

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4738963号
(P4738963)

(45) 発行日 平成23年8月3日 (2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日 (2011.5.13)

(51) Int. Cl.	F I
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 E
C 0 9 D 11/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	C 0 9 D 11/00
	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 27 (全 74 頁)

(21) 出願番号	特願2005-289360 (P2005-289360)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成17年9月30日 (2005.9.30)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2006-312305 (P2006-312305A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成18年11月16日 (2006.11.16)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成20年2月15日 (2008.2.15)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2005-105143 (P2005-105143)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成17年3月31日 (2005.3.31)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100085279
(31) 優先権主張番号	特願2005-105145 (P2005-105145)		弁理士 西元 勝一
(32) 優先日	平成17年3月31日 (2005.3.31)	(74) 代理人	100099025
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 福田 浩志
(31) 優先権主張番号	特願2005-105206 (P2005-105206)	(72) 発明者	幕田 俊之
(32) 優先日	平成17年3月31日 (2005.3.31)		静岡県富士宮市中大里200番地 富士写
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録用インク、及びインクジェット画像記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の液体及び第2の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、

前記第1の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、

前記油溶性重合体が、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、及び4-ビニルピリジンからなる群より選択される少なくとも1種を有する重合体であり、

前記複数種の液体の少なくとも1つが、重合性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】

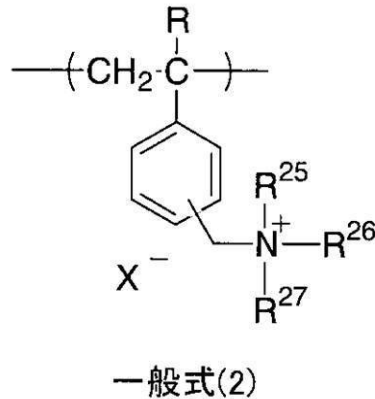
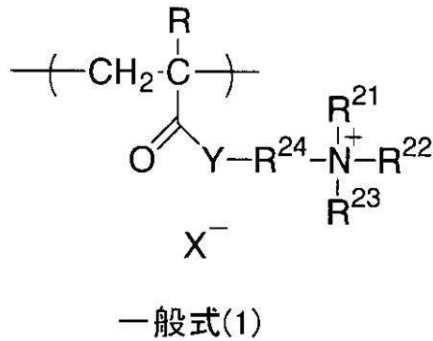
第1の液体及び第2の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、

前記第1の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、

前記油溶性重合体が、下記一般式(1)又は一般式(2)で表される単位を有する重合体であり、

前記複数種の液体の少なくとも1つが、重合性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【化 1】



10

[一般式(1)及び一般式(2)中、Rは水素原子又はメチル基を表し、 $R^{21} \sim R^{23}$ 、 $R^{25} \sim R^{27}$ は、各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。 R^{24} は、アルキレン基、アラルキレン基、又はアリーレン基を表す。Yは、O又はNR'を表し、R'は水素原子又はアルキル基を表す。 X^- は、対アニオンを表す。]

【請求項 3】

第1の液体及び第2の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、

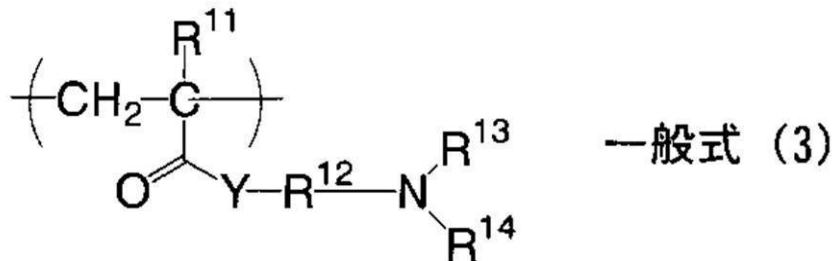
20

前記第1の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、

前記油溶性重合体が、下記一般式(3)で表される単位を有する重合体であり、

前記複数種の液体の少なくとも1つが、重合性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【化 2】



30

[一般式(3)中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を表し、YはO又はNR¹⁵を表し、 R^{15} は水素原子又はアルキル基を表し、 R^{12} は2価の連結基を表し、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。]

【請求項 4】

前記第1の液体が、着色剤を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

40

【請求項 5】

前記第2の液体が、着色剤を含有することを特徴とする請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 6】

前記第2の液体が、油溶性重合体を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 7】

前記第2の液体が、重合性化合物を含有することを特徴とする請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

50

【請求項 8】

前記第 1 の液体と前記第 2 の液体とが、それぞれに重合性化合物を含有することを特徴とする請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 9】

前記油溶性重合体の重量平均分子量が、1000～50000であることを特徴とする請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 10】

油溶性重合体を含有する液体のうちの少なくとも 1 つの液体に、高沸点有機溶媒を含有してなることを特徴とする請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

10

【請求項 11】

前記複数種の液体が溶媒を含有するとき、該溶媒が実質的に水溶性の液体を含有しないことを特徴とする請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 12】

前記高沸点有機溶媒が、100℃以上の沸点を有することを特徴とする請求項 10 に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 13】

前記着色剤が、油溶性染料又は顔料であることを特徴とする請求項 5～請求項 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクセット。

20

【請求項 14】

前記着色剤が、顔料であることを特徴とする請求項 13 に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 15】

第 1 の液体と第 2 の液体とを少なくとも含み、複数種の液体から構成される請求項 1～請求項 14 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクセットを用い、

前記第 1 の液体及び第 2 の液体を記録媒体上に同時に付与するか、又はいずれか一方を先に、他方をその後に、両液体が接触するように付与することによって画像を形成することを特徴とするインクジェット画像記録方法。

【請求項 16】

30

前記第 1 の液体を記録媒体上に付与すると同時、又は付与した後に、前記第 2 の液体をインクジェットノズルによって噴射し画像を形成することを特徴とする請求項 15 に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項 17】

前記第 1 の液体を記録媒体上に付与する手段が、塗布装置を用いた塗布であり、第 1 の液体を塗布した後に第 2 の液体をインクジェットノズルによって噴射することを特徴とする請求項 15 又は請求項 16 に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項 18】

前記第 1 の液体及び第 2 の液体を記録媒体上に付与する手段が、インクジェットノズルによる噴射であることを特徴とする請求項 15 又は請求項 16 に記載のインクジェット画像記録方法。

40

【請求項 19】

記録媒体上に形成された画像にエネルギーを付与して、画像を固定する工程を有することを特徴とする請求項 15～請求項 18 のいずれか 1 項に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項 20】

