (B) 中、 $\text{R}^{\text{b}2}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 30 の 1 価の基を表す。

但し、前記 $\text{R}^{\text{b}2}$ が水素原子であるときは、前記 $\text{L}^{\text{b}1}$ は単結合である。〕

30

【請求項 4】

前記シリコンオイルの含有量が、前記処理液の全量に対し、500 ppm 以下である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 5】

前記シリコンオイルの含有量が、前記水溶性高分子化合物の全量に対し、0.1 質量% ~ 20.0 質量% である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 6】

前記 $\text{R}^{\text{b}2}$ が、直鎖の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、分岐構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリアルオキシアルキル基である請求項 3 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

40

【請求項 7】

前記一般式 (A) で表される構造単位の含有量が、前記水溶性高分子化合物の全量に対し、10 質量% ~ 50 質量% である請求項 3 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 8】

前記水溶性高分子化合物の重量平均分子量が、20000 ~ 80000 である請求項 1

50

～請求項7のいずれか1項に記載のインクセット。

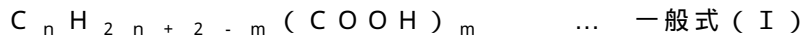
【請求項9】

前記R^{a1}が水素原子であり、前記L^{a1}が-COO-又は-CONH-であり、前記L^{a2}が炭素数1～12のアルキレン基であり、

前記R^{b1}が水素原子又はメチル基であり、前記L^{b1}が-COO-であり、前記R^{b2}が、直鎖の炭素数1～12の脂肪族炭化水素基、分岐構造を有する炭素数3～12の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数3～12の脂肪族炭化水素基、炭素数7～12のアラルキル基、又は炭素数7～12のアリアルオキシアルキル基である請求項3～請求項8のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項10】

前記有機酸性化合物が、下記一般式(I)で表される化合物を含む請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のインクセット。



〔一般式(I)中、nは2以上の整数を表し、mは3以上の整数を表す。〕

【請求項11】

請求項1～請求項10のいずれか1項に記載のインクセットが用いられ、前記処理液を記録媒体上に塗布する処理液塗布工程と、前記記録媒体上に塗布された前記処理液上に前記インク組成物を付与するインク付与工程と、
を有する画像形成方法。

【請求項12】

更に、前記処理液塗布工程及び前記インク付与工程によって形成された画像を加熱定着する加熱定着工程を有する請求項11に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクセット及び画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット法を利用した記録方法は、インクジェットヘッドに設けられた多数のノズル孔からインクを液滴状に吐出することにより、多種多様な記録媒体に対して高品位の画像を記録できること等から広く利用されている。

インクジェット法による画像記録では、顔料を含有するインク組成物(顔料インク)と該顔料インク中の成分を凝集させる処理液とを接触させて画像を形成する画像記録方法が用いられることがある。このような顔料インクと処理液との組み合わせはインクセットとも呼ばれている。

【0003】

例えば、記録によるカール及びカックルの発生を抑制しつつ、画像中のインクしみ及び混色の発生を抑えることができるインクセットとして、着色剤、樹脂粒子、水溶性有機溶剤、及び水を含むインク組成物と、前記インク組成物中の成分を凝集させる凝集剤、及び前記インク組成物中の成分の凝集を起こさない水溶性ポリマーを含む処理液と、を含むインクセットが知られている(例えば、特許文献1参照)。

また、ドット径が揃う均質な画像を形成できるインクセットとして、顔料インクと、多価有機酸とポリリン酸及びメタリン酸の少なくとも1種とを含有する処理液(処理液)と、を有するインクセットが知られている(例えば、特許文献2参照)。

また、二液供給法によって、速乾性に優れたインクジェット記録物を普通紙に形成して、高品位な画像が得られるインクジェット記録方法として、多価金属塩と3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールと水とを含有する無色の前処理液を普通紙に付着させて前処理する工程、および前処理後の普通紙に、顔料と水とを含み前記多価金属塩と反応する少なくとも1種のインク組成物を噴射して画像を形成する工程を具備するインクジェット記

10

20

30

40

50

録方法が知られている（例えば、特許文献3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-23339号公報

【特許文献2】特開2010-188661号公報

【特許文献3】特開2009-202596号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者の検討により、顔料及び水を含有するインク組成物と有機酸性化合物及び水を含有する処理液とを含むインクセットにおいて、処理液に更に水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー）を含有させることにより、画像のざらつきを抑制できる傾向があることが明らかとなった。

しかしながら、水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー）を含有する処理液は泡が発生しやすく、該処理液を含むインクセットを用いて画像を形成すると、処理液中の泡に起因した処理液の塗布ムラが発生する場合があることも判明した。

本発明は上記に鑑みなされたものであり、処理液の塗布ムラを抑制できるとともに、ざらつきが抑制された画像を形成できるインクセット及び画像形成方法を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

【0007】

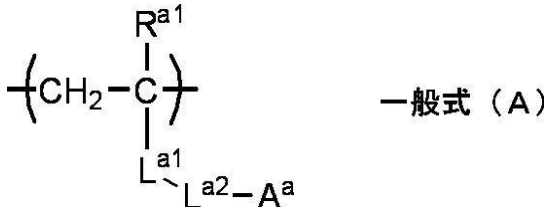
< 1 > 顔料及び水を含有するインク組成物と、スルホン酸基又はその塩であるイオン性基を有する親水性の構造単位と疎水性の構造単位とを含む水溶性高分子化合物、有機酸性化合物、シリコンオイル、及び水を含有する処理液と、を含むインクセット。

< 2 > 前記シリコンオイルが、界面活性剤により前記処理液中に分散されている< 1 >に記載のインクセット。

< 3 > 前記水溶性高分子化合物が、下記一般式（A）で表される構造単位と下記一般式（B）で表される構造単位とを含む< 1 >又は< 2 >に記載のインクセット。

【0008】

【化1】



【0009】

〔一般式（A）中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は水素原子又はメチル基を表す。〕

一般式（A）中、 $\text{L}^{\text{a}1}$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}^{\text{a}3}-$ （ $\text{R}^{\text{a}3}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～30の1価の基を表す）を表す。

一般式（A）中、 $\text{L}^{\text{a}2}$ は、単結合、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の連結基を表す。

一般式（A）中、 A^{a} は、スルホン酸基又はその塩であるイオン性基を表す。〕

【0010】

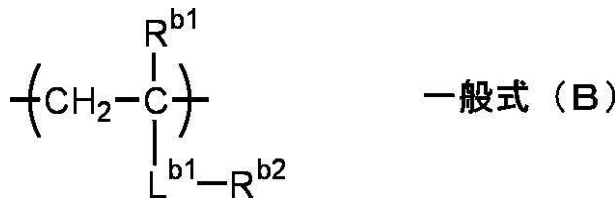
10

20

30

40

【化2】



【0011】

〔一般式(B)中、 R^{b1} は、水素原子又はメチル基を表す。〕

一般式(B)中、 L^{b1} は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}^{b3}-$ (R^{b3} は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~30の1価の基を表す)を表す。 10

一般式(B)中、 R^{b2} は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~30の1価の基を表す。

但し、前記 R^{b2} が水素原子であるときは、前記 L^{b1} は単結合である。〕

【0012】

<4> 前記シリコンオイルの含有量が、前記処理液の全量に対し、500ppm以下である<1>~<3>のいずれか1つに記載のインクセット。

<5> 前記シリコンオイルの含有量が、前記水溶性高分子化合物の全量に対し、0.1質量%~20.0質量%である<1>~<4>のいずれか1つに記載のインクセット。

<6> 前記 R^{b2} が、直鎖の炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、分岐構造を有する炭素数3~12の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数3~12の脂肪族炭化水素基、炭素数7~12のアラルキル基、又は炭素数7~12のアリアルオキシアルキル基である<3>~<5>のいずれか1つに記載のインクセット。 20

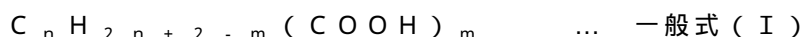
<7> 前記一般式(A)で表される構造単位の含有量が、前記水溶性高分子化合物の全量に対し、10質量%~50質量%である<3>~<6>のいずれか1つに記載のインクセット。

<8> 前記水溶性高分子化合物の重量平均分子量が、20000~80000である<1>~<7>のいずれか1つに記載のインクセット。

<9> 前記 R^{a1} が水素原子であり、前記 L^{a1} が $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONH}-$ であり、前記 L^{a2} が炭素数1~12のアルキレン基であり、前記 R^{b1} が水素原子又はメチル基であり、前記 L^{b1} が $-\text{COO}-$ であり、前記 R^{b2} が、直鎖の炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、分岐構造を有する炭素数3~12の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数3~12の脂肪族炭化水素基、炭素数7~12のアラルキル基、又は炭素数7~12のアリアルオキシアルキル基である<3>~<8>のいずれか1つに記載のインクセット 30

<10> 前記有機酸性化合物が、下記一般式(I)で表される化合物を含む<1>~<9>のいずれか1つに記載のインクセット。

【0013】



〔一般式(I)中、 n は2以上の整数を表し、 m は3以上の整数を表す。〕 40

【0014】

<11> <1>~<10>のいずれか1つに記載のインクセットが用いられ、前記処理液を記録媒体上に塗布する処理液塗布工程と、前記記録媒体上に塗布された前記処理液上に前記インク組成物を付与するインク付与工程と、を有する画像形成方法。

<12> 更に、前記処理液塗布工程及び前記インク付与工程によって形成された画像を加熱定着する加熱定着工程を有する<11>に記載の画像形成方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、処理液の塗布ムラを抑制できるとともに、ざらつきが抑制された画像を形成できるインクセット及び画像形成方法を提供することができる。 40

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明のインクセット及び画像形成方法について詳細に説明する。

【0017】

インクセット

本発明のインクセットは、顔料及び水を含有するインク組成物（以下、単に「インク」ともいう）と、水溶性高分子化合物、有機酸性化合物、シリコンオイル、及び水を含有する処理液と、を含む。

【0018】

近年、顔料及び水を含有するインク組成物と、有機酸性化合物及び水を含有する処理液と、を用い、処理液中の有機酸性化合物によってインク組成物中の成分（顔料等）を凝集させて画像を形成することが行われている。

本発明者の検討により、上記有機酸性化合物を含有する処理液に更に水溶性高分子化合物を含有させることにより、画像のざらつきを抑制できる傾向があることが明らかとなった。

しかしながら、水溶性高分子化合物を含有する処理液は泡が発生しやすく、該処理液を含むインクセットを用いて画像を形成すると、処理液中の泡に起因した処理液の塗布ムラが発生する場合があることも判明した。更に、泡を低減しようとして該処理液中に消泡剤（具体的には、シリコンオイル以外の消泡剤）を含有させても、必ずしも、泡に起因する処理液の塗布ムラを改善できない場合があることも判明した。

そこで本発明者は、水溶性高分子化合物を含有する処理液に、消泡剤としてシリコンオイルを選択して含有させることにより、処理液中の泡に起因する処理液の塗布ムラを抑制できるとともに、画像のざらつきを低減できるとの知見を得、この知見に基づき本発明を完成させた。

【0019】

即ち、インクセットを上記本発明の構成とすることにより、処理液の塗布ムラを抑制できるとともに、形成された画像のざらつきを抑制できる。

以下、本発明のインクセットにおける処理液及びインク組成物について説明する。

【0020】

<処理液>

本発明における処理液は、水溶性高分子化合物、有機酸性化合物、及びシリコンオイルを含有し、必要に応じその他の成分を含有する。

前記処理液は、前記有機酸性化合物により、インク組成物中の成分（顔料等）を凝集させる液である。顔料を含有するインク組成物に加え、処理液を用いることで、インクジェット記録を高速化でき、高速記録しても濃度、解像度の高い描画性（例えば細線や微細部分の再現性）に優れた画像が得られる。

【0021】

(シリコンオイル)

前記処理液は、シリコンオイルを少なくとも1種含有する。

これにより、処理液中の泡に起因する処理液の塗布ムラを抑制できる。

一般に、液体中の泡を抑制するために消泡剤が用いられることがあるが、本発明においては、シリコンオイル以外の消泡剤を用いても上述の塗布ムラの抑制効果が得られない。

【0022】

前記シリコンオイルとしては特に制限はなく、公知のシリコン消泡剤の有効成分として用いられる、シリコンオイル（該シリコンオイルの概念には、親水性シリコンオイル等の変性シリコンオイルも含まれる）を適宜選択して用いることができる。

前記シリコンオイルとしては特に制限はなく、例えば、ジメチルポリシロキサン等のオルガノポリシロキサン、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン等の変性オルガノポリシロキサンが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を

10

20

30

40

50

併用してもよい。

また、前記シリコンオイルとしては、例えば、特公平07-090128号公報に記載のシリコンオイルや、特許3976113号公報に記載のシリコンオイルを用いることもできる。

また、前記シリコンオイルとしては、消泡性の観点から、25における粘度が100~100,000mm²/sのシリコンオイルが好ましい。

【0023】

前記処理液中に前記シリコンオイルが含まれる形態としては、処理液中の泡の発生をより抑制し、泡に起因する塗布ムラを抑制する観点からは、前記シリコンオイルが前記処理液中に分散されている形態が好ましい。

中でも、前記シリコンオイルが界面活性剤により前記処理液中に分散されている形態（即ち、前記シリコンオイルが前記処理液中に乳化分散されている形態）がより好ましい。

前記シリコンオイルが界面活性剤により前記処理液中に分散されている形態とするための具体的な方法としては、処理液の作製の際、後述するエマルジョン型シリコン消泡剤を用いる方法が好適である。

前記シリコンオイルを分散させる前記界面活性剤としては特に限定はなく、水を含む処理液中に、シリコンオイルを乳化分散させ得る界面活性剤の中から適宜選択して用いることができる。

前記シリコンオイルを分散させる前記界面活性剤としてはノニオン性界面活性剤が好適である。

前記シリコンオイルを分散させる前記界面活性剤として、具体的には、例えば、後述する表面張力調整剤として例示する界面活性剤を用いることができる。

【0024】

前記処理液中にシリコンオイルを含有させる方法としては、前記処理液に公知のシリコン消泡剤を含有させる方法が好適である。

ここで、シリコン消泡剤は、シリコンオイルを有効成分として含む消泡剤である。

シリコン消泡剤の形態としては、例えば、オイル型シリコン消泡剤、コンパウンド型シリコン消泡剤、エマルジョン型シリコン消泡剤、自己乳化型シリコン消泡剤などの各形態が挙げられる。

前記オイル型シリコン消泡剤は、シリコンオイル（親水性シリコンオイル等の変性シリコンオイルも含まれる）そのものを指す。親水性シリコンオイルは、「親水性オイル型シリコン消泡剤」などとも呼ばれている。

前記コンパウンド型シリコン消泡剤は、オイル型シリコン消泡剤にシリカやアルミナ等の粒子を分散させて消泡性を上げた形態である。

前記エマルジョン型シリコン消泡剤は、コンパウンド型シリコン消泡剤を乳化剤（界面活性剤）によってO/W型のエマルジョンにして水への分散性を上げた形態である。

前記自己乳化型シリコン消泡剤は、シリコンオイルとシリカを含み、水に希釈すると容易にO/W型のエマルジョンになる形態である。

【0025】

前記シリコン消泡剤としては、消泡性に優れたシリカ粒子を含む、コンパウンド型シリコン消泡剤、エマルジョン型シリコン消泡剤、自己乳化型シリコン消泡剤が好ましい。

中でも、塗布ムラ抑制の効果が特に顕著である点で、エマルジョン型シリコン消泡剤が好ましい。

【0026】

前記シリコン消泡剤としては、例えば、下記の市販品を用いることができる。

該市販品としては、KS-508、KS-531、KS-537、KS-604、KM-72、KM-72F、KM-90、KM-98（以上、信越化学工業（株）製）、SF-8427、SF-8428、SH-3749、SH-8400、FZ-2101、FZ

10

20

30

40

50

- 2104、FZ-2118、FZ-2203、FZ-2207(以上、東レ・ダウコーニング(株)製)、BYK-345、BYK-346、BYK-348(以上、ビッグケミー・ジャパン(株)製)、TSA-739、TSA-7341、TSA-732、TSA-732A、TSA-772、TSA-730、TSA-770、TSA-775、YMA6509、TSA-737、TSA-737F、YSA-6406、TSA-780(以上、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)などが挙げられる。

【0027】

前記処理液中における前記シリコンオイルの含有量には特に限定はないが、シリコンオイルの添加による処理液の表面張力低下をより抑制し、画像のざらつきをより抑制する観点からは、前記処理液の全量に対し、1500ppm以下が好ましく、1000ppm以下がより好ましく、500ppm以下が特に好ましい。前記シリコンオイルの含有量は、水溶性高分子化合物の全量に対しては、30.0質量%以下が好ましく、20.0質量%以下がより好ましく、10.0質量%以下が特に好ましい。

10

前記処理液中における前記シリコンオイルの含有量の下限には特に限定はないが、処理液の塗布ムラをより抑制する観点からは、該含有量の下限は、前記処理液の全量に対し、5ppmが好ましく、10ppmがより好ましく、50ppmが特に好ましい。該含有量の下限は、水溶性高分子化合物の全量に対しては、0.1質量%が好ましく、0.2質量%がより好ましく、1.0質量%が特に好ましい。

なお、本発明において、「ppm」は質量基準である。

20

【0028】

(水溶性高分子化合物)

本発明における処理液は、水溶性高分子化合物を少なくとも1種含む。

これにより、インク組成物中の成分を有機酸性化合物により凝集させる際の凝集速度をある程度抑え、記録媒体に付与されたインク滴を目的とする大きさに広げることができる。これにより、インクの広がり不足に起因する画像のざらつきを抑制できる。

ここで、「水溶性」とは、水に一定濃度以上溶解できることをいい、水性の処理液中に(望ましくは均一に)溶解し得るものであればよい。具体的には、25の水に対する溶解度が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。

【0029】

30

前述の通り、処理液が水溶性高分子化合物を含む場合、処理液中に泡が生じやすく、この泡に起因する処理液の塗布ムラが発生しやすい傾向となる。

そこで本発明では、水溶性高分子化合物を含む処理液にシリコンオイルを含有させることで、画像のざらつきを抑制しながら、処理液中に泡に起因する処理液の塗布ムラを抑制できる。

【0030】

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

また、前記水溶性高分子化合物としては、後述する特定高分子化合物も好適である。

40

【0031】

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

【0032】

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

前記含有量が0.1質量%以上であれば、インク滴の広がりをより促進でき、前記含有

50

量が10質量%以下であれば、処理液の増粘をより抑制できる。また、前記含有量が10質量%以下であれば、処理液中の泡に起因する処理液の塗布ムラをより抑制できる。

【0033】

(特定高分子化合物)

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

特定高分子化合物により、上記の効果が得られる理由は以下のように推測される。

前記特定高分子化合物は、側鎖部分のイオン性基の作用により処理液中の溶媒(例えば水)との親和性を保持する。一方、記録媒体上に付与された処理液において該高分子化合物は、主に主鎖部分とイオン性基を除いた側鎖部分との作用により、処理液の表面付近(記録媒体から離れた側の付近)に存在すると考えられる。この状態で記録媒体上の処理液にインク組成物が付与されると、処理液の表面付近に存在する該特定高分子化合物によって処理液のインク組成物中への浸透がある程度妨げられ、その結果、有機酸性化合物によるインク組成物の凝集速度がある程度抑えられ、インク滴の広がりが促進されるものと考えられる。

【0034】

このように、前記特定高分子化合物は処理液の表面付近に存在し易く、これにより画像のざらつき抑制に高い効果を示す。

しかし、その反面、水溶性高分子化合物として前記特定高分子化合物を用いた場合、処理液中により泡が生じやすくなり、泡に起因する処理液の塗布ムラがより発生し易いことがわかった。

従って、水溶性高分子化合物として前記特定高分子化合物を用いた場合には、前述のシリコーンオイルによる処理液の塗布ムラ抑制の効果がより顕著に奏される。

【0035】

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

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

【0036】

前記特定高分子化合物としては、イオン性基(好ましくはアニオン性基、特に好ましくはスルホン酸基)を有する親水性の構造単位と、疎水性の構造単位と、を含むことがより好ましい。

疎水性の構造単位を含むことにより、特定高分子化合物が処理液表面に更に存在しやすくなるため、記録媒体に付与されたインク滴の広がりがより促進され、画像のざらつきが更に抑制される。

【0037】

このように、前記特定高分子化合物がイオン性基(好ましくはアニオン性基、特に好ましくはスルホン酸基)を有する親水性の構造単位と疎水性の構造単位とを含む場合、該特定高分子化合物は処理液の表面付近により存在し易いため、より優れたざらつき抑制効果が得られる。

しかし、その反面、処理液中に更に泡が生じやすくなり、泡に起因する処理液の塗布ムラが更に発生し易くなる。

従って、前記特定高分子化合物として、イオン性基（好ましくはアニオン性基、特に好ましくはスルホン酸基）を有する親水性の構造単位と疎水性の構造単位とを含む特定高分子化合物を用いた場合には、シリコンオイルによる塗布ムラ抑制の効果がより顕著に奏される。

【0038】

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

【0039】

前記特定高分子化合物において、イオン性基（好ましくはアニオン性基、特に好ましくはスルホン酸基）を有する親水性の構造単位としては下記一般式（A）で表される構造単位が好ましく、疎水性の構造単位としては後述の一般式（B）で表される構造単位が好ましい。

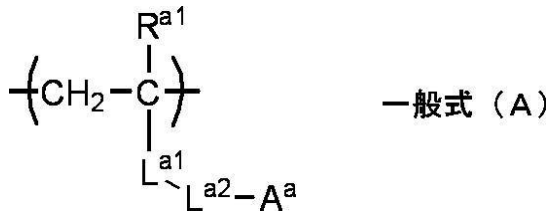
【0040】

- 一般式（A）で表される構造単位 -

まず、前記特定高分子化合物における親水性の構造単位の好ましい例である、一般式（A）で表される構造単位について説明する。

【0041】

【化3】



【0042】

一般式（A）中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は水素原子又はメチル基を表す。

一般式（A）中、 $\text{L}^{\text{a}1}$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}^{\text{a}3}-$ （ $\text{R}^{\text{a}3}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～30の1価の基を表す）を表す。

一般式（A）中、 $\text{L}^{\text{a}2}$ は、単結合、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の連結基を表す。

一般式（A）中、 A^{a} はイオン性基を表す。

【0043】

前記 $\text{R}^{\text{a}1}$ として好ましくは、水素原子である。

前記 $\text{L}^{\text{a}1}$ として、好ましくは $-\text{COO}-$ 又は $\text{CONR}^{\text{a}3}-$ であり、より好ましくは $-\text{COO}-$ 又は $\text{CONH}-$ であり、特に好ましくは $-\text{CONH}-$ である。

【0044】

前記 $\text{R}^{\text{a}3}$ において、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1～30の1価の基としては、炭素数1～30の1価の炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種と炭化水素基の少なくとも1種とが連結されて構成される炭素数1～30の1価の基が挙げられる。

前記 $\text{R}^{\text{a}3}$ における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基等が挙げられる。

【0045】

ここで、本発明における、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基について説明する。

本発明において、脂肪族炭化水素基は直鎖の炭化水素基には限定されず、環構造（脂環

10

20

30

40

50

構造)及び分岐構造の少なくとも一方を有していてもよい。

また、本発明において、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基は無置換であっても置換基により置換されていてもよい。該置換基としては、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、等が挙げられる。

【0046】

本発明における脂肪族炭化水素基の具体例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、が挙げられる。これらは、分岐構造を有していてもよく、環状構造を有していてもよい。また、これらは置換基によって置換されていてもよい。

【0047】

前記アルキル基としては、無置換のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。また、置換アルキル基として、メトキシ基、ヒドロキシ基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等で置換された、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

10

【0048】

本発明における芳香族炭化水素基(即ち、アリール基)の具体例としては、フェニル基、又は、炭素数8以上の縮環型芳香環化合物、若しくはヘテロ環が縮環した芳香環化合物、から誘導される1価の基が挙げられる。

前記炭素数8以上の縮環型芳香環化合物とは、2個以上のベンゼン環が縮環した芳香環、及び/又は、少なくとも1種の芳香環と該芳香環に縮環した脂環式炭化水素とから構成される、炭素数8以上の芳香族化合物である。

20

炭素数8以上の縮環型芳香環化合物の具体例としては、ナフタレン、アントラセン、フルオレン、フェナントレン、アセナフテンなどが挙げられる。

【0049】

本発明における、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせからなる基としては、アラルキル基、アルキルアリール基が挙げられる。これらは、分岐構造を有していてもよく、脂環構造を有していてもよい。また、これらは置換基によって置換されていてもよい。

【0050】

また、本発明における、「エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種と炭化水素基の少なくとも1種とが連結されて構成される1価の基」としては、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルキルオキシアリール基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアリール基、アリールチオアルキル基、アルキルカルボニルオキシアリール基、アリールカルボニルオキシアルキル基、アルキルオキシカルボニルアリール基、アリールオキシカルボニルアルキル基、等が挙げられる。

30

【0051】

前記 R^{a3} において、前記脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~12が好ましく、1~8がより好ましく、1~6がさらに好ましく、1~3が特に好ましく、1が最も好ましい。

前記 R^{a3} において、前記芳香族炭化水素基の炭素数は、6~16が好ましく、6~14がより好ましく、6~10がさらに好ましく、6が特に好ましい。

40

前記 R^{a3} において、前記脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基の組み合わせからなる炭化水素基の炭素数は、7~28が好ましく、7~15がより好ましく、7~12がさらに好ましく、7~9が特に好ましい。

【0052】

前記 R^{a3} として、好ましくは、水素原子、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種と炭化水素基の少なくとも1種とが連結されて構成される炭素数1~12の1価の基であり、より好ましくは、水素原子又は炭素数1~12の脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは、水素原子である。

50

【 0 0 5 3 】

前記 L^{a 2} において、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 3 0 の 2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 3 0 の 2 価の炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される炭素数 1 ~ 3 0 の 2 価の基が挙げられる。

前記 L^{a 2} における炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

前記 L^{a 2} における脂肪族炭化水素基の具体例としては、分岐構造を有していてもよく、脂環構造を有していてもよい、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、が挙げられる。

前記 L^{a 2} における前記脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基（アリーレン基）との組み合わせからなる基としては、分岐構造を有していてもよく、脂環構造を有していてもよい、アリーレンアルキレン基、アルキレンアリーレン基が挙げられる。

前記 L^{a 2} における「エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される 2 価の基」としては、前述の「エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される 1 価の基」で例示された基から水素原子 1 個を除いた 2 価の基が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

前記 L^{a 2} において、前記脂肪族炭化水素基の炭素数は、1 ~ 1 2 が好ましく、1 ~ 8 がさらに好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、炭素数 3 ~ 4 が特に好ましい。

前記 L^{a 2} において、前記芳香族炭化水素基の炭素数は、6 ~ 1 6 が好ましく、6 ~ 1 4 がさらに好ましく、6 ~ 1 0 がより好ましく、6 が特に好ましい。

前記 L^{a 2} において、前記脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基の組み合わせからなる炭化水素基の炭素数は、7 ~ 2 8 が好ましく、7 ~ 1 5 がさらに好ましく、7 ~ 1 2 がより好ましく、7 ~ 9 が特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

前記 L^{a 2} として、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合もしくはエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される炭素数 1 ~ 1 2 の基であり、より好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基であり、更に好ましくは、炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは、炭素数 1 ~ 1 2 のアルキレン基である。

【 0 0 5 7 】

前記 A^a で表されるイオン性基としては、カチオン性基、アニオン性基が挙げられ、中でもアニオン性基が好ましい。

ここで、カチオン性基とは、カチオンに解離可能な基、もしくはカチオンに解離している基を表し、アニオン性基とは、アニオンに解離可能な基、もしくはアニオンに解離している基を表す。

前記 A^a として、具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ボロン酸基、アミノ基、アンモニウム基、又はこれらの塩等が挙げられる。中でも、適度な酸性という点から、好ましくは、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、又はこれらの塩であり、より好ましくは、カルボキシル基、スルホン酸基、又はこれらの塩であり、更に好ましくは、スルホン酸基又はその塩である。

【 0 0 5 8 】

前記一般式 (A) で表される構成単位は、イオン性基を有するモノマーに由来する構成単位（即ち、イオン性基を有するモノマーの重合により形成された構成単位）であっても、主鎖（幹ポリマー）の形成後にイオン性基を導入して形成された構成単位であってもよ

10

20

30

40

50

い。本発明においては、製造効率と安定性の観点から、イオン性基を有するモノマーに由来する構造単位であることが好ましい。

前記イオン性基を有するモノマーとしては、通常用いられるモノマーを特に制限なく用いることができる。

【0059】

前記イオン性基としてアニオン性基を有するモノマーとして具体的には、前記カルボキシル基を有するモノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

またスルホン酸基を有するモノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコネート等が挙げられる。

またリン酸基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-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。