前記エネルギーの付与が、光照射又は加熱により行われることを特徴とする請求項 19 に記載のインクジェット画像記録方法。

【請求項 21】

少なくとも、高沸点有機溶媒と、油溶性重合体とを含有し、

50

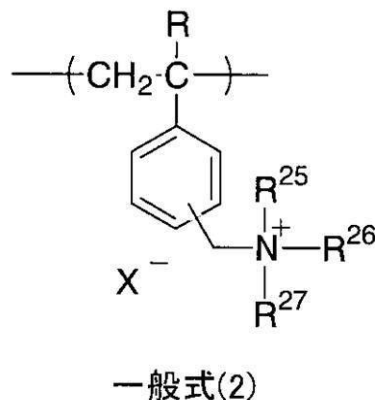
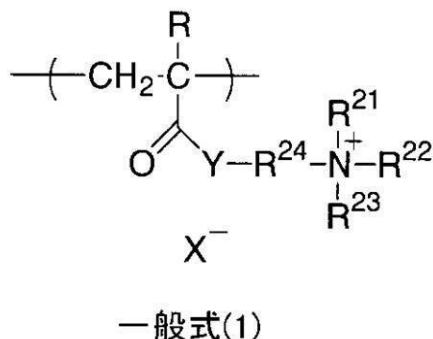
前記油溶性重合体が、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、及び4-ビニルピリジンからなる群より選択される少なくとも1種を有する重合体であるインクジェット記録用インク。

【請求項22】

少なくとも、高沸点有機溶媒と、油溶性重合体とを含有し、

前記油溶性重合体が、下記一般式(1)又は一般式(2)で表される単位を有する重合体であるインクジェット記録用インク。

【化3】



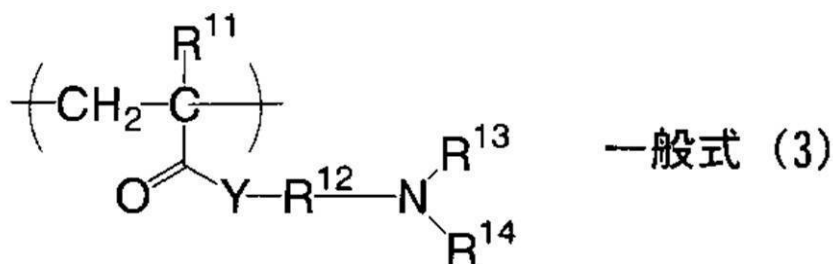
[一般式(1)及び一般式(2)中、Rは水素原子又はメチル基を表し、R²¹~R²³、R²⁵~R²⁷は、各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。R²⁴は、アルキレン基、アラルキレン基、又はアリーレン基を表す。Yは、O又はNR'を表し、R'は水素原子又はアルキル基を表す。X⁻は、対アニオンを表す。]

【請求項23】

少なくとも、高沸点有機溶媒と、油溶性重合体とを含有し、

前記油溶性重合体が、下記一般式(3)で表される単位を有する重合体であるインクジェット記録用インク。

【化4】



[一般式(3)中、R¹¹は水素原子又はメチル基を表し、YはO又はNR¹⁵を表し、R¹⁵は水素原子又はアルキル基を表し、R¹²は2価の連結基を表し、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。]

【請求項24】

更に、重合開始剤を含有することを特徴とする請求項21~請求項23のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項25】

着色剤を実質的に含有しないことを特徴とする請求項21~請求項24のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項26】

重合性化合物を実質的に含有しないことを特徴とする請求項21~請求項25のいずれ

10

20

30

40

50

か1項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項27】

複数種の液体から構成され、該複数の液体のうち少なくとも1つの液体に重合性化合物を含有してなるインクジェット記録用インクセットに用いることを特徴とする請求項21～請求項26のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク。

【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インクセット、インクジェット記録用インク、及びインクジェット画像記録方法に関し、詳細には、多液凝集型のインクジェット画像記録方法に用いられるインクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録用インク、並びに高画質な画像を形成することができるインクジェット画像記録方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ノズル等のインク吐出口からインクを吐出するインクジェット方式は、小型で安価であり、印字媒体に非接触で画像形成が可能である等の理由から多くのプリンターに用いられている。これらインクジェット方式の中でも、圧電素子の変形を利用しインクを吐出させるピエゾインクジェット方式、及び、熱エネルギーによるインクの沸騰現象を利用しインクを吐出する熱インクジェット方式は高解像度、高速印字性に優れるという特徴を有する。

20

【0003】

現在、インクジェットプリンターにより、普通紙或いはプラスチックなど非吸水性の記録媒体に印字する際の高速化及び高画質化が重要な課題となっている。特に、印字後の液滴の乾燥に時間が掛かると、画像の滲みが生じやすく、また、隣接するインク液滴間の混合による打滴干渉が生じ、鮮鋭な画像形成の妨げとなるばかりでなく、非吸水性記録媒体を用いた場合、溶媒の乾燥が極めて遅いために印字直後には記録物を重ねずに乾燥させる必要があるなど、実用上の問題があった。尚、打滴干渉とは、隣接して打滴された液滴同士が表面エネルギーを低下させるため（表面積を小さくするため）に、合一する現象である。隣接する液滴が合一するときに液滴の移動が起こるために、着弾した位置からずれ、特に着色剤を含むインクで細線を描く場合には、線幅の不均一が生じ、面を描写する場合

30

には、ムラとなって現れる。

画像のにじみや打滴干渉の抑制のため、インクの硬化を促進する方法の一つとして、インク溶媒の揮発ではなく放射線によって硬化し固着するインクジェット用インクが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし着色成分として顔料分散物を用いているために、顔料の凝集によりノズルが目詰りし安定してインクを吐出させることが困難であった。

このため、顔料を用いずに透明性や色調に優れた画像形成を行うため、着色剤に染料を用いた紫外線硬化型インクも開示されている（例えば、特許文献2参照。）。このインクは、保存中に好ましくない重合反応が起こりやすく、保存安定性が十分ではないといった問題点を有していた。更には、導電性塩類を含んでおり、それらのインク中での溶解性が悪い場合があるため、長期保存状態での析出による印字不良の懸念があった。

40

【0004】

保存性と高速乾燥性との両立を目的として、2液式のインクを用いて、記録媒体上で両者を反応させる技術が提案され、例えば、塩基性ポリマーを有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有するインクを記録する方法（例えば、特許文献3参照。）、カチオン性物質を含む液体組成物を適用した後、アニオン性化合物と色材を含有するインクを適用する方法（例えば、特許文献4参照。）、また、一方に光硬化型樹脂を、もう一方に光重合開始剤を含んだインクを用いる記録方法（例えば、特許文献5参照。）などが開示されている。