アニオン性基を有するモノマーは、1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0060】

前記イオン性基として、カチオン性基を有するモノマーの具体例としては、「ポリマーハンドブック第4版 John Wiley & Sons」等に記載のモノマーを挙げることができ、これらはそれぞれ1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0061】

前記一般式(A)で表される構成単位の含有量としては、特定高分子化合物の全質量中、例えば10~100質量%とすることができ、10~90質量%であることが好ましく、10~70質量%であることがより好ましく、10~50質量%であることがさらに好ましく、20~40質量%であることが特に好ましい。

【0062】

前記一般式(A)における各基の組み合わせとしては、本発明の効果をより効果的に奏する観点から、前記R^{a1}が水素原子であり、前記L^{a1}が-COO-又は-CONH-であり、前記L^{a2}が炭素数1~12のアルキレン基であり、前記A^aがスルホン酸基又はその塩である組み合わせが好ましく、前記L^{a1}が-CONH-であり、前記L^{a2}が炭素数3~4のアルキレン基であり、前記A^aがスルホン酸基又はその塩である組み合わせがより好ましく、前記L^{a2}が炭素数4のアルキレン基であり、前記A^aがスルホン酸基又はその塩である組み合わせが特に好ましい。

【0063】

以下、前記一般式(A)で表される構成単位の具体例を示すが、本発明は以下の具体例に限定されることはない。なお、以下の具体例において、カルボキシル基、スルホン酸基、及びリン酸基は、塩となってもよい。

【0064】

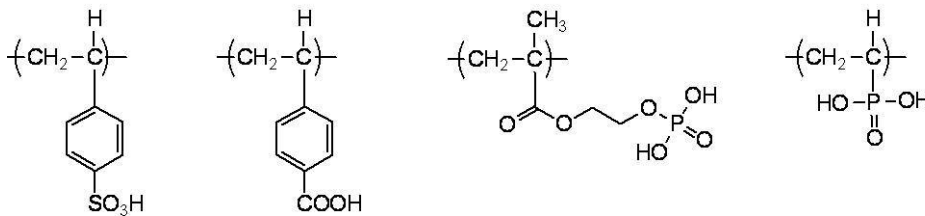
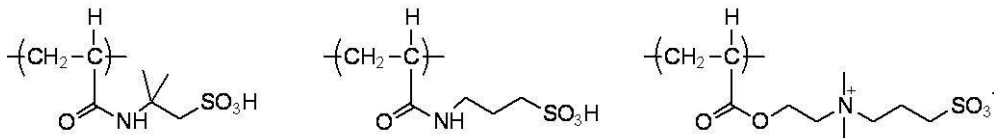
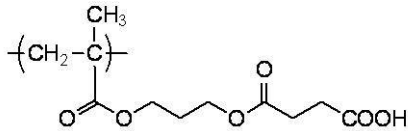
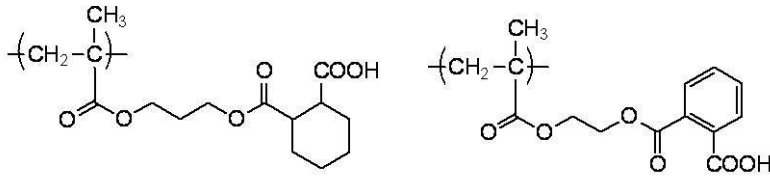
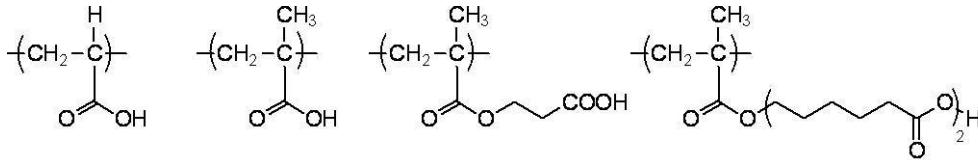
10

20

30

40

【化4】



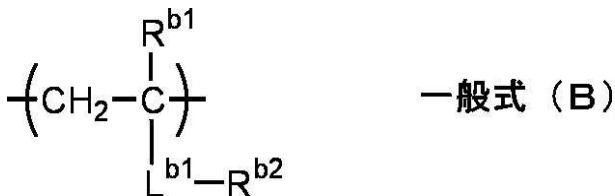
【0065】

- 一般式(B)で表される構造単位 -

次に、前記特定高分子化合物における疎水性の構造単位の好ましい例である、一般式(B)で表される構造単位について説明する。

【0066】

【化5】



【0067】

一般式(B)中、 $\text{R}^{\text{b}1}$ は、水素原子又はメチル基を表す。

一般式(B)中、 $\text{L}^{\text{b}1}$ は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}^{\text{b}3}-$ ($\text{R}^{\text{b}3}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~30の1価の基を表す)を表す。

一般式(B)中、 $\text{R}^{\text{b}2}$ は、水素原子、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも1種を含んでいてもよい炭素数1~30の1価の基を表す。

但し、前記 $\text{R}^{\text{b}2}$ が水素原子であるときは、前記 $\text{L}^{\text{b}1}$ は単結合である。

【0068】

前記 $\text{R}^{\text{b}1}$ として好ましくは、メチル基である。

前記 $\text{L}^{\text{b}1}$ として、好ましくは $-\text{COO}-$ 又は $\text{CONR}^{\text{a}3}-$ であり、より好ましくは

10

20

30

40

50

- C O O - 又は C O N H - であり、特に好ましくは - C O O - である。

【 0 0 6 9 】

前記 R^{b3} において、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の基としては、炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の基が挙げられる。

前記 R^{b3} において、前記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基等が挙げられる。

ここで、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基の例については前述のとおりである。

10

【 0 0 7 0 】

前記 R^{b3} において、前記脂肪族炭化水素基の炭素数は、1 ~ 1 2 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 が特に好ましく、1 が最も好ましい。

前記 R^{b3} において、前記芳香族炭化水素基の炭素数は、6 ~ 1 6 が好ましく、6 ~ 1 4 がより好ましく、6 ~ 1 0 がさらに好ましく、6 が特に好ましい。

前記 R^{b3} において、前記脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基の組み合わせからなる炭化水素基の炭素数は、7 ~ 2 8 が好ましく、7 ~ 1 5 がより好ましく、7 ~ 1 2 がさらに好ましく、7 ~ 9 が特に好ましい。

【 0 0 7 1 】

20

前記 R^{b3} として、好ましくは、水素原子、炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合もしくはエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される炭素数 1 ~ 1 2 の 1 価の基であり、より好ましくは、水素原子又は炭素数 1 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくは、水素原子である。

【 0 0 7 2 】

また、前記 R^{b2} において、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の基としては、炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の炭化水素基、又は、エーテル結合、チオエーテル結合、及びエステル結合の少なくとも 1 種と炭化水素基の少なくとも 1 種とが連結されて構成される炭素数 1 ~ 3 0 の 1 価の基が挙げられる。

30

前記 R^{b2} において、前記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基等が挙げられる。

ここで、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらの組み合わせからなる基の例については前述のとおりである。

【 0 0 7 3 】

前記 R^{b2} において、前記脂肪族炭化水素基の炭素数は、環構造及び分岐構造を含まない場合は、1 ~ 1 2 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 4 が特に好ましい。前記脂肪族炭化水素基の炭素数は、環構造を含む場合は、3 ~ 1 2 が好ましく、6 ~ 1 2 がより好ましく、6 ~ 1 0 が特に好ましい。前記脂肪族炭化水素基の炭素数は、分岐構造を含む場合は、3 ~ 1 2 が好ましく、6 ~ 1 2 がより好ましく、6 ~ 1 0 が特に好ましい。

40

前記 R^{b2} において、前記芳香族炭化水素基の炭素数は、6 ~ 1 6 が好ましく、6 ~ 1 4 がより好ましく、6 ~ 1 0 がさらに好ましく、6 が特に好ましい。

前記 R^{b2} において、前記脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基の組み合わせからなる基の炭素数は、7 ~ 2 8 が好ましく、7 ~ 1 5 がより好ましく、7 ~ 1 2 がさらに好ましく、7 ~ 9 が特に好ましい。

【 0 0 7 4 】

前記 R^{b2} として、好ましくは、脂肪族炭化水素基（即ち、直鎖もしくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は脂環構造を有する脂肪族炭化水素基）；脂肪族炭化水素基と芳香族炭化

50

水素基との組み合わせからなる基（好ましくはアラルキル基）；エーテル結合、チオエーテル結合若しくはエステル結合の少なくとも１種と脂肪族炭化水素基の少なくとも１種とが連結されて構成される１価の基（好ましくはアリーロキシ基）；エーテル結合、チオエーテル結合若しくはエステル結合の少なくとも１種と脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが連結されて構成される１価の基（好ましくはアリーロキシアルキル基）；である。

【 0 0 7 5 】

前記 R^{b2} として、より好ましくは、脂肪族炭化水素基（即ち、直鎖もしくは分岐の脂肪族炭化水素基、又は環構造を有する脂肪族炭化水素基）；脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせからなる基（好ましくはアラルキル基）；エーテル結合、チオエーテル結合若しくはエステル結合の少なくとも１種により脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが連結されて構成される１価の基（好ましくはアリーロキシアルキル基）；である。

10

【 0 0 7 6 】

前記 R^{b2} として、更に好ましくは、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせからなる基（好ましくはアラルキル基）；エーテル結合、チオエーテル結合若しくはエステル結合の少なくとも１種により脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが連結されて構成される１価の基（好ましくはアリーロキシアルキル基）；である。

【 0 0 7 7 】

前記 R^{b2} として、特に好ましくは、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせからなる基（好ましくはアラルキル基）である。

20

【 0 0 7 8 】

また、前記 R^{b2} のより具体的な形態としては、本発明による効果をより効果的に奏する観点からは、直鎖の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、分岐構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基が好ましく、分岐構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基がより好ましく、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基がさらに好ましく、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基が特に好ましい。

30

【 0 0 7 9 】

また、前記一般式 (B) における各基の組み合わせとしては、前記 R^{b1} が水素原子又はメチル基であり、前記 L^{b1} が - C O O - であり、前記 R^{b2} が、直鎖の炭素数 1 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、分岐構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基である組み合わせが好ましく、前記 R^{b1} がメチル基であり、前記 R^{b2} が、分岐構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、環構造を有する炭素数 3 ~ 12 の脂肪族炭化水素基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基である組み合わせがより好ましく、前記 R^{b1} がメチル基であり、前記 R^{b2} が、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基である組み合わせが特に好ましい。

40

【 0 0 8 0 】

前記一般式 (B) で表される構造単位は、下記のモノマーに由来する構造単位であることが好ましい。

即ち、前記一般式 (B) で表される構造単位を構成するモノマーとして、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、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、 sec -ブチル(メタ)アクリレート、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、

50

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、tert-オクチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ブromoエチル(メタ)アクリレート、4-クロロブチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、2-アセトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、クロロベンジル(メタ)アクリレート、メトキシベンジル(メタ)アクリレート、2-クロロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フルフリル(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、フェニル(メタ)アクリレート、クレジル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(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、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-isoproポキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-アセトキシエチルメタアクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタアクリレート、アリルメタアクリレート、グリシジルメタアクリレート、1-ブromo-2-メトキシエチルアクリレート、1,1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチルアクリレート、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルアクリレート、などが挙げられる。

10

20

ここで、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタアクリレートを指す。

【0081】

前記特定高分子化合物が記録媒体上に付与された処理液の表面付近に存在するためには、処理液の加熱乾燥時において流動性が低い方が好ましいと考えられる。このため、前記特定高分子化合物としては、一般に高分子化合物の軟化温度と相関するガラス転移温度が高いものが好ましい。その観点から、前記一般式(B)で表される構造単位を形成するモノマーとしては、アクリレートよりもメタアクリレートが好ましい。

30

【0082】

前記特定高分子化合物が前記一般式(B)で表される構成単位を1種又は2種以上含む場合、その総含有量は、特定高分子化合物の全質量中、例えば10~90質量%とすることができ、30~90質量%であることが好ましく、50~90質量%であることがより好ましく、60~80質量%であることが特に好ましい。

【0083】

前記特定高分子化合物は、上記一般式(A)で表される構造単位に加え、上記一般式(B)で表される構造単位の少なくとも1種を含むことがより好ましいが、特定高分子化合物の「親水性」と「処理液の表面付近に存在する性質」を構造単位の組成比の調整によって制御することが容易である観点から、上記一般式(A)で表される構造単位及び上記一般式(B)で表される構造単位からなる群から選択される3種以上の構造単位を含むことが特に好ましい。

40

【0084】

本発明における前記特定高分子化合物は、必要に応じ、前記一般式(A)で表される構造単位及び前記一般式(B)で表される構造単位以外のその他の構造単位を含有していてもよい。

その他の構造単位としては、例えば、公知のビニルモノマーに由来する構造単位のうち、前記一般式(A)で表される構造単位及び前記一般式(B)で表される構造単位以外の構造単位を用いることができる。

50

【 0 0 8 5 】

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

【 0 0 8 6 】

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

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

【 0 0 8 7 】

前記特定高分子化合物は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合により、少なくとも一般式(A)で表される構造単位を形成するためのモノマー(好ましくは、更に、一般式(B)で表される構造単位を形成するためのモノマー)を含むモノマー成分を、単独重合又は共重合させる公知の合成方法により合成できる。

重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行うことができる。重合の開始方法は重合開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版(日刊工業新聞社刊、1971)や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

上記重合方法のうち、特に重合開始剤(例えば、ラジカル重合開始剤)を用いた溶液重合が好ましい。溶液重合で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