しかし、これらの方法は、染料自体の析出により画像のにじみを抑制させようとするも

50

のであり、打滴干渉を抑制しうるものではなく、また、水性溶媒を含むため、乾燥速度が遅く、さらに、析出した染料が記録媒体上に不均一に分布しやすく、画質の低下を招く懸念もあった。

【特許文献 1】特開平 5-214279 号公報

【特許文献 2】米国特許第 4303924 号明細書

【特許文献 3】特開昭 63-60783 号公報

【特許文献 4】特開平 8-174997 号公報

【特許文献 5】特許第 3478495 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明の目的は、長期保存安定性と優れた定着性を維持すると共に、滲みや隣接する噴射インクの打滴干渉が抑制され、高画質な画像を形成することができるインクジェット記録用インクセット、及びインクジェット記録用インクを提供することにある。

また、本発明の別の目的は、優れた定着性を維持しつつ、滲みや隣接する噴射インクの打滴干渉が抑制され、高画質な画像を形成することができるインクジェット画像記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、以下の本発明によって達成される。

20

即ち、本発明のインクジェット記録用インクセットは、

<1> 第 1 の液体及び第 2 の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、

前記第 1 の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、

前記油溶性重合体が、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、及び 4-ビニルピリジンからなる群より選択される少なくとも 1 種を有する重合体であり、

前記複数種の液体の少なくとも 1 つが、重合性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。

<2> 第 1 の液体及び第 2 の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、

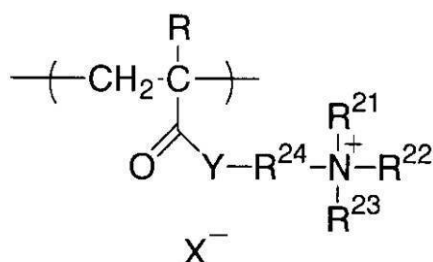
30

前記第 1 の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、

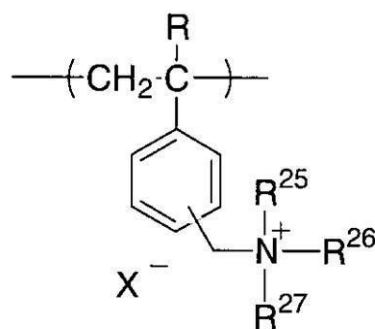
前記油溶性重合体が、下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される単位を有する重合体であり、

前記複数種の液体の少なくとも 1 つが、重合性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。

【化 1】



一般式(1)



一般式(2)

40

〔一般式 (1) 及び一般式 (2) 中、R は水素原子又はメチル基を表し、R²¹~R²³、R²⁵~R²⁷ は、各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。R²⁴ は、アルキ

50

レン基、アラルキレン基、又はアリーレン基を表す。Yは、O又はNR'を表し、R'は水素原子又はアルキル基を表す。X⁻は、対アニオンを表す。]

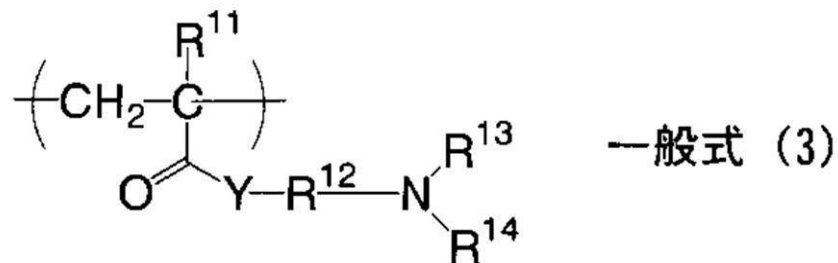
<3> 第1の液体及び第2の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、

前記第1の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、

前記油溶性重合体が、下記一般式(3)で表される単位を有する重合体であり、

前記複数種の液体の少なくとも1つが、重合性化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。

【化2】



[一般式(3)中、R¹¹は水素原子又はメチル基を表し、YはO又はNR¹⁵を表し、R¹⁵は水素原子又はアルキル基を表し、R¹²は2価の連結基を表し、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。]

(以下、<1>～<3>を、本発明の第1の態様という。)

【0008】

<4> 前記第1の液体が、着色剤を実質的に含有しないことを特徴とする前記<1>～<3>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0009】

<5> 前記第2の液体が、着色剤を含有することを特徴とする前記<1>～<4>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0010】

<6> 前記第2の液体が、油溶性重合体を実質的に含有しないことを特徴とする前記<1>～<5>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0011】

<7> 前記第2の液体が、重合性化合物を含有することを特徴とする前記<1>～<6>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0012】

<8> 前記第1の液体と前記第2の液体とが、それぞれに重合性化合物を含有することを特徴とする前記<1>～<6>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0013】

<9> 前記油溶性重合体の重量平均分子量が、1000～50000であることを特徴とする前記<1>～<8>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0018】

<10> 油溶性重合体を含有する液体のうちの少なくとも1つの液体に、高沸点有機溶媒を含有してなることを特徴とする前記<1>～<9>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0019】

<11> 前記複数種の液体が溶媒を含有するとき、該溶媒が実質的に水溶性の液体を含有しないことを特徴とする前記<1>～<10>のいずれか1項に記載のインクジェッ

10

20

30

40

50

ト記録用インクセットである。

【0020】

<12> 前記高沸点有機溶媒が、100℃以上の沸点を有することを特徴とする前記<10>に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0021】

<13> 前記着色剤が、油性染料又は顔料であることを特徴とする前記<5>～<12>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットである。

【0022】

<14> 前記着色剤が、顔料であることを特徴とする前記<13>に記載のインクジェット記録用インクセットである。

10

【0023】

<15> 第1の液体と第2の液体とを少なくとも含み、複数種の液体から構成される前記<1>～<14>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットを用い、

前記第1の液体及び第2の液体を記録媒体上に同時に付与するか、又はいずれか一方を先に、他方をその後に、両液体が接触するように付与することによって画像を形成することを特徴とするインクジェット画像記録方法である。（以下、本発明の第2の態様という）

【0024】

<16> 前記第1の液体を記録媒体上に付与すると同時、又は付与した後に、前記第2の液体をインクジェットノズルによって噴射し画像を形成することを特徴とする前記<15>に記載のインクジェット画像記録方法である。

20

【0025】

<17> 前記第1の液体を記録媒体上に付与する手段が、塗布装置を用いた塗布であり、第1の液体を塗布した後に第2の液体をインクジェットノズルによって噴射することを特徴とする前記<15>又は<16>に記載のインクジェット画像記録方法である。

【0026】

<18> 前記第1の液体及び第2の液体を記録媒体上に付与する手段が、インクジェットノズルによる噴射であることを特徴とする前記<15>又は<16>に記載のインクジェット画像記録方法である。

30

【0027】

<19> 記録媒体上に形成された画像にエネルギーを付与して、画像を固定する工程を有することを特徴とする前記<15>～<18>のいずれか1項に記載のインクジェット画像記録方法である。

【0028】

<20> 前記エネルギーの付与が、光照射又は加熱により行われることを特徴とする前記<19>に記載のインクジェット画像記録方法である。

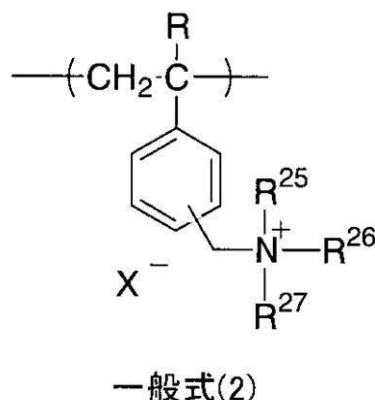
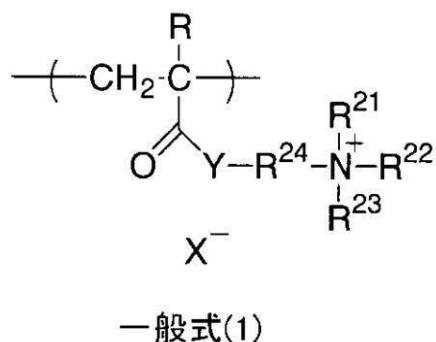
【0029】

<21> 少なくとも、高沸点有機溶媒と、油性重合体とを含有し、
前記油性重合体が、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、及び4-ビニルピリジンからなる群より選択される少なくとも1種を有する重合体であるインクジェット記録用インクである。

40

<22> 少なくとも、高沸点有機溶媒と、油性重合体とを含有し、
前記油性重合体が、下記一般式（1）又は一般式（2）で表される単位を有する重合体であるインクジェット記録用インクである。

【化 3】



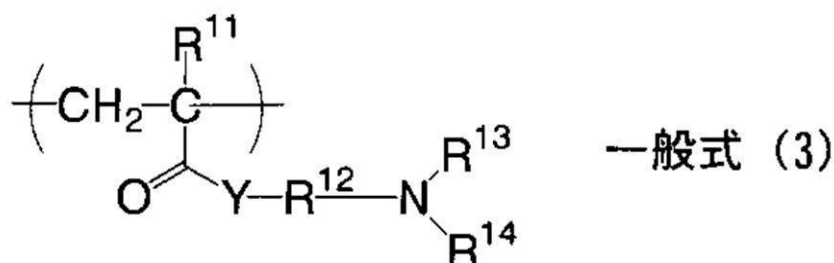
10

[一般式(1)及び一般式(2)中、Rは水素原子又はメチル基を表し、 $R^{21} \sim R^{23}$ 、 $R^{25} \sim R^{27}$ は、各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。 R^{24} は、アルキレン基、アラルキレン基、又はアリーレン基を表す。Yは、O又はNR'を表し、R'は水素原子又はアルキル基を表す。 X^- は、対アニオンを表す。]

<23> 少なくとも、高沸点有機溶媒と、油溶性重合体とを含有し、前記油溶性重合体が、下記一般式(3)で表される単位を有する重合体であるインクジェット記録用インクである。

20

【化 4】



30

[一般式(3)中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を表し、YはO又はNR¹⁵を表し、 R^{15} は水素原子又はアルキル基を表し、 R^{12} は2価の連結基を表し、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。]

(以下、<21>～<23>を、本発明の第3の態様という)

【0031】

<24> 更に、重合開始剤を含有することを特徴とする前記<21>～<23>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクである。

【0032】

<25> 着色剤を実質的に含有しないことを特徴とする前記<21>～<24>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクである。

40

【0033】

<26> 重合性化合物を実質的に含有しないことを特徴とする前記<21>～<25>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクである。

【0034】

<27> 複数種の液体から構成され、該複数の液体のうち少なくとも1つの液体に重合性化合物を含有してなるインクジェット記録用インクセットに用いることを特徴とする前記<21>～<26>のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクである。

【発明の効果】

【0035】

50

本発明によれば、長期保存安定性と優れた定着性を維持すると共に、滲みや隣接する噴射インクの打滴干渉が抑制され、高画質な画像を形成することができるインクジェット記録用インクセット、及びインクジェット記録用インクを提供することができる。

また、優れた定着性を維持しつつ、滲みや隣接する噴射インクの打滴干渉が抑制され、高画質な画像を形成することができるインクジェット画像記録方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下では、始めに本発明の第1の態様である、インクジェット記録用インクセットについて、次に本発明の第3の態様である、インクジェット記録用インクについて、引き続いて本発明の第2の態様である、インクジェット画像記録方法について説明を行う。

10

【0037】

＜インクジェット記録用インクセット：本発明の第1の態様＞

本発明のインクジェット記録用インクセット（以下、単に「インクセット」ということがある。）は、第1の液体及び第2の液体を少なくとも含み、複数種の液体から構成されるインクジェット記録用インクセットであって、前記第1の液体が、油溶性重合体を溶解してなり、前記複数種の液体の少なくとも1つが、重合性化合物を含有することを特徴とする。

ここで、「溶解」とは、第1の液体に25℃において、0.05g/cm³以上溶けることをいう。このように油溶性の重合体を第1の液体に溶解させるには、第1の液体自身が油性であることが好適であり、仮に第1の液体が溶媒を含有する場合には該溶媒として高沸点有機溶媒を用いることが好ましく、実質的に水溶性溶媒を含まないことが好ましい。

20

【0038】

このような第1の液体を用いることにより、これに含まれる油溶性重合体が着色剤の記録媒体上の拡散を抑制し、その結果、滲みや打滴干渉を効果的に抑制でき、また色分かれが無い画像を得ることができる。

油溶性重合体としては、含窒素ヘテロ環を有する重合体、オニウム基を有する重合体、及びアミノ基を有する重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

30

【0039】

また、油溶性重合体が記録媒体上での着色剤の拡散を抑えるという本発明の特徴から、油溶性重合体と着色剤とは別々の液体に含有させることが好ましく、油溶性重合体を含有する第1の液体には、着色剤を実質的に含有しないことが好ましく、一方、第2の液体には、着色剤を含有することが好ましい。よって、着色剤を含有する第2の液体には、油溶性重合体を実質的に含有しないことが好適である。

また、第2の液体に重合性化合物を含有させることも好ましい。なお、第1の液体及び第2の液体ともに重合性化合物を含有させる場合も、両液間の馴染みが良好となるため、好ましい態様である。