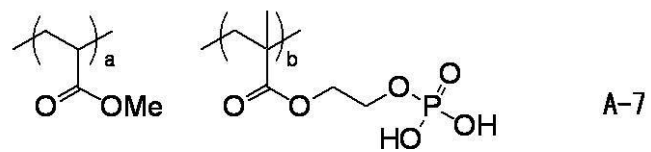
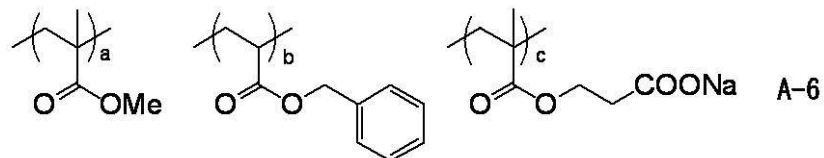
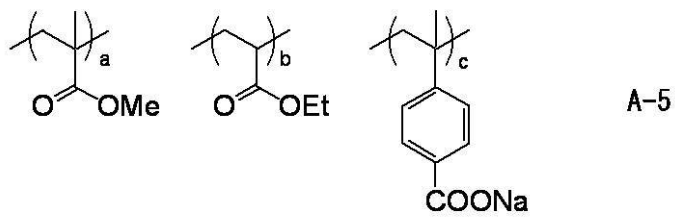
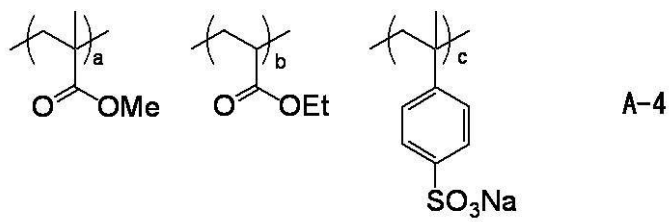
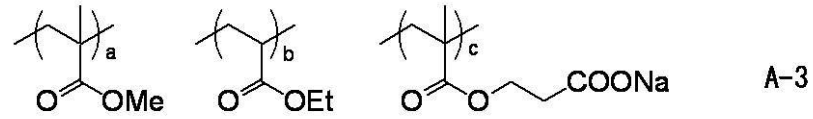
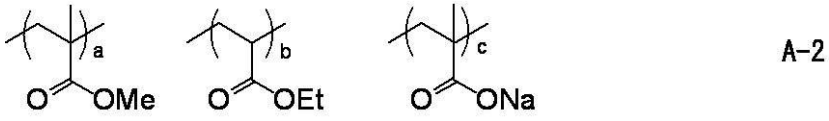
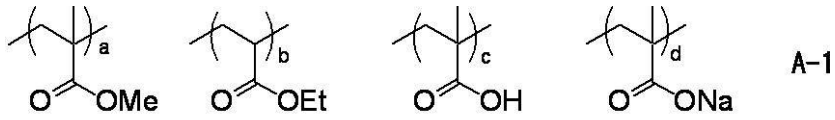
重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定することができ、通常、0～100程度であるが、50～100の範囲で重合を行うことが好ましい。反応時間は、1～30時間程度が好ましい。得られたポリマーは再沈澱などの精製を行っても良い。

【 0 0 8 8 】

以下、特定高分子化合物の例示化合物(A-1～A-29)を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記の構造において、Meはメチル基であり、Etはエチル基であり、nBuはノルマルブチル基であり、tBuはターシャリーブチル基である。

【 0 0 8 9 】

【化6】



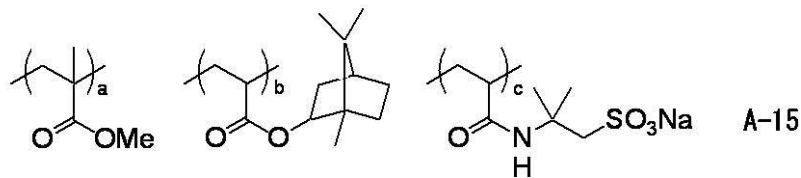
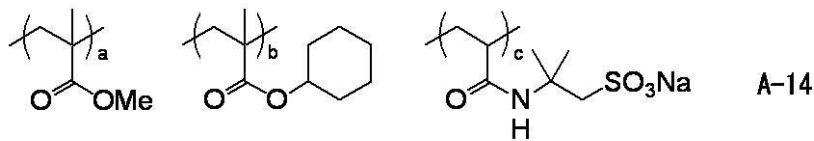
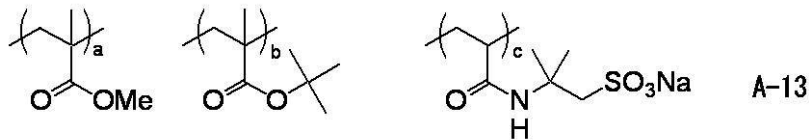
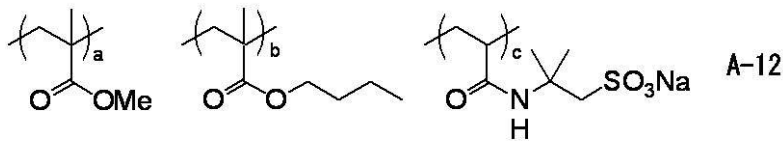
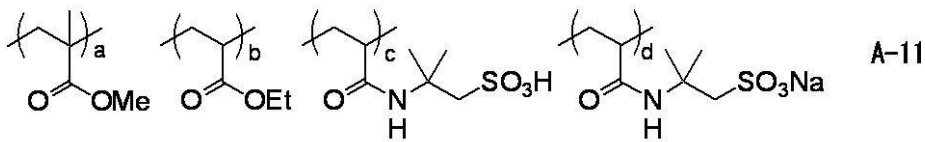
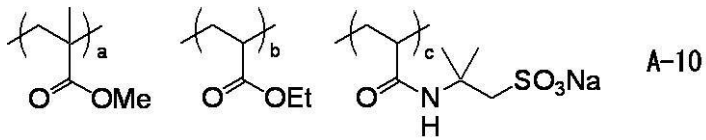
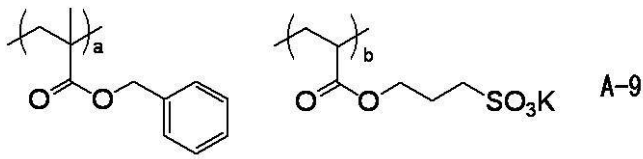
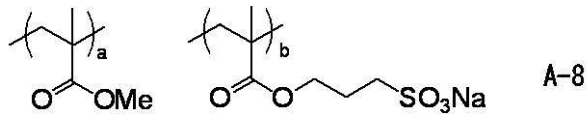
【0090】

10

20

30

【化7】



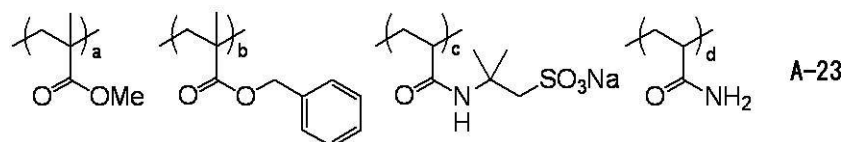
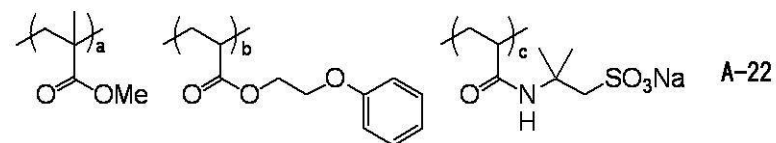
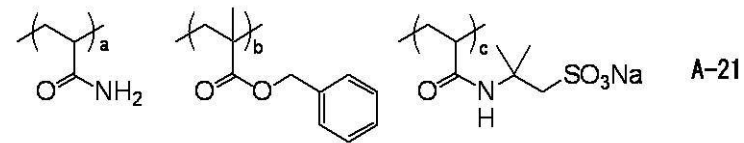
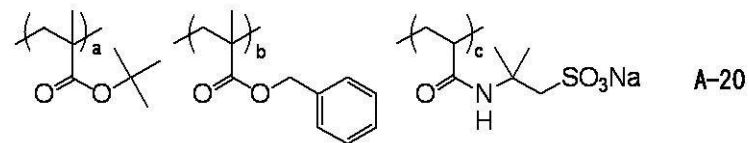
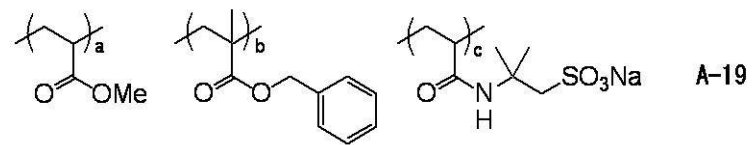
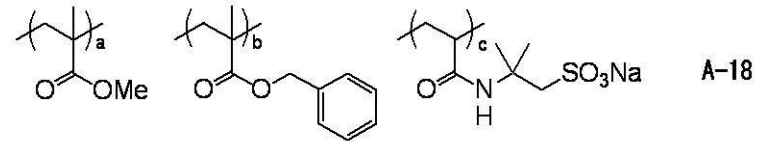
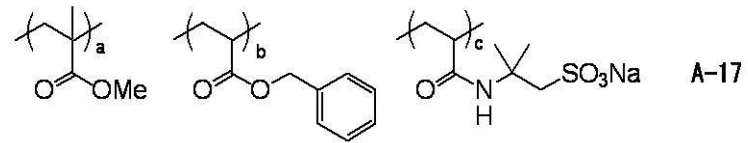
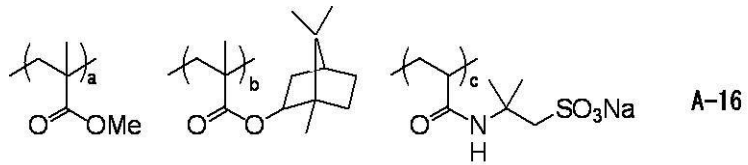
【 0 0 9 1 】

10

20

30

【化 8】



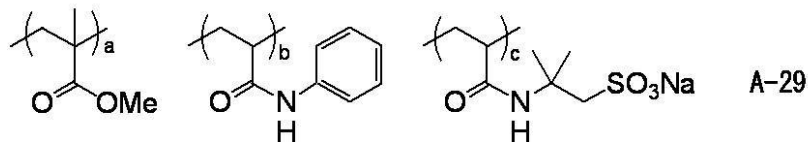
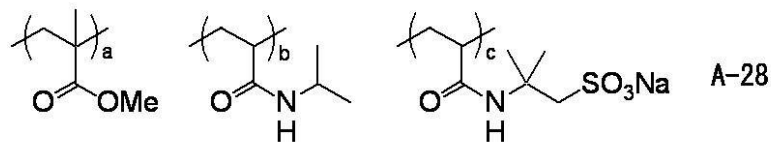
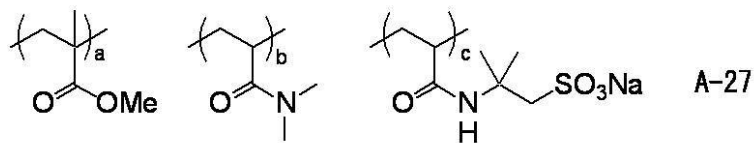
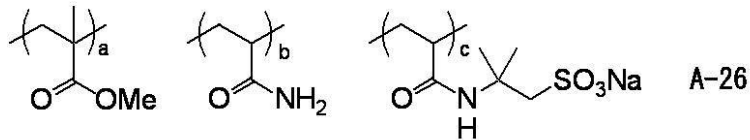
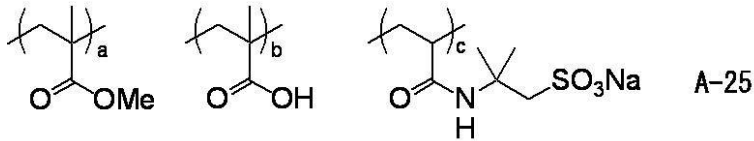
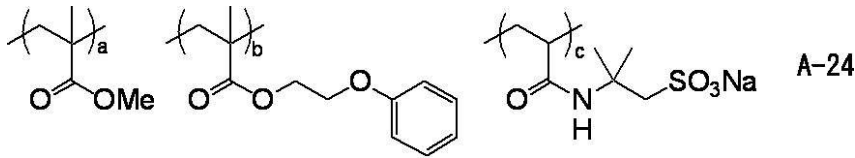
【 0 0 9 2 】

10

20

30

【化9】



【0093】

上記例示化合物 A - 1 ~ A - 29 において、a、b、c、及び d は、各構造単位の含有比率（質量％）を示している。a、b、c、及び d の合計は 100 である。

例示化合物 A - 1 ~ A - 29 では、前記 a が 0 ~ 73 であり、前記 b が 0 ~ 90 であり、前記 c が 10 ~ 90 であり、前記 d が 0 ~ 90 である組み合わせが好適である。

例示化合物 A - 1 ~ A - 29 における a / b / c / d の具体的な組み合わせとしては、5 / 5 / 90 / 0、33 / 33 / 34 / 0、17 / 50 / 33 / 0、50 / 17 / 33 / 0、40 / 10 / 30 / 0、56 / 17 / 27 / 0、60 / 13 / 27 / 0、70 / 3 / 27 / 0、90 / 0 / 10 / 0、73 / 0 / 27 / 0、50 / 0 / 50 / 0、20 / 0 / 80 / 0、5 / 0 / 90 / 0、0 / 90 / 10 / 0、0 / 77 / 23 / 0、0 / 50 / 50 / 0、0 / 20 / 80 / 0、40 / 30 / 27 / 3、34 / 30 / 27 / 9、18 / 40 / 27 / 15、が挙げられる。

【0094】

（有機酸性化合物）

前記処理液は、有機酸性化合物を少なくとも 1 種含む。

これにより、インク組成物中の成分（顔料等）を凝集させることができる。

前記有機酸性化合物としては、多価有機酸の少なくとも 1 種を用いることができる。

前記多価有機酸としては、一分子内に 2 つ以上のカルボキシル基を含む化合物が好ましい。

前記多価有機酸としては、一分子内に 2 つのカルボキシル基を含む化合物として、酒石酸、フタル酸、4 - メチルフタル酸、DL - リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、マレイン酸が挙げられる。中でも、DL - リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸、

10

20

30

40

50

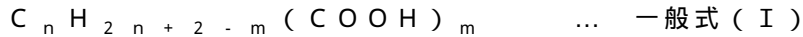
ジメチルマロン酸、マレイン酸が好ましい。

【0095】

また、前記多価有機酸としては、一分子内に3つ以上のカルボキシル基を含む化合物として、下記一般式(I)で表される化合物も好適である。

前記有機酸性化合物が下記一般式(I)で表される化合物を含むことにより、凝集性がより高められ、記録媒体上に付与されたインク滴の移動がより抑制される。その結果、インク滴の移動に起因する、画像のざらつきがより抑制される。

【0096】



〔一般式(I)中、nは2以上の整数を表し、mは3以上の整数を表す。〕

10

【0097】

前記一般式(I)において、前記nは、3~5の整数であることが好ましい。前記nが3以上であると、画像のざらつきが更に抑制される。前記nが5以下であると、画像の耐擦性(画像の物理的強度。以下同じ。)が更に向上する。

また、前記一般式(I)において、前記mは、3~5の整数であることが好ましい。前記mが3以上であると、インク滴の移動が更に抑制される。前記mが5以下であると、画像の耐擦性が更に向上する。

【0098】

前記一般式(I)で表される化合物の具体例としては、1,2,3-プロパントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、等が挙げられる。

20

【0099】

前記有機酸性化合物が前記一般式(I)で表される化合物を含む場合、該有機酸性化合物は、前記一般式(I)で表される化合物に加え、前述の「一分子内に2つのカルボキシル基を含む化合物」を含むことが好ましい。