【0040】

40

また、本発明においては、優れた定着性を得る観点から、上記インクセットを構成する複数種の液体（上記第1の液体及び第2の液体を含む）の内、少なくともいずれかに、重合性化合物を硬化させるための重合開始剤を含有することが好ましい。該重合開始剤は、液体の保存安定性の観点から、重合性化合物を含まない液体中に含有させることが好ましい。

【0041】

以下、本発明を詳細に説明するにあたり、まず上記複数種の液体を構成する成分について述べる。

【0042】

[油溶性重合体]

50

本発明において、油溶性重合体とは、水に対する溶解度が 0.01 g/cm^3 以下の重合体をいう。既述のように、油溶性重合体は、記録媒体上での着色剤の拡散を抑えると推測されている。油溶性重合体としては、上記定義に該当するものであれば特に制限されないが、具体的には、本発明にかかる油溶性重合体としては、単量体として、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸C₁-18アルキルエステルなど]、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、(メタ)アクリル酸アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなど]、(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチ(メタ)アクリルアミドなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど]、アリルエステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有単量体[塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアン化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレン、プロピレンなど]など含有する油溶性高分子重合体が挙げられる。

【0043】

これらの共重合体可能な単量体の中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド類、芳香族ビニル類が好ましく、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、スチレンが特に好ましい。

また、これらのポリマーに、含窒素ヘテロ環基を有する単量体、オニウム基を有する単量体、またはアミノ基を有する単量体を共重合した油溶性高分子化合物も好ましい態様である。更に好適には、上記含窒素ヘテロ環を有する重合体、オニウム基を有する重合体、及びアミノ基を有する重合体からなる群より選択される少なくとも1種の場合である。

【0044】

油溶性重合体の重量平均分子量は、1,000以上50,000以下が好ましく、2,000以上30,000以下がより好ましい。本発明において重量平均分子量の測定は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法で測定される値として定義する。詳細には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(SCL-6B、(株)島津製作所製)を用いて、GPCのカラムとしてShodex-KF804を使用し、40℃で、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分0.8mlの流速で流しながら、8mg/ml(試料)/20ml(テトラヒドロフラン)の濃度の試料を15 μ l注入し、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した値をいう。

【0045】

本発明において、油溶性重合体は第1の液体に含有する。本発明における油溶性重合体の好ましい使用量は、上記複数種の液体全体に対して0.05質量%~90質量%が好ましく、1質量%~75質量%が更に好ましく、1.5質量%~50質量%が特に好ましい。上記使用量より少ないと、本発明の効果を有効に発揮できない場合があり、一方多いと高粘になるため、インク液の吐出性に問題が生じる場合がある。

また、第1の液体以外の液体(第2の液体など)は油溶性重合体は含有しても、含有しなくてよいが、本発明においては実質的に含有しないことが好ましい。具体的には、油溶性重合体の含有率、特に着色剤を含有する液体における油溶性重合体の含有率は、0質量

%～10質量%が好ましく、0質量%～5質量%がより好ましい。

【0046】

(含窒素ヘテロ環を有する重合体)

含窒素ヘテロ環を有する重合体は、含窒素ヘテロ環を有する単量体のみのホモポリマーであっても、含窒素ヘテロ環を有する単量体と他の単量体との共重合体であってもよい。含窒素ヘテロ環を有する重合体の構成中、含窒素ヘテロ環を有する単量体は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。

【0047】

ここで、含窒素ヘテロ環としては、具体的に、飽和ヘテロ環（例えば、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリン、カプロラクタム、バレロラクタム）、および不飽和ヘテロ環（例えば、イミダゾール、ピリジン、ピロール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、インドール、プリン、キノリン、トリアジン等）が挙げられる。

これらの含窒素ヘテロ環はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルバモイル基、アミノ基等が挙げられる。

【0048】

本発明にかかる重合体はこれらの含窒素ヘテロ環を有するビニル単量体から得られる重合体であることが好ましい。具体的には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、アクリロイルチオモルホリン、N-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等が挙げられる。これらのうち、N-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンが特に好ましい。

【0049】

さらに本発明にかかる重合体は、前記単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。共重合可能な単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリルなどの（メタ）アクリル酸アルキル（炭素数1～18）エステルなど〕、（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル〔（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなど〕、（メタ）アクリル酸アリールエステル〔（メタ）アクリル酸フェニルなど〕、アラルキルエステル〔（メタ）アクリル酸ベンジルなど〕、置換（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔例えば、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなど〕、（メタ）アクリルアミド類〔例えば、（メタ）アクリルアミド、ジメチ（メタ）アクリルアミドなど〕、芳香族ビニル類〔スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど〕、ビニルエステル類〔酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど〕、アリルエステル類〔酢酸アリルなど〕、ハロゲン含有単量体〔塩化ビニリデン、塩化ビニルなど〕、シアン化ビニル〔（メタ）アクリロニトリルなど〕、オレフィン類〔エチレン、プロピレンなど〕などが挙げられる。

【0050】

これらの共重合体可能な単量体の中でも、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリルアミド類、芳香族ビニル類が好ましく、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、スチレンが特に好ましい。

【0051】

含窒素ヘテロ環を有する重合体の構造中、含窒素ヘテロ環を有する単量体は、10モル%以上100モル%以下であることが好ましく、20モル%以上100モル%以下であることがより好ましい。

これらの重合体は該モノマーをラジカル（共）重合により合成できる。ラジカル重合としては、バルク重合、溶液重合、乳化重合等、公知の方法を使用できる。また、必要に応じて当業者には周知の重合開始触媒を用いることができる。

【0052】

さらには、本発明にかかる重合体を重縮合により得ても良い。2, 4-ジクロロトリアジン（例えば2, 4-ジクロロ-6-ブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン）とジアミン（例えば、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジブチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジオクチルヘキサメチレンジアミン等）との重縮合により得られる重合体、あるいはピペラジンとジカルボン酸（例えばアジピン酸）エステルとの重縮合により得られる重合体も挙げることができる。

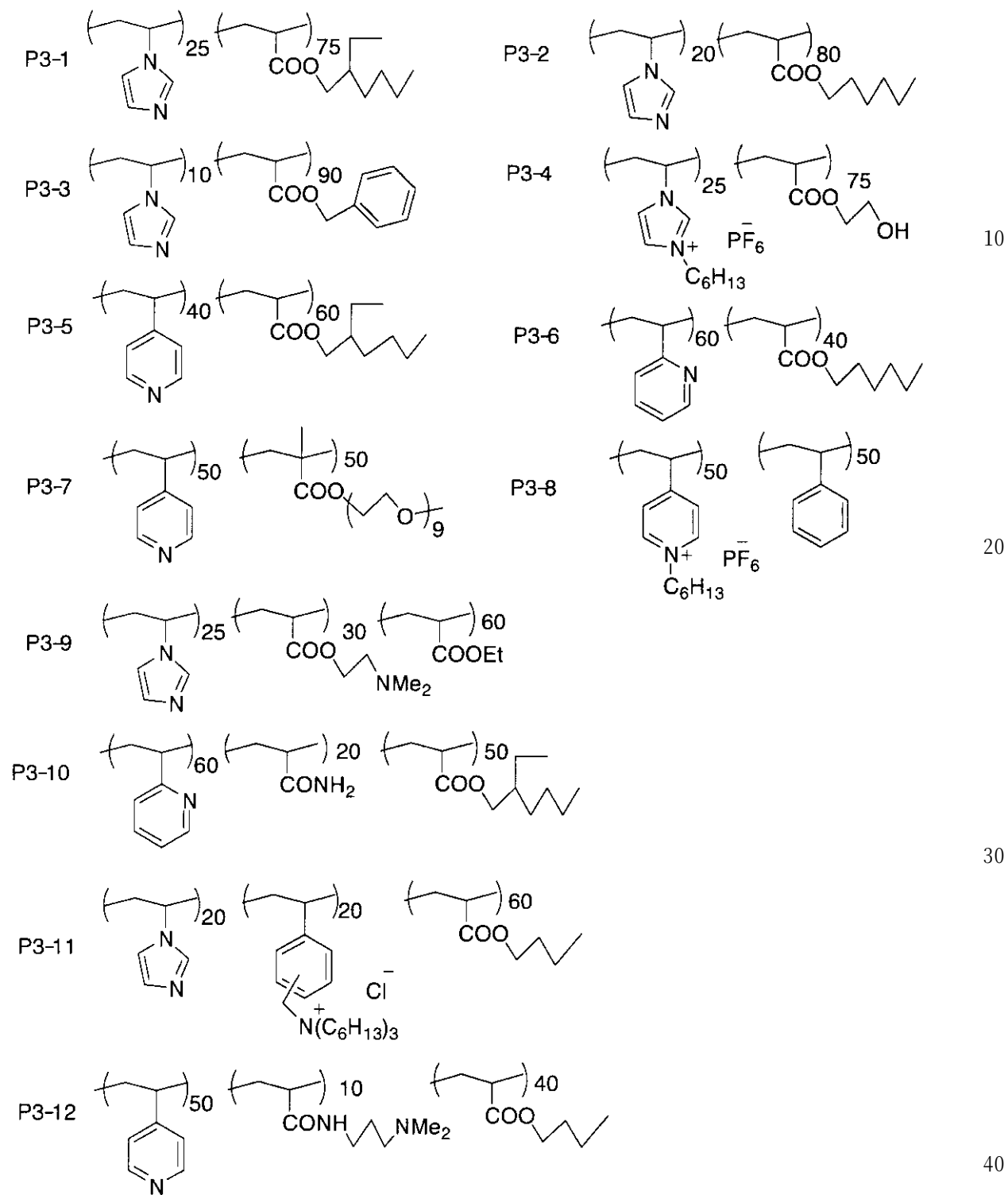
10

【0053】

好ましい含窒素ヘテロ環ポリマーとして、以下の具体例を挙げることができる。

【0054】

【化 3】

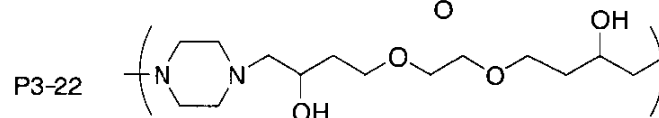
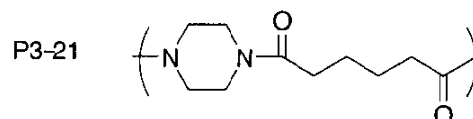
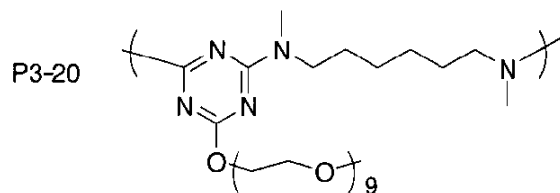
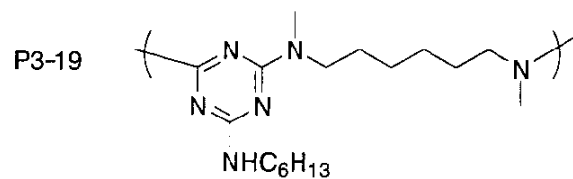
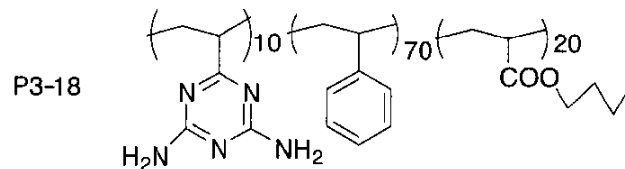
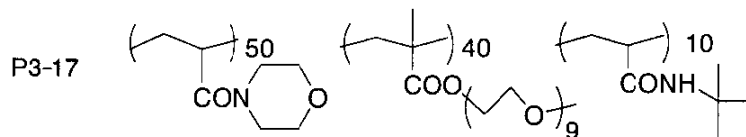
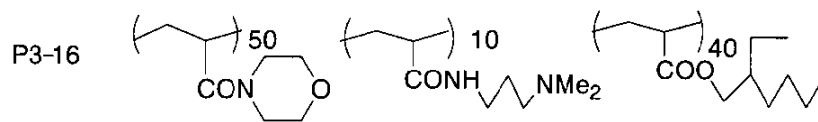
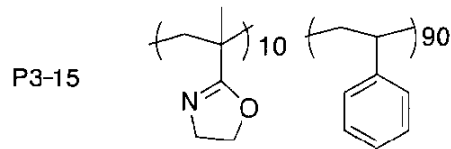
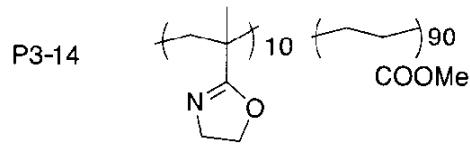
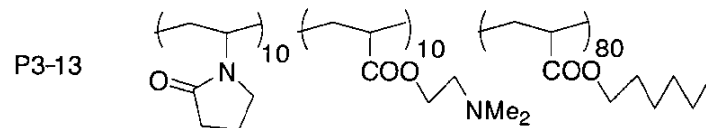


【 0 0 5 5 】

さらに、下記の重合体も、好ましい具体例として挙げることができる。

【 0 0 5 6 】

【化 4】



【0057】

(オニウム基を有する重合体)

オニウム基を有する重合体は、オニウム基を有する単量体のみのホモポリマーであっても、オニウム基を有する単量体と他の単量体との共重合体であってもよい。オニウム基を有する重合体の構成中、オニウム基を有する単量体は、10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