【0100】

また、本発明における有機酸性化合物が前記一般式(I)で表される化合物を含む場合、その含有量には特に限定はないが、有機酸性化合物の全量に対し、5質量%~30質量%であることが好ましい。該含有量が5質量%以上であると画像のざらつきを更に抑制でき、該含有量が30質量%以下であると画像の耐擦性が更に向上する。

30

【0101】

また、本発明における有機酸性化合物が前記一般式(I)で表される化合物を含む場合、その含有量には特に限定はないが、該含有量は処理液の全量に対し、0.5質量%~25質量%が好ましく、0.5質量%~20質量%がより好ましく、0.5質量%~15質量%が更に好ましく、0.5質量%~10質量%が特に好ましい。該含有量が0.5質量%以上であると画像のざらつきを更に抑制でき、該含有量が25質量%以下であると画像の耐擦性が更に向上する。

【0102】

また、本発明において、処理液に含まれる全有機酸性化合物の含有量には特に限定はないが、インクの凝集性及び画像のざらつき抑制の観点からは、該含有量は処理液の全量に対し、0.5質量%~25質量%であることが好ましく、5~25質量%であることがより好ましく、10~20質量%であることが特に好ましい。

40

【0103】

(リン酸、リン酸化合物)

本発明における処理液は、無機酸として、リン酸及びリン酸化合物の少なくとも1種を含有してもよい。これにより、画像の光沢ムラが抑制される。画像の光沢ムラは、記録媒体中の成分(例えば炭酸カルシウム)と処理液中の有機酸性化合物との反応による生じると考えられる。

リン酸化合物としては、例えば、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、またはこれらの塩を用いることができる。

50

【0104】

本発明における処理液において、前記有機酸性化合物と前記リン酸及びリン酸化合物との総和に対する前記有機酸性化合物の含有量には特に限定はないが、60質量%～90質量%であることが好ましい。該含有量が60質量%以上であると、画像のざらつきがより抑制される。また、該含有量が90質量%以下であると、画像の光沢ムラがより抑制され、画像の耐擦性がより向上する。

【0105】

(水)

本発明における処理液は、水を含有する。

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

10

【0106】

(有機溶剤)

本発明における処理液は、有機溶剤から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

前記有機溶剤としては、20で100gの水に5g以上溶解する有機溶剤(以下、「水溶性有機溶剤」ともいう。)であることが好ましい。

前記水溶性有機溶剤としては、後述するインクに含まれる水溶性有機溶剤と同様のものを用いることができる。中でも、カール抑制の観点から、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体であることが好ましく、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

20

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

【0107】

(含窒素ヘテロ環化合物及び有機メルカプト化合物)

本発明における処理液は、含窒素ヘテロ環化合物及び有機メルカプト化合物から選択される少なくとも1種を含有してもよい。これにより、画像の耐擦性及び記録媒体の搬送性が向上する。中でも、含窒素ヘテロ環化合物を含有することが好ましい。

30

【0108】

- 含窒素ヘテロ環化合物 -

前記含窒素ヘテロ環化合物の構造としては、含窒素5員環構造又は6員環構造が好ましく、中でも含窒素5員環構造が好ましい。

【0109】

前記含窒素5員環構造又は前記含窒素6員環構造の中でも、好ましくは炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子及びセレン原子の少なくとも一種の原子を含む5又は6員のヘテロ環の構造が好ましい。尚、このヘテロ環は炭素芳香環または複素芳香環で縮合していてもよい。

40

ヘテロ環としては、例えばテトラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、セレナジアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズイミダゾール環、ピリミジン環、トリアザインデン環、テトラアザインデン環、ペンタアザインデン環等があげられる。

【0110】

これらの環は、置換基を有してもよく、置換基は、ニトロ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子)、メルカプト基、シアノ基、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル、シアノエチルの各基)、アリール基(例えばフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-メチルフェニル、3,4

50

- ジクロルフェニル、ナフチルの各基)、アルケニル基(例えばアリル基)、アラルキル基(例えばベンジル、4-メチルベンジル、フェネチルの各基)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、p-トルエンスルホニルの各基)、カルバモイル基(例えば無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイルの各基)、スルファモイル基(例えば無置換スルファモイル、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイルの各基)、カルボンアミド基(例えばアセトアミド、ベンズアミドの各基)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミドの各基)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシの各基)、スルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ)、ウレイド基(例えば無置換ウレイド、メチルウレイド、エチルウレイド、フェニルウレイドの各基)、アシル基(例えばアセチル、ベンゾイルの各基)、オキシカルボニル基(例えばメチキシルカルボニル、フェノキシルカルボニルの各基)、オキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルオキシカルボニルアミノの各基)、ヒドロキシル基などで置換されていてもよい。置換基は、一つの環に複数置換してもよい。

10

【0111】

好ましい含窒素ヘテロ環化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

即ち、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾインダゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ピリジン、キノリン、ピリミジン、ピペリジン、ピペラジン、キノキサリン、モルホリンなどが挙げられ、これらは、

20

【0112】

好ましい含窒素6員環化合物としては、トリアジン環、ピリミジン環、ピリジン環、ピロリン環、ピペリジン環、ピリダジン環、ピラジン環を有する化合物であり、中でもトリアジン環、ピリミジン環を有する化合物が好ましい。これらの含窒素6員環化合物は置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては炭素数1~6、より好ましくは1~3のアルキル基、炭素数1~6、より好ましくは1~3のアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、炭素数1~6、より好ましくは1~3のアルコキシアリル基、炭素数1~6、より好ましくは1~3のヒドロキシアリル基が挙げられる。

好ましい含窒素6員環化合物の具体例としては、トリアジン、メチルトリアジン、ジメチルトリアジン、ヒドロキシエチルトリアジン環、ピリミジン、4-メチルピリミジン、ピリジン、ピロリンがあげられる。

30

【0113】

- 有機メルカプト化合物 -

前記有機メルカプト化合物としては、アルキルメルカプト化合物や、アリールメルカプト化合物、ヘテロ環メルカプト化合物などが挙げられる。

アルキルメルカプト化合物としては、システインやチオリンゴ酸などが挙げられ、アリールメルカプト化合物としては、チオサリチル酸などが挙げられ、ヘテロ環メルカプト化合物としては、2-フェニル-1-メルカプトテトラゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-

40

【0114】

前記含窒素ヘテロ環化合物及び前記有機メルカプト化合物の中でも、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-アミノベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-フェニルテトラゾールが特に好ましく、ベンゾトリアゾールが最も好ましい。

【0115】

前記含窒素ヘテロ環化合物及び前記有機メルカプト化合物は、単独あるいは複数種併用

50

して用いることができる。

処理液中における前記含窒素ヘテロ環化合物及び前記有機メルカプト化合物の含有量（総含有量）には特に限定はないが、処理液の全量に対し、0.1～5.0質量%であることが好ましく、0.1～3.0質量%であることがより好ましい。

【0116】

（界面活性剤）

本発明における処理液は、界面活性剤の少なくとも1種を含んでいてもよい。界面活性剤は、表面張力調整剤として用いることができる。表面張力調整剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。

中でも、インク組成物の凝集速度の観点から、ノニオン性界面活性剤またはアニオン性界面活性剤であることが好ましい。

【0117】

界面活性剤の具体的な例としては、炭化水素系では脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS（Air Products & Chemicals社）も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。

【0118】

更に、特開昭59-157636号公報の第(37)～(38)頁、リサーチディスクロージャーNo.308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも用いることができる。

また、特開2003-322926号、特開2004-325707号、特開2004-309806号の各公報に記載のフッ素（フッ化アルキル系）系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等も挙げられる。

【0119】

前記処理液中における界面活性剤の含有量としては特に制限はないが、処理液の表面張力が40mN/m以上となるような含有量であることが好ましく、40～60mN/mとなるような含有量であることがより好ましく、42～50mN/mとなるような含有量であることがさらに好ましい。

【0120】

（その他の凝集成分）

本発明における処理液は本発明の効果を損なわない限り、前述の有機酸性化合物に加え、その他の凝集成分を含むことができる。その他の凝集剤としては、多価金属塩およびポリアリルアミン等を挙げることができる。

多価金属塩としては、周期表の第2属のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム）、周期表の第3属の遷移金属（例えば、ランタン）、周期表の第13属からのカチオン（例えば、アルミニウム）、ランタニド類（例えば、ネオジウム）の塩、及びポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体を挙げることができる。金属の塩としては、カルボン酸塩（蟻酸、酢酸、安息香酸塩など）、硝酸塩、塩化物、及びチオシアン酸塩が好適である。中でも、好ましくは、カルボン酸（蟻酸、酢酸、安息香酸塩など）のカルシウム塩又はマグネシウム塩、硝酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、及びチオシアン酸のカルシウム塩又はマグネシウム塩である。

多価金属塩の処理液中における含有量としては、例えば1～10質量%とすることができる。

【0121】

- その他の添加剤 -

本発明における処理液は、前記成分に加えて、その他の添加剤を含んで構成することができる。

その他の添加剤としては、例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。また、本発明の効果を妨げない範囲で、上記シリコンオイル以外の消泡剤を含んでもよい。

10

また、本発明における処理液は、顔料等の着色剤を実質的に含まないこと、具体的には処理液全量に対する着色剤の含有量が1質量%未満（より好ましくは0.5質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下）であることが好ましい。

【0122】

前記処理液の表面張力としては特に制限はなく、例えば、40mN/m以上とすることができる。なかでも、記録媒体におけるカールの発生抑制の観点から、40～60mN/mであることがより好ましく、42～50mN/mであることがより好ましく、42～47mN/mであることがさらに好ましい。

処理液の表面張力は、例えば、界面活性剤を添加することで調整することができる。また処理液の表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学株式会社製）を用い、プレート法により25℃の条件下で測定されるものである。

20

【0123】

また本発明における処理液は、インク組成物の凝集速度の観点から、pH（2.5±1）が3.5以下であることが好ましく、0.5～2.5であることがより好ましく、0.5～2.0であることがさらに好ましい。

また処理液の粘度としては、インク組成物の凝集速度の観点から、1～30mPa・sの範囲が好ましく、1～20mPa・sの範囲がより好ましく、2～15mPa・sの範囲がさらに好ましく、2～10mPa・sの範囲が特に好ましい。なお、粘度は、VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYO CO. LTD製）を用いて25℃の条件下で測定されるものである。

30

【0124】

<インク組成物>

本発明におけるインク組成物は、顔料を含有する。

前記インク組成物は、必要に応じ、顔料分散剤（ポリマー分散剤）、樹脂粒子、有機溶剤、中和剤、水、およびその他の成分を含む。

【0125】

（顔料）

本発明におけるインク組成物は、顔料を少なくとも1種含む。

前記顔料としては、その種類に特に制限はなく、従来公知の有機及び無機顔料を用いることができる。例えば、アゾレーキ、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、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、ジケトピロロピロール顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック系等の無機顔料が挙げられる。また、カラーインデックスに記載されていない顔料であっても、水相に分散可能であればいずれも使用できる。更に、前記顔料を界面活性剤や高分子分散剤等で表面処理したものや、グラフトカーボン等も使用可能である。

40

これら顔料のうち、特に、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、カーボンブラック系顔料が好ましい。

50

【 0 1 2 6 】

～分散剤～

本発明におけるインク組成物では、前記顔料が分散剤によって分散されている形態が好ましい。

この形態の中でも、特に、前記顔料がポリマー分散剤によって分散されている形態、即ち、顔料の少なくとも一部が該ポリマー分散剤により被覆されている形態が好ましい。少なくとも一部がポリマー分散剤により被覆されている顔料を、以下、「樹脂被覆顔料」ともいう。

【 0 1 2 7 】

前記分散剤としては、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、水溶性のポリマー分散剤でも非水溶性のポリマー分散剤でもよい。

前記低分子の界面活性剤型分散剤としては、特開 2 0 1 0 - 1 8 8 6 6 1 号公報の段落 0 0 1 6 ~ 0 0 2 0 に記載の界面活性剤型分散剤を用いることができる

【 0 1 2 8 】

前記ポリマー分散剤のうち、水溶性のポリマー分散剤としては、親水性高分子化合物を用いることができる。

前記水溶性のポリマー分散剤としては、例えば、特開 2 0 1 0 - 1 8 8 6 6 1 号公報の段落 0 0 2 1 ~ 0 0 2 2 に記載の天然の親水性高分子化合物を用いることができる。

【 0 1 2 9 】

また、前記水溶性のポリマー分散剤としては、合成系の親水性高分子化合物を用いることもできる。

前記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、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、 α -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等が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

これらの中でも、顔料の分散安定性と凝集性の観点から、カルボキシル基を含む高分子化合物が好ましく、例えば、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等のようなカルボキシル基を含む高分子化合物が特に好ましい。

【 0 1 3 1 】

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

前記スチレン - (メタ)アクリル酸共重合体、前記(メタ)アクリル酸エステル - (メタ)アクリル酸共重合体、前記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、前記スチレン - マレイン酸共重合体は、2元共重合体であっても3元以上の共重合体であってもよい。

前記ポリマー分散剤としては、これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル - (メタ)アクリル酸共重合体が好ましく、ベンジル(メタ)アクリレート - (メタ)アクリル酸 - メチル(メタ)アクリレート3元共重合体が特に好ましい。

ここで、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸又はメタクリル酸を指し、(メタ)アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを指す。

【 0 1 3 2 】

前記ポリマー分散剤の重量平均分子量としては、3,000~200,000が好ましく、より好ましくは5,000~100,000、更に好ましくは5,000~80,000、特に好ましくは10,000~60,000である。

【0133】

前記ポリマー分散剤の酸価には特に限定はないが、凝集性の観点からは、該ポリマー分散剤の酸価は、後述する樹脂粒子（好ましくは自己分散性樹脂粒子）の酸価よりも大きいことが好ましい。

【0134】

また、本発明におけるインク組成物において、顔料と分散剤との質量比（顔料：分散剤）としては、1：0.06~1：3の範囲が好ましく、1：0.125~1：2の範囲がより好ましく、更に好ましくは1：0.125~1：1.5である。

10

【0135】

顔料の平均粒子径（樹脂被覆顔料である場合には樹脂被覆顔料の平均粒子径。以下、同じ。）としては、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。平均粒子径は、200nm以下であると色再現性が良好になり、インクジェット法で打滴する際の打滴特性が良好になり、10nm以上であると耐光性が良好になる。また、顔料の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布又は単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ色材を2種以上混合して使用してもよい。

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

20

【0136】

本発明において、顔料のインク組成物中における含有量としては、画像濃度の観点から、インク組成物全量に対して、1~25質量%であることが好ましく、2~20質量%がより好ましく、2~10質量%が特に好ましい。

顔料は、1種単独で又は2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0137】

（樹脂粒子）

本発明におけるインク組成物は、必要に応じ樹脂粒子を含有することができる。

30

この樹脂粒子は、後述の処理液又はこれを乾燥させた領域と接触した際に分散不安定化して凝集しインクを増粘させることによりインク組成物を固定化する機能を有することが好ましい。このような樹脂粒子は、水および有機溶剤の少なくとも1種に分散されているものが好ましい。

【0138】

樹脂粒子としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、パラフィン系樹脂、フッ素系樹脂等あるいはそのラテックスを用いることができる。アクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂を好ましい例として挙げるこ

40

とができる。

【0139】

樹脂粒子の重量平均分子量は1万以上、20万以下が好ましく、より好ましくは2万以上、20万以下である。

また樹脂粒子の平均粒径は、1nm~1μmの範囲が好ましく、1nm~200nmの範囲がより好ましく、1nm~100nmの範囲が更に好ましく、1nm~50nmの範囲が特に好ましい。

樹脂粒子のガラス転移温度T_gは30以上であることが好ましく、40以上がより

50

好ましく、50 以上がさらに好ましい。

【0140】

前記樹脂粒子としては、自己分散性樹脂の粒子（自己分散性樹脂粒子）を用いることが好ましい。

ここで、自己分散性樹脂とは、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。

前記自己分散性樹脂粒子としては、特開2010-64480号公報の段落0090～0121や、特開2011-068085号公報の段落0130～0167に記載されている自己分散性樹脂粒子を用いることができる。

【0141】

自己分散性樹脂の粒子を構成する水不溶性ポリマーの分子量としては、重量平均分子量で3000～20万であることが好ましく、5000～15万であることがより好ましく、10000～10万であることが更に好ましい。重量平均分子量を3000以上とすることで水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、重量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

【0142】

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

【0143】

自己分散性樹脂粒子を構成する水不溶性ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構成単位（好ましくは、フェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来する構成単位及び/又はベンジル（メタ）アクリレートに由来する構成単位）を共重合比率として自己分散性ポリマー粒子の全質量の15～80質量%を含むことが好ましい。

また、前記水不溶性ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構成単位を共重合比率として15～80質量%と、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位と、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位（好ましくは、（メタ）アクリル酸のアルキルエステルに由来する構成単位）とを含むことが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来する構成単位及び/又はベンジル（メタ）アクリレートに由来する構成単位を共重合比率として15～80質量%と、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位と、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位（好ましくは、（メタ）アクリル酸の炭素数1～4のアルキルエステルに由来する構成単位）とを含むことがより好ましく、更には加えて、酸価が25～1000であって重量平均分子量が3000～20万であることが好ましく、酸価が25～95であって重量平均分子量が5000～15万であることがより好ましい。

【0144】

前記樹脂粒子（例えば自己分散性樹脂粒子）の含有量は、インク組成物の全質量に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

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

【0145】

(水)

本発明におけるインク組成物は、水を含有する。

水の含有量は特に制限はないが、インク組成物の全量に対し、10～99質量%の範囲が好ましく、より好ましくは30～80質量%であり、更に好ましくは50～80質量%である。

【0146】

(有機溶剤)

本発明におけるインク組成物は、必要に応じ有機溶剤(好ましくは、水溶性有機溶剤)の少なくとも1種を更に含有することができる。

水溶性有機溶剤は、乾燥防止、湿潤あるいは浸透促進の効果を得ることができる。乾燥防止には、噴射ノズルのインク吐出口においてインクが付着乾燥して凝集体ができ、目詰まりするのを防止する乾燥防止剤として用いられ、乾燥防止や湿潤には、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。また、浸透促進には、紙へのインク浸透性を高める浸透促進剤として用いることができる。

【0147】

水溶性有機溶剤の例としては、例えば、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルカンジオール(多価アルコール類);糖アルコール類;エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-iso-プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0148】

(界面活性剤)

本発明におけるインク組成物は、界面活性剤の少なくとも1種を含有することが好ましい。

前記界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。凝集速度の観点からは、アニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

【0149】

前記界面活性剤としては、本発明の効果をより効果的に奏する観点から、ノニオン性界面活性剤が好ましく、中でもアセチレングリコール系界面活性剤がより好ましい。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール及び2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,

10

20

30

40

50

7 - ジオールのアルキレンオキシド付加物等を挙げることができ、これから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの化合物の市販品としては例えば、日信化学工業社のオルフィンE1010などのEシリーズを挙げることができる。

【0150】

界面活性剤は、インクジェット法で良好に打滴するために、インク組成物の表面張力を25 mN/m以上40 mN/m以下に調整できる量を含有するのが好ましい。中でも、界面活性剤の含有量は、表面張力を27 ~ 37 mN/mに調整できる量が好ましい。

【0151】

また、これら界面活性剤は、消泡剤としても使用することができる。該界面活性剤としては、フッ素系化合物、シリコン系化合物、及びEDTAに代表されるキレート剤等、

10

【0152】

(その他の添加剤)

本発明におけるインク組成物は、上記成分以外にその他の添加剤を更に含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、インク組成物を調製後に直接添加してもよく、インク組成物の調製時に添加してもよい。

【0153】

前記pH調整剤としては、中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。pH調整剤は、インク組成物の保存安定性を向上させる観点から、インク組成物のpHが6 ~ 10となるように添加するのが好ましく、pH7 ~ 10となるように添加するのがより好ましい。

20

【0154】

本発明におけるインク組成物の粘度は、インクジェット法で吐出する場合の吐出安定性、及び後述の処理液を用いた際の凝集速度の観点から、1 ~ 30 mPa・sの範囲が好ましく、1 ~ 20 mPa・sの範囲がより好ましく、2 ~ 15 mPa・sの範囲がさらに好ましく、2 ~ 10 mPa・sの範囲が特に好ましい。

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ものである。

30

【0155】

本発明におけるインク組成物は、カルボキシル基を有するポリマー分散剤で被覆された顔料と、樹脂粒子とを含み、固形分含有率が7 ~ 10質量%であって、顔料に対する顔料以外の固形分の含有比が0.8 ~ 1.6であることが好ましく、アクリル系ポリマーで被覆された顔料と、自己分散性樹脂粒子とを含み、固形分含有率が7 ~ 9質量%であって、顔料に対する顔料以外の固形分の含有比が1.0 ~ 1.4であることがより好ましい。

【0156】

以上、本発明のインクセットについて説明したが、本発明のインクセットは、前記インク組成物の少なくとも1種と、前記処理液の少なくとも1種と、の組み合わせを含んでいれば、具体的な構成には特に限定はない。

40

本発明のインクセットの好適な構成としては、前記インク組成物であるシアンインクと、前記インク組成物であるマゼンタインクと、前記インク組成物であるイエローインクと、前記処理液と、の組み合わせからなる構成(3色構成)や、前記インク組成物であるブラックインクと、前記インク組成物であるシアンインクと、前記インク組成物であるシアンインクと、前記インク組成物であるマゼンタインクと、前記インク組成物であるイエローインクと、前記処理液と、の組み合わせからなる構成(4色構成)が挙げられる。

但し、本発明のインクセットは、必要に応じ、1種又は2種のインク組成物と処理液とからなる1色構成又は2色構成のインクセットであってもよい。

また、本発明のインクセットは、上述のインク組成物に加え、必要に応じ、ライトシアンインク、ライトマゼンタインク、及びライトイエローインクから選択される少なくとも

50

1つ等、その他のインク組成物を有していてもよい。上述のその他のインク組成物としては、公知のインク組成物を特に制限無く使用することができる。

また、本発明のインクセットは、必要に応じ、2種以上の処理液を含んでいてもよい。

本発明のインクセットが2種以上のインク組成物を含む場合、該インク組成物の少なくとも1種が、顔料及び水を含有するインク組成物であればよい。また、本発明のインクセットが2種以上の処理液を含む場合、該処理液の少なくとも1種が、水溶性高分子化合物、有機酸性化合物、シリコンオイル、及び水を含有する処理液であればよい。

本発明のインクセットは、下記の本発明の画像形成方法に好適に用いられるものである。

【0157】

<画像形成方法>

本発明の画像形成方法は、既述の本発明のインクセットが用いられ、前記処理液を記録媒体上に塗布する処理液塗布工程と、前記記録媒体上に塗布された前記処理液上に前記インク組成物を付与するインク付与工程と、を有する。

かかる構成の画像形成方法により、泡に起因する処理液の塗布ムラを抑制できるとともに、ざらつきが抑制された画像を形成できる。

【0158】

(処理液塗布工程)

処理液塗布工程は、前記処理液を記録媒体に塗布する工程である。

本処理液塗布工程は、インク組成物を用いたインク付与工程前に設けられる。

すなわち、本発明の画像形成方法では、記録媒体上に、インク組成物を付与(打滴)する前に、予めインク組成物中の成分(顔料など)を凝集させるための処理液を塗布しておき、記録媒体上に塗布された処理液に接触するようにインク組成物を打滴して画像化する。

これにより、インクジェット記録を高速化でき、高速記録しても濃度、解像度の高い画像が得られる。

【0159】

処理液の塗布は、パーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、パーコーター等を用いた公知の塗布方法によって行なうことができる。

【0160】

また本発明においては、処理液を記録媒体上に塗布した後、インク組成物が付与されるまでの間に、記録媒体上の処理液を加熱乾燥することが好ましい。これにより、にじみ防止などのインク着色性が良好になり、色濃度及び色相の良好な可視画像を記録できる。

【0161】

加熱乾燥は、ヒーター等の公知の加熱手段やドライヤー等の送風を利用した送風手段、あるいはこれらを組み合わせた手段により行なえる。

加熱方法としては、例えば、記録媒体の処理液の塗布面と反対側からヒーター等で熱を与える方法や、記録媒体の処理液の塗布面に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒーターを用いた加熱法などが挙げられ、これらの複数を組み合わせて加熱してもよい。

【0162】

(インク付与工程)

インク付与工程は、既述のインク組成物をインクジェット法により、前記処理液が塗布された記録媒体の該処理液上に付与(打滴)する。

本工程では、記録媒体上にインク組成物を付与でき、所望の可視画像を形成できる。なお、インク組成物の詳細については既述の通りである。

【0163】

インクジェット法は、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

10

20

30

40

50

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

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

【0164】

また、インクジェット法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。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げるができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

尚、前記インクジェット法により記録を行う際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0165】

インクジェットヘッドとしては、単尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とがある。ライン方式では、記録素子の配列方向と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なうことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、記録媒体だけが移動するので、シャトル方式に比べて記録速度の高速化が実現できる。

本発明の画像形成方法は、これらのいずれにも適用可能であるが、一般にダミージェットを行なわないライン方式に適用した場合に、吐出精度及び画像の耐擦過性の向上効果が大きい。

【0166】

前記インク付与工程は、処理液塗布工程の後、10秒以内に開始されることが好ましく、0.1秒以上10秒以内に開始されることがより好ましい。これにより高速に画像を記録することができる。

また本発明の画像形成方法においては、既述のインクセットを用いることで、高速に画像を記録した場合でも、着弾干渉が抑制され、高精細な画像を形成することができる。

ここで「処理液塗布工程の後、10秒以内に開始」とは、処理液の塗布・乾燥終了から、最初のインク滴が記録媒体上に着滴するまでの時間が10秒以内であることを意味する。

【0167】

また、前記インク付与工程は、高精細印画の観点から、付与（打滴）されるインク滴の液滴量が1.5～3.0 pLであることが好ましく、1.5～2.5 pLであることがより好ましい。

尚、インク滴の液滴量は、打滴するインク組成物に応じて、インクジェット法における吐出条件を適宜選択することで調整することができる。

【0168】

（加熱定着工程）

本発明においては、前記処理液塗布工程及び前記インク付与工程によって形成された画像（インク）を加熱定着する加熱定着工程を更に設けることが好ましい。

10

20

30

40

50

かかる加熱定着により、記録媒体上の画像の定着が施され、画像の耐擦過性がより向上する。

【0169】

前記加熱は、画像中の樹脂粒子の最低造膜温度(MFT)以上の温度で行なうことが好ましい。MFT以上に加熱されることで、粒子が皮膜化して画像が強化される。

加熱と共に加圧する場合、加圧時における圧力は、表面平滑化の点で、0.1~3.0 MPaの範囲が好ましく、より好ましくは0.1~1.0 MPaの範囲であり、更に好ましくは0.1~0.5 MPaの範囲である。

【0170】

加熱の方法は特に制限されないが、ニクロム線ヒーター等の発熱体で加熱する方法、温風又は熱風を供給する方法、ハロゲンランプ、赤外線ランプ等で加熱する方法など、非接触で乾燥させる方法を好適に挙げることができる。

また、加熱加圧の方法は、特に制限はないが、例えば、熱板を記録媒体の画像形成面に押圧する方法や、一对の加熱加圧ローラ、一对の加熱加圧ベルト、あるいは記録媒体の画像記録面側に配された加熱加圧ベルトとその反対側に配された保持ローラとを備えた加熱加圧装置を用い、対をなすローラ等を通過させる方法など、接触させて加熱定着を行なう方法が好適に挙げられる。

【0171】

加熱加圧する場合、好ましいニップ時間は、1ミリ秒~10秒であり、より好ましくは2ミリ秒~1秒であり、更に好ましくは4ミリ秒~100ミリ秒である。また、好ましいニップ幅は、0.1mm~100mmであり、より好ましくは0.5mm~50mmであり、更に好ましくは1mm~10mmである。

【0172】

前記加熱加圧ローラとしては、金属製の金属ローラでも、あるいは金属製の芯金の周囲に弾性体からなる被覆層及び必要に応じて表面層(又は離型層ともいう)が設けられたものでもよい。後者の芯金は、例えば、鉄製、アルミニウム製、SUS製等の円筒体で構成することができ、芯金の表面は被覆層で少なくとも一部が覆われているものが好ましい。被覆層は、特に、離型性を有するシリコン樹脂あるいはフッ素樹脂で形成されるのが好ましい。また、加熱加圧ローラの一方の芯金内部には、発熱体が内蔵されていることが好ましく、ローラ間に記録媒体を通すことによって、加熱処理と加圧処理とを同時に施したり、あるいは必要に応じて、2つの加熱ローラを用いて記録媒体を挟んで加熱してもよい。発熱体としては、例えば、ハロゲンランプヒーター、セラミックヒーター、ニクロム線等が好ましい。

【0173】

加熱加圧装置に用いられる加熱加圧ベルトを構成するベルト基材としては、シームレスのニッケル電鍮が好ましく、基材の厚さは10~100μmが好ましい。また、ベルト基材の材質としては、ニッケル以外にもアルミニウム、鉄、ポリエチレン等を用いることができる。シリコン樹脂あるいはフッ素樹脂を設ける場合は、これら樹脂を用いて形成される層の厚みは、1~50μmが好ましく、更に好ましくは10~30μmである。