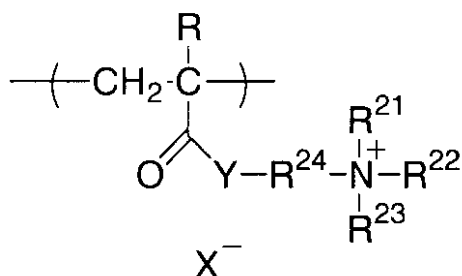
オニウム基としてはアンモニウム基、ホスフォニウム基、スルホニウム基、が挙げられ、アンモニウム基であることが好ましい。アンモニウム基を有する重合体としては、第4級アンモニウム塩基を有する単量体の単独重合体や、該モノマーと他のモノマーとの共重合体又は縮重合体として得ることができる。

【0058】

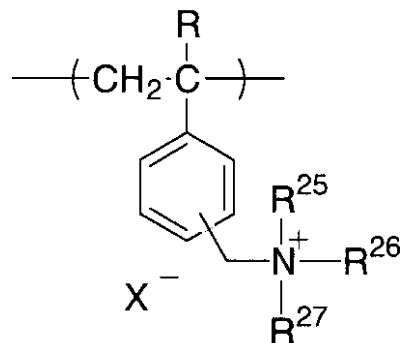
本発明において、アンモニウム基を有する重合体としては少なくとも下記一般式(1)又は(2)で表される単位を有する重合体であることが特に好ましい。

【0059】

【化5】



一般式(1)



一般式(2)

【0060】

式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{27}$ は、各々独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基を表す。 R^{24} は、アルキレン基、アラルキレン基、又はアリーレン基を表す。Yは、O又はNR'を表し、R'は水素原子又はアルキル基を表す。 X^- は、対アニオンを表す。

【0061】

上記 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、及び $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{27}$ で表されるアルキル基としては、炭素数18以下が好ましく、炭素数16以下がより好ましく、炭素数12以下が特に好ましい。上記アルキル基は、直鎖状であっても環状であってもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルバモイル基、アミノ基等が挙げられる。

上記(置換)アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、メトキシエチル基、クロロエチル基等が挙げられる。

これらアルキル基の中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基が特に好ましい。

【0062】

上記 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、及び $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{27}$ で表されるアリール基としては、炭素数18以下が好ましく、炭素数16以下がより好ましく、炭素数12以下が特に好ましい。上記アリール基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルバモイル基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。

上記(置換)アリール基の具体例としては、フェニル基、アルキルフェニル基(例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、クメニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基等)、ナフチル基、クロロフェニル

基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、アセトキシフェニル基、シアノフェニル基等が挙げられる。

これら（置換）アリール基の中でも、フェニル基、ナフチル基が特に好ましい。

【0063】

上記 $R^{21} \sim R^{23}$ 、及び $R^{25} \sim R^{27}$ で表されるアラルキル基としては、炭素数18以下が好ましく、炭素数16以下がより好ましく、炭素数12以下が特に好ましい。上記アラルキル基のアルキル部分としては、上記のようなアルキル基を挙げることができ、また、上記アラルキル基のアリール部分としては、上記のようなアリール基を挙げることができる。上記アラルキル基のアルキル部分、及び／又はアリール部分は置換基を有していてもよく、該置換基としては、上記アルキル基及びアリール基で例示した置換基と同様である。

10

上記（置換）アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェニルエチル基、ビニルベンジル基、ヒドロキシフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、トリチル基、スチリル基等が挙げられる。

これら（置換）アラルキル基の中でも、ベンジル基が特に好ましい。

【0064】

$R^{21} \sim R^{23}$ 、及び $R^{25} \sim R^{27}$ は、特に好ましくは、各々独立に、アルキル基又はアラルキル基であり、その中でもメチル基、エチル基、ヘキシル基、ベンジル基が好適である。

【0065】

R^{24} は2価の連結基を表し、好ましくは、アルキレン基、アラルキレン基、又はアリーレン基である。

20

上記 R^{24} で表されるアルキレン基としては、炭素数8以下が好ましく、炭素数6以下がより好ましく、炭素数4以下が特に好ましい。上記アルキレン基は、直鎖状であっても環状であってもよく、また置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルバモイル基、アミノ基等が挙げられる。

上記（置換）アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、2-ヒドロキシエチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基、2-メトキシプロピレン基等が挙げられる。

これら（置換）アルキレン基のうち、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

30

【0066】

上記 R^{24} で表されるアリーレン基としては、炭素数12以下が好ましく、炭素数10以下がより好ましく、炭素数8以下が特に好ましい。上記アリーレン基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、上記アリール基で例示した置換基と同様である。

上記（置換）アリーレン基の具体例としては、フェニレン基、アルキルフェニレン基（例えば、2-エチル-1, 4-フェニレン基、2-プロピル-1, 4-フェニレン基等）、2-クロロ-1, 4-フェニレン基、アルコキシフェニレン基（例えば、2-メトキシ-1, 4-フェニレン基等）が挙げられ、これらのうち、フェニレン基が特に好ましい。

【0067】

上記 R^{24} で表されるアラルキレン基としては、炭素数12以下が好ましく、炭素数10以下がより好ましく、炭素数8以下が特に好ましい。上記アラルキレン基のアルキル部分としては、上記のようなアルキル基を挙げることができ、また、上記アラルキレン基のアリール部分としては、上記のようなアリール基を挙げることができる。上記アラルキレン基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、上記アルキル基及びアリール基で例示した置換基と同様である。

40

上記（置換）アラルキレン基の具体例としては、キシリレン基、ベンジリデン基等が挙げられ、ベンジリデン基が特に好ましい。

【0068】

R^{24} は、特に好ましくは、アルキレン基であり、その中でもエチレン基、又はプロピレン基が好適である。

50

【0069】

上記R'で表されるアルキル基としては、上記R²¹～R²³及びR²⁵～R²⁷で表されるアルキル基と同様のものが好ましい。好ましい具体例も同様である。

【0070】

－Y－は、特に好ましくは、－O－又は－NH－である。

【0071】

X⁻は、対アニオンであり、ハロゲンイオン（Cl⁻、Br⁻、I⁻）、スルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、アリールカルボン酸イオン、PF₆⁻、BF₄⁻等が挙げられる。これらのうち、Cl⁻、Br⁻、トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、PF₆⁻、BF₄⁻が特に好ましい。