【0174】

また、前記圧力(ニップ圧)を実現するには、例えば、加熱加圧ローラ等のローラ両端に、ニップ間隙を考慮して所望のニップ圧が得られるように、張力を有するパネ等の弾性部材を選択して設置すればよい。

【0175】

加熱加圧ローラ、あるいは加熱加圧ベルトを用いる場合の記録媒体の搬送速度は、200~700mm/秒が好ましく、より好ましくは300~650mm/秒であり、更に好ましくは400~600mm/秒である。

【0176】

(記録媒体)

本発明の画像形成方法では、上述のとおり、記録媒体上に画像が形成される。

10

20

30

40

50

記録媒体には、特に制限はないが、一般のオフセット印刷などに用いられる、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。

【0177】

また、記録媒体としては、いわゆる塗工紙が好適である。

塗工紙は、支持体となる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、無機顔料などを含有するコート層（塗工層ともいう。）を設けたものである。塗工紙は画像部の光沢ムラが発生しやすい傾向があるが、前記処理液にリン酸又はリン酸化合物を含む場合には、画像部の光沢ムラの発生を効果的に抑制することができる。具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙が好ましい。

【0178】

前記コート層に含有される無機顔料としては特に制限はないが、前記処理液にリン酸又はリン酸化合物を含有させることによる光沢ムラ抑制の効果がより顕著に発揮される観点から、シリカ、カリオン、クレー、焼成クレー、酸化亜鉛、酸化錫、硫酸マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、擬ペーサイト、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、スメクタイト、ゼオライト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、及び珪藻土から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、炭酸カルシウム、シリカ、及びカリオンがより好ましい。特にコート層に炭酸カルシウムが含まれる場合に、リン酸又はリン酸化合物による光沢ムラ抑制の効果が特に顕著である。

【0179】

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

【0180】

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は、好ましくは、水の吸収係数 K_a が $0.05 \sim 0.5$ で $mL/m^2 \cdot ms^{1/2}$ の記録媒体であり、より好ましくは $0.1 \sim 0.4$ で $mL/m^2 \cdot ms^{1/2}$ の記録媒体であり、更に好ましくは $0.2 \sim 0.3$ で $mL/m^2 \cdot ms^{1/2}$ の記録媒体である。

【0181】

水の吸収係数 K_a は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No51:2000（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（株）製）を用いて接触時間100msと接触時間900msの水の転移量の差から算出されるものである。

【0182】

本発明において、処理液の塗布量、およびインクの付与量は、必要に応じて調節することが好ましい。例えば、記録媒体に応じて、処理液とインクとが混合してできる凝集物の粘弾性等の物性を調節する等のために、処理液の塗布量を変えてもよい。

【実施例】

【0183】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。尚、特に断りの無い限り、「部」、「%」、及び「ppm」は質量基準である。

また、表2中、インクセットNo.13の備考欄の「本発明」は、「参考例」と読み替

10

20

30

40

50

えるものとする。

【0184】

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定した。GPCは、特に断りがない限り、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして、TSK gel、Super Multipore HZ-H（東ソー（株）製、4.6mm ID×15cm）を3本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた。また、条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40とし、IR検出器を用いて行った。また、検量線は、東ソー（株）製「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製した。

10

【0185】

<水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー）の準備>

処理液中の成分として用いる水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー1～10）を以下のようにして準備した。

【0186】

（水溶性ポリマー1の合成）

水溶性ポリマー1の構造を下記に示す。

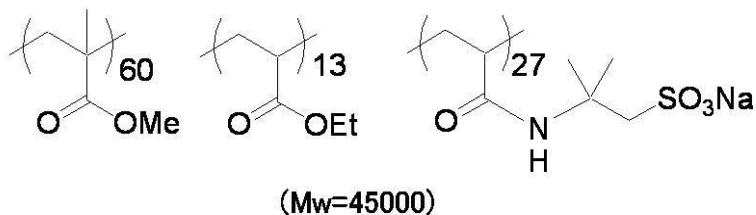
なお、下記に示した水溶性ポリマー1において、各構成単位の右下の数字は質量比（質量%）を表し、Mwは重量平均分子量を表す。以降の各ポリマーの構造式に関しても同様である。

20

【0187】

【化10】

水溶性ポリマー1



30

【0188】

水溶性ポリマー1は以下のようにして合成した。

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた200ミリリットル三口フラスコに、イソプロピルアルコール30.0gを仕込んで、窒素雰囲気下に、65℃まで昇温した。

次に、メチルメタクリレート（以下、「MMA」ともいう）（30.0g）、エチルアクリレート（以下、「EA」ともいう）（6.5g）、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（以下、「AMPS」ともいう）（13.5g）、イソプロピルアルコール（30g）、水（15g）、及び「V-601」（和光純薬工業（株）製の重合開始剤）（2.97g（0.0129モル）；モノマーの総モル数（0.430モル）に対して3モル%）を、2時間で滴下が完了するように等速で滴下した。

40

滴下完了後2時間攪拌し、その後、「V-601」（モノマーの総モル数に対して1.5モル%（1.48g））及びイソプロピルアルコール（3.0g）を加え、2時間攪拌を行った。

得られたポリマー溶液を、用いたアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と等モル数の水酸化ナトリウムの水溶液で中和し、減圧濃縮によってイソプロピルアルコールを留去し、ポリマー溶液の総量が310gになるまで水を加え、水溶性ポリマー1を16質量%含むポリマー水溶液を得た。

50

得られた水溶性ポリマー 1 の重量平均分子量 (Mw) は 45000 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算で算出、使用カラムは TSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ200 (東ソー社製)) であった。

【0189】

(水溶性ポリマー 2 の準備)

水溶性ポリマー 2 として、市販品のポリビニルアルコール ((株)クラレ製 PVA235、けん化度 88%、重合度 3500) を準備した。

【0190】

(水溶性ポリマー 3 ~ 10 の合成)

水溶性ポリマー 1 の合成において、モノマー種及び比率を変更したこと以外は水溶性ポリマー 1 の合成と同様にして、以下に示す水溶性ポリマー 3 ~ 10 を合成した。

下記の構造において、Me はメチル基であり、Et はエチル基であり、nBu はノルマルブチル基であり、tBu はターシャリーブチル基である。

なお、後述の表 2 及び 3 では、水溶性ポリマーのモノマー成分に着目し、水溶性ポリマー 3 を「MMA/AMPS」と、水溶性ポリマー 4 を「MMA/SPA(K)」と、水溶性ポリマー 5 を「MMA/BMA/AMPS」と、水溶性ポリマー 6 を「MMA/TBMA/AMPS」と、水溶性ポリマー 7 を「MMA/IBOMA/AMPS」と、水溶性ポリマー 8 を「MMA/CHMA/AMPS」と、水溶性ポリマー 9 を「MMA/BzMA/AMPS」と、水溶性ポリマー 10 を「MMA/PEMA/AMPS」と、それぞれ表記する。

【0191】

10

20

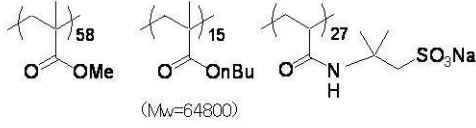
【化11】

水溶性ポリマー3

水溶性ポリマー4

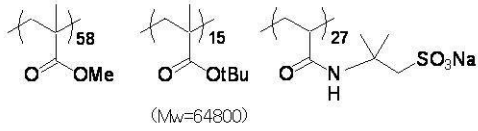


水溶性ポリマー5

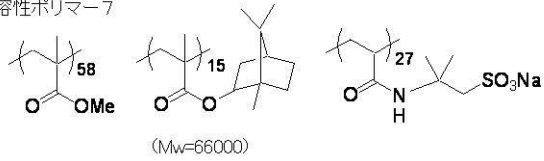


10

水溶性ポリマー6

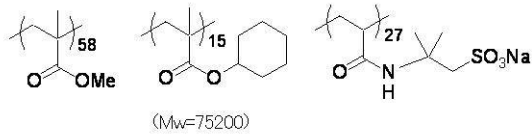


水溶性ポリマー7

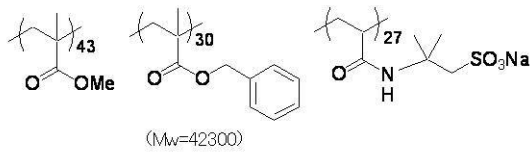


20

水溶性ポリマー8

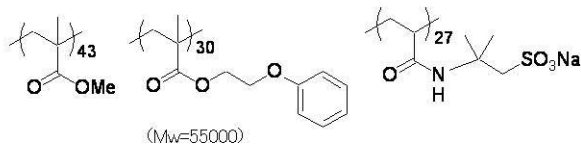


水溶性ポリマー9



30

水溶性ポリマー10



【0192】

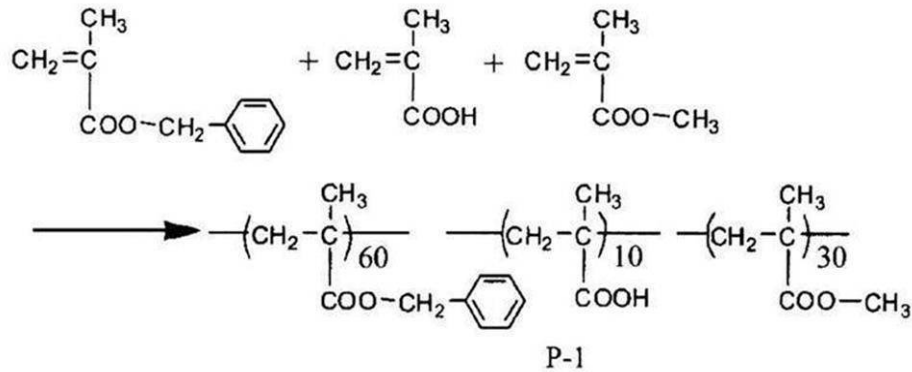
< ポリマー分散剤 P - 1 の合成 >

下記スキームにしたがって、以下に示すようにしてポリマー分散剤 P - 1 を合成した。

【0193】

40

【化 1 2】



10

【0194】

攪拌機、冷却管を備えた1000mlの三口フラスコにメチルエチルケトン88gを加えて窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここにメチルエチルケトン50gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート60g、メタクリル酸10g、及びメチルメタクリレート30gを溶解した溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応した後、メチルエチルケトン2gにジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.42gを溶解した溶液を加え、78℃に昇温して4時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに2回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥し、ポリマー分散剤P-1を96g得た。なお、上記に示したポリマー分散剤P-1の各構成単位の数字は質量比を表す。

20

得られた樹脂の組成は、¹H-NMRで確認し、GPCより求めた重量平均分子量(Mw)は44,600であった。さらに、JIS規格(JISK0070:1992)に記載の方法により酸価を求めたところ、65.2mgKOH/gであった。

【0195】

<顔料分散液の調製>

(シアン分散液の調製)

シアン顔料であるピグメント・ブルー15:3(フタロシアニンブルーA220、大日精化株式会社製)10部と、前記ポリマー分散剤P-1を5部と、メチルエチルケトン42部と、1規定NaOH水溶液5.5部と、イオン交換水87.2部と、を混合し、ビーズミルにより0.1mmジルコニアビーズを用いて2~6時間分散した。

得られた分散物を減圧下、55℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去した後、更に、高速遠心冷却機7550(久保田製作所製)を用いて、50mL遠心管を使用し、8000rpmで30分間遠心処理を行ない、沈殿物以外の上澄み液を回収した。その後、吸光度スペクトルから顔料濃度を求め、顔料濃度が10.2質量%の樹脂被覆顔料粒子(ポリマー分散剤で被覆された顔料)の分散物(シアン分散液C)を得た。得られたシアン分散液Cの平均粒径は105nmであった。

40

【0196】

(マゼンタ分散液の調製)

シアン分散液の調製において、ピグメント・ブルー15:3(フタロシアニンブルーA220、大日精化株式会社製)の代わりに、マゼンタ顔料であるピグメント・レッド122を用いた以外はシアン分散液の調製と同様にして、樹脂被覆顔料粒子(ポリマー分散剤で被覆された顔料)の分散物(マゼンタ分散液M)を調製した。得られたマゼンタ分散液Mの平均粒径は85nmであった。

【0197】

(イエロー分散液の調製)

シアン分散液の調製において、ピグメント・ブルー15:3(フタロシアニンブルーA

50

220、大日精化株式会社製)の代わりに、イエロー顔料であるピグメント・イエロー74を用いた以外は、同様の方法で樹脂被覆顔料粒子(ポリマー分散剤で被覆された顔料)の分散物(イエロー分散液Y)を調製した。得られたイエロー分散液Yの平均粒径は82nmであった。

【0198】

(ブラック分散液の調製)

シアン分散液の調製において、ピグメント・ブルー15:3(フタロシアニンブルーA220、大日精化株式会社製)の代わりに、ブラック顔料であるカーボンブラック(デグッサ社製NIPLEX160-IQ)を用いた以外は、同様の方法で樹脂被覆顔料粒子(ポリマー分散剤で被覆された顔料)の分散物(ブラック分散液K)を調製した。得られたブラック分散液Kの平均粒径は130nmであった。

10

【0199】

<自己分散性樹脂粒子の調製>

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。反応容器内温度を75℃に保ちながら、フェノキシエチルアクリレート180.0g、メチルメタクリレート162.0g、アクリル酸18.0g、メチルエチルケトン72g、及び「V-601」(和光純薬(株)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、「V-601」0.72g、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、イソプロパノール36.0gからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌した後、85℃に昇温して、さらに2時間攪拌を続けた。得られた共重合体の重量平均分子量(Mw)は64000(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算で算出、使用カラムはTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東ソー社製))、酸価は38.9(mgKOH/g)であった。

20

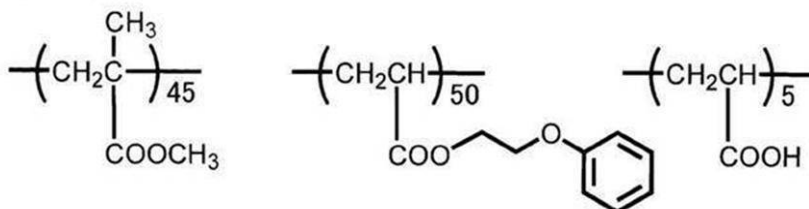
次に、重合溶液668.3gを秤量し、イソプロパノール388.3g、1mol/L NaOH水溶液145.7mlを加え、反応容器内温度を80℃に昇温した。次に蒸留水720.1gを20ml/minの速度で滴下し、水分散化せしめた。その後、大気圧下にて反応容器内温度80℃で2時間、85℃で2時間、90℃で2時間保った後、反応容器内を減圧にし、イソプロパノール、メチルエチルケトン、蒸留水を合計で913.7g留去し、固形分濃度28.0%の自己分散性樹脂微粒子(B-01)の水分散物(エマルジョン)を得た。

30

【0200】

【化13】

(B-01)



40

【0201】

<インクの作製>

上記で得られた各顔料分散液(シアン分散液C、マゼンタ分散液M、イエロー分散液Y、ブラック分散液K)及び自己分散性樹脂粒子B-01を用い、下記表1に示すインクの組成となるように各成分を混合し、各インク組成物(マゼンタインク組成物M1、ブラックインク組成物K1、シアンインク組成物C1、イエローインク組成物Y1)をそれぞれ調製した。

50

調製した各インク組成物をプラスチック製ディスポーザブルシリンジにて、P V D F 5 μ m フィルター（ミリポア社製 Milllex SV、直径 25 mm）で濾過して完成インク（マゼンタインク M1、ブラックインク K1、シアンインク C1、イエローインク Y1）とした。

各完成インクについて、東亜 DKK（株）製 pH メーター WM - 50EG を用いて pH を測定した。また、協和界面科学（株）製 FASE Automatic Surface Tensionmeter CBVP - Z にて、表面張力を測定した。

結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 2 】

【表 1】

インク組成物	M1	K1	C1	Y1
マゼンタ顔料(ピグメント・レッド122)	4%	-	-	-
ブラック顔料(カーボンブラック)	-	4%	-	-
シアン顔料(ピグメント・ブルー15:3)	-	-	4%	-
イエロー顔料(ピグメント・イエロー74)	-	-	-	4%
顔料分散剤(ポリマー分散剤P-1)	2%	2%	2%	2%
ニューポールGP-250	10%	10%	10%	10%
トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	5%	5%	5%	5%
オルフィンE1010	1%	1%	1%	1%
自己分散性ポリマー粒子(B-01)	8%	8%	8%	8%
水	70%	70%	70%	70%
完成インク物性:pH	8.5	8.6	8.5	8.5
完成インク物性:表面張力(mN/m)	34.8	35.2	35	35.1

【 0 2 0 3 】

< 表 1 の説明 >

- ・ニューポール GP - 250 ... 山洋化学工業（株）製の有機溶剤
- ・オルフィン E 1 0 1 0 ... 日信化学工業（株）製のノニオン系界面活性剤

【 0 2 0 4 】

< 処理液 1 ~ 2 3 の作製 >

下記表 2 及び表 3 に示す処理液 1 ~ 2 3（処理液 No. 1 ~ 2 3）を作製した。
以下、処理液 7 の作製を中心に説明する。

【 0 2 0 5 】

（処理液 7 の作製）

下記組成となるように各成分を混合し、処理液 7 を作製した。

- 処理液 7 の組成 -

- ・ジエチレングリコールモノエチルエーテル ... 4 質量%
- ・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル ... 4 質量%
- ・有機酸性化合物（マロン酸） ... 17.2 質量%
- ・無機酸性化合物（リン酸） ... 4.3 質量%
- ・水溶性ポリマー 1 ... 0.5 質量%
- ・ベンゾトリアゾール ... 1 質量%
- ・消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 TSA - 739（15%）；エマルジョン型シリコン消泡剤）
... シリコンオイルの量として 100 ppm
- ・イオン交換水 ... 合計で 100 質量%となる残量

【 0 2 0 6 】

（処理液 1 の作製）

処理液 7 の作製において、消泡剤を用いなかったこと以外は処理液 7 の作製と同様にし

10

20

30

40

50

て処理液 1 を作製した。

【 0 2 0 7 】

(処理液 2 ~ 6 及び 8 ~ 2 3 の作製)

処理液 7 の作製において、有機酸性化合物の種類、水溶性ポリマーの種類、消泡剤の種類及び量 (処理液中の含有量) を、下記表 2 及び表 3 に示すようにしたこと以外は処理液 7 と同様にして処理液 2 ~ 6 及び 8 ~ 2 3 をそれぞれ作製した。

処理液 1 4 では、有機酸性化合物として、マロン酸及びリンゴ酸 (質量比 [マロン酸 / リンゴ酸] = 5 0 / 5 0 、合計含有量 1 7 . 2 質量 %) を用いた。

処理液 1 5 ~ 2 3 では、有機酸性化合物として、マロン酸、リンゴ酸、及びプロパントリカルボン酸 (質量比 [マロン酸 / リンゴ酸 / プロパントリカルボン酸] = 4 2 . 5 / 4 2 . 5 / 1 5 、合計含有量 1 7 . 2 質量 %) を用いた。

10

【 0 2 0 8 】

< インクセット >

上記各完成インク (マゼンタインク M 1 、ブラックインク K 1 、シアンインク C 1 、イエローインク Y 1) の組み合わせと、処理液 1 ~ 2 3 のいずれかが 1 つと、を組み合わせ、インクセット 1 ~ 2 3 を準備した。処理液の番号とインクセットの番号との対応は下記表 2 及び表 3 に示すとおりである。

【 0 2 0 9 】

< 画像形成 >

記録媒体として A 4 サイズの特菱アート (三菱製紙製) を用い、下記表 2 及び表 3 に示すインクセット 1 ~ 2 3 を用い、下記条件で画像を形成した。

20

尚、下記画像形成では、処理液塗布工程の後、10 秒以内にインク打滴が開始されるようにした。

【 0 2 1 0 】

(処理液塗布工程)

記録媒体へのインク付与の直前に、処理液を塗布バーを用いて、塗工量 $1 . 7 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように記録媒体表面に塗設した。

【 0 2 1 1 】

次いで、記録媒体上に付与された処理液を、下記条件で乾燥させた。

~ 処理液用乾燥条件 (送風乾燥) ~

30

風速 : $1 5 \text{ m} / \text{s}$

温度及び加熱方法 : 記録媒体の表面温度 (処理液が付与された側の温度) が $6 0$ となるように記録媒体の背面 (処理液が付与されていない側の面) から接触型平面ヒーターで加熱した。

送風領域 : $4 5 0 \text{ mm}$ (乾燥時間 $0 . 7$ 秒)

【 0 2 1 2 】

(インク付与工程)

処理液が付与された記録媒体上に、下記の条件で 4 色シングルパス画像形成を行った。

具体的には、処理液が付与された記録媒体の該処理液上に、下記条件で各色のインクを付与 (打滴) して画像を形成した。

40

ヘッド : $1 , 2 0 0 \text{ dpi} / 2 0 \text{ inch}$ 幅ピエゾフルラインヘッドを 4 色分配置したヘッドを用いた。

吐出液滴量 : $2 . 4 \text{ pL}$ とした。

駆動周波数 : $3 0 \text{ kHz}$ (記録媒体搬送速度 $6 3 5 \text{ mm} / \text{sec}$) とした。

【 0 2 1 3 】

次に、記録媒体上に付与されたインクを下記条件で乾燥させた。

~ インク用乾燥条件 (送風乾燥) ~

風速 : $1 5 \text{ m} / \text{s}$

温度 : 記録媒体の表面温度 (インクが付与された側の温度) が $6 0$ となるように記録媒体の背面 (インクが付与されていない側の面) から接触型平面ヒーターで加熱した

50

- 。送風領域：640mm（乾燥時間1秒間）
- 【0214】
（加熱定着工程）
上記インクの付与により形成された画像を、シリコンゴムローラ（硬度50°、ニップ幅5mm）を用い、下記条件で加熱定着した。
これにより、記録媒体上に画像が形成された試料を得た。
～加熱定着の条件～
ローラ温度：90
圧力：0.8MPa 10
- 【0215】
<評価>
（画像のざらつき評価）
上記インク付与工程において、処理液上にマゼンタインクをベタ状に付与してマゼンタのベタ画像を形成し、得られたマゼンタのベタ画像上にシアニンインクを網点面積率50%～80%となるように網点状に付与し、2次色画像を得た。
得られた2次色画像に対し、上述の加熱定着処理を施した。
加熱定着後の2次色画像を目視で観察し、画像のざらつきを下記基準に従って評価した。
- 。 - 評価基準 - 20
- 5：全体にざらつきが見られず均一であった。
4：わずかに微小なざらつきが見られるが、全体としてはほぼ均一であった。
3：微小なざらつきが見られるが、実用上は問題ないレベルであった。
2：ざらつきが多く目視でも目立ち、実用上問題になるレベルであった。
1：強い濃淡をもったざらつきが多く発生し、均一とは言えないレベルであった。
- 【0216】
（処理液の塗布ムラの評価）
上記画像のざらつき評価と同様にして2次色画像の形成を記録媒体100枚について連続して行った。
2次色画像が形成された記録媒体100枚について、それぞれ2次色画像を目視で観察し、処理液中の泡に起因する処理液の塗布ムラの有無を確認した。 30
2次色画像が形成された記録媒体100枚における該塗布ムラの発生確率を求め、下記基準に従って処理液の塗布ムラを評価した。
- 評価基準 -
- 5：記録媒体100枚における塗布ムラの発生確率が0%であった。
4：記録媒体100枚における塗布ムラの発生確率が1%以上4%以下であった。
3：記録媒体100枚における塗布ムラの発生確率が5%以上9%以下であった。
2：記録媒体100枚における塗布ムラの発生確率が10%以上19%以下であった。
1：記録媒体100枚における塗布ムラの発生確率が20%以上39%以下であった。
0：記録媒体100枚における塗布ムラの発生確率が40%以上であった。 40
- 【0217】

【表2】

インク セット No.	処理液									評価結果		備考
	No	有機 酸性 化合物	水溶性ポリマー			消泡剤			水溶性 ポリマー に対する 消泡剤 の比率 (%)	ざらつき	塗布ムラ	
			No	成分	量 (%)	種類	分類	量 (ppm)				
1	1	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	なし	-	なし	-	3	1	比較例
2	2	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	オルフィン AF-104	アセチン グリコール	100	2.0	2	1	比較例
3	3	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	BYK-012	非シリコン、 ポリマー含有	100	2.0	1	1	比較例
4	4	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	KS-537	自己乳化型 シリコン	100	2.0	3	3	本発明
5	5	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	KS-604	オイル型 シリコン (親水性)	100	2.0	3	3	本発明
6	6	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	KM-72F	エマルジョン型 シリコン	100	2.0	4	5	本発明
7	7	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	100	2.0	4	5	本発明
8	8	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	500	10.0	4	5	本発明
9	9	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	50	1.0	4	5	本発明
10	10	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	10	0.2	4	4	本発明
11	11	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	1000	20.0	3	5	本発明
12	12	マロン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	1500	30.0	3	5	本発明
13	13	マロン酸	2	PVA	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	50	1.0	3	5	本発明
14	14	マロン酸/ リンゴ酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	50	1.0	4	5	本発明
15	15	マロン酸/ リンゴ酸/ アロハ ン リカルボン酸	1	MMA/ EA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコン	50	1.0	5	5	本発明

【0218】

10

20

30

【表 3】

インク セット No.	処理液								評価結果		備考	
	No	有機 酸性 化合物	水溶性ポリマー			消泡剤			水溶性 ポリマー に対する 消泡剤 の比率 (%)	ざらつき		塗布ムラ
			No	成分	量 (%)	種類	分類	量 (ppm)				
16	16	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	3	MMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
17	17	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	4	MMA/ SPA(K)	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
18	18	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	5	MMA/ BMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
19	19	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	6	MMA/ TBMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
20	20	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	7	MMA/ IBOMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
21	21	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	8	MMA/ CHMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
22	22	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	9	MMA/ BzMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明
23	23	マロン酸/ リンゴ酸/ プロパン トリカルボン酸	10	MMA/ PEMA/ AMPS	0.5	TSA-739	エマルジョン型 シリコーン	50	1.0	5	5	本発明

【0219】

<表 2 及び表 3 の説明>

- ・水溶性ポリマーの量は、処理液の全量に対する含有量（質量％）を示す。
- ・シリコーン消泡剤の量は、各シリコーン消泡剤に含まれるシリコーンオイルの、処理液全量に対する含有量（質量％）を示す。
- ・KS-537は、信越化学工業（株）製の自己乳化型シリコーン消泡剤である。
- ・KS-604は、信越化学工業（株）製の親水性のオイル型シリコーン消泡剤である。
- ・KM-72Fは、信越化学工業（株）製の親水性のエマルジョン型シリコーン消泡剤である。
- ・TSA-739は、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のエマルジョン型シリコーン消泡剤である。
- ・オルフィンAF104は、日信化学工業（株）製のアセチレングリコール消泡剤である。オルフィンAF104の量は、該オルフィンAF104に含まれる有効成分の、処理液全量に対する含有量（質量％）を示す。
- ・BYK-012は、ビッケミー・ジャパン（株）製の非シリコーン消泡剤（ポリマー含有）である。BYK-012の量は、該BYK-012に含まれる有効成分の、処理液全量に対する含有量（質量％）を示す。

【0220】

表 2 及び表 3 に示すように、水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー）、有機酸性化合物、及びシリコーン消泡剤を含有する処理液 4 ~ 23 を含むインクセット 4 ~ 23 では、処理液の塗布ムラが抑制され、画像のざらつきが抑制されていた。

【0221】

10

20

30

40

50

更に、インクセット4～7の結果から、シリコーン消泡剤としてエマルジョン型シリコーン消泡剤を用い、シリコーンオイルが処理液中に界面活性剤により分散（乳化分散）されている形態とすることにより、塗布ムラを顕著に抑制でき、画像のざらつきも抑制できることがわかった。

更に、インクセット9及び13～23の結果から、水溶性ポリマーとして、疎水性の構造単位及びスルホン酸基を有する親水性の構造単位を含む水溶性ポリマー1及び3～10を用いることにより、画像のざらつきを更に抑制できることがわかった。

更に、インクセット7～12の結果から、シリコーンオイルの含有量を500ppm以下とすることにより、画像のざらつきを更に抑制できることがわかった。

更に、インクセット14～23の結果から、有機酸性化合物としてプロパントリカルボン酸を用いることにより、画像のざらつきを更に抑制できることがわかった。

10

【0222】

以上では、マゼンタインク及びシアンインクによる2次色画像の評価結果について説明したが、ブラックインクを用いて形成された網点面積率50%～80%の網点画像（ブラック単色画像）についても同様の評価を行ったところ、2次色画像の評価結果と同様の評価結果が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 武田 玲

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

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2010-023339(JP,A)

特開2009-166387(JP,A)

特開2007-002122(JP,A)

特開2005-154767(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/54

B41M 5/00