10

【0072】

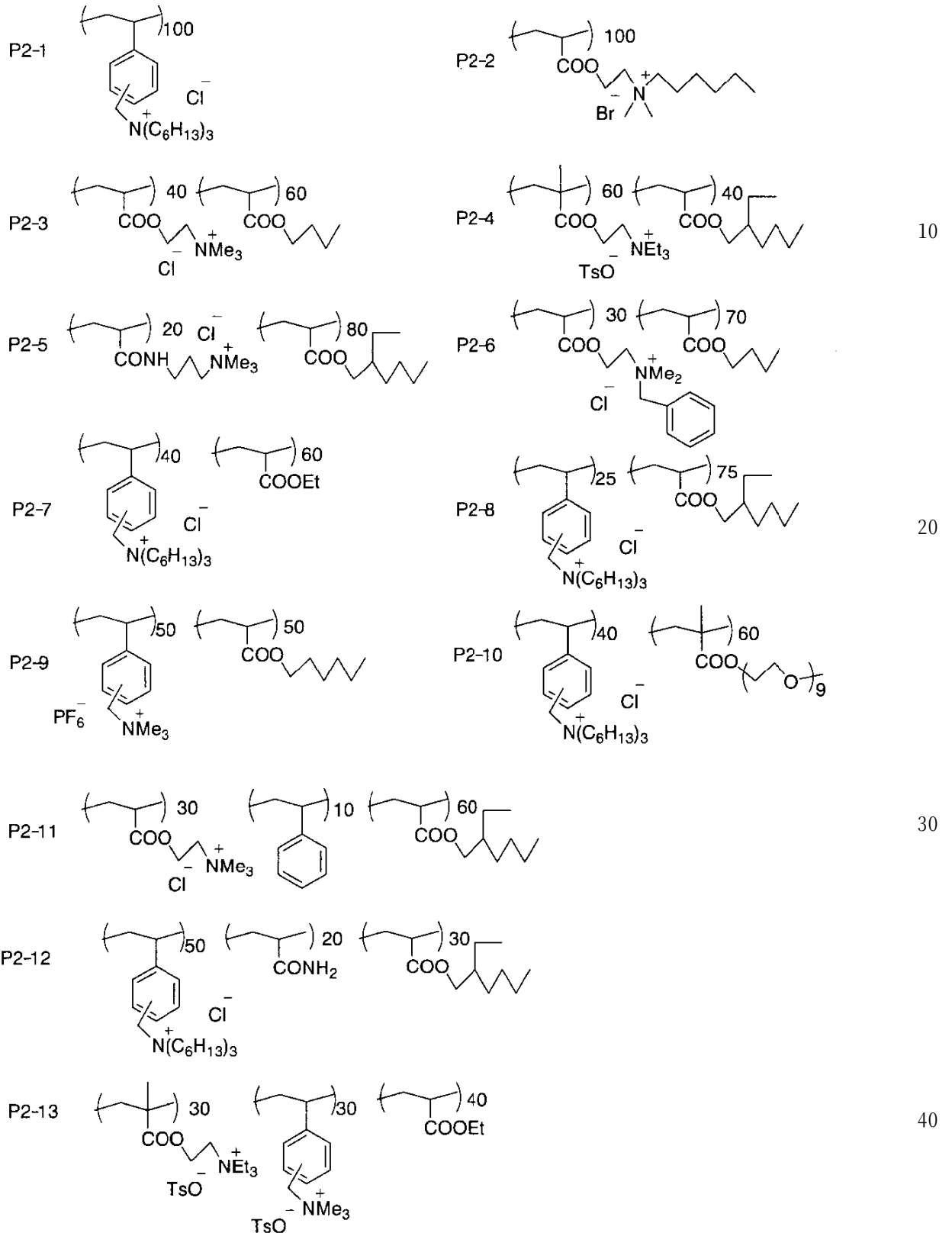
一般式（1）又は（2）で表される単位を有する重合体の場合、一般式（1）又は（2）で表される単位は、重合体中10～100モル％含有することが好ましく、20～100モル％含有する場合がより好ましい。

【0073】

一般式（1）又は（2）で表される単位を有する重合体の好ましい具体例として、次の重合体を挙げることができる。

【0074】

【化 6】



【 0 0 7 5 】

本発明にかかるオニウム基を有する重合体であって、一般式（１）又は（２）で表される単位を有する重合体以外の重合体としては、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジハライド化合物（例えば、キシリレンジクロリド、キシリレンジブロミド、１，６-ジブロモヘキサン）とジアミン（Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'-テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ'，Ｎ'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ'-ジメチル

ピペラジン、ジアザビスクロオクタン)の付加重合物等を挙げることができる。

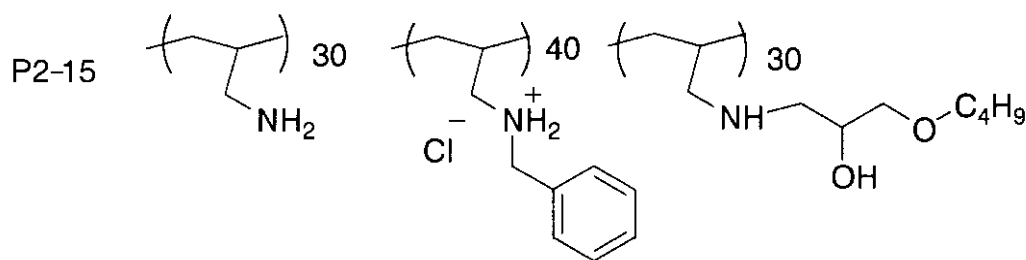
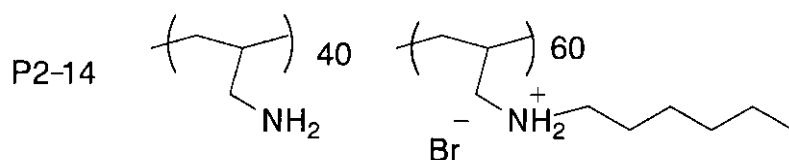
さらにアミノ基を有する重合体(たとえばポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリ(N-メチルジアリルアミン)、ポリ(N-エチルジアリルアミン)、ジイソシアネート(例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート)と3級アミノ基を有するジオール(例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N'-3-ヒドロキシプロピルピペラジン)との重付加体等をメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド、エチルアイオダイド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチルを付加させて得ることもできる。

10

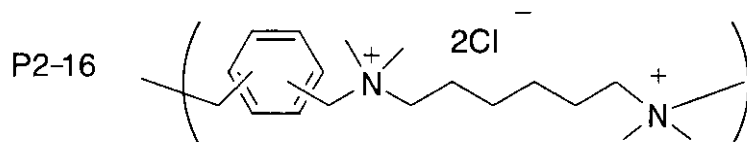
これらのうち好ましい重合体としては、下記の具体例が挙げられる。

【0076】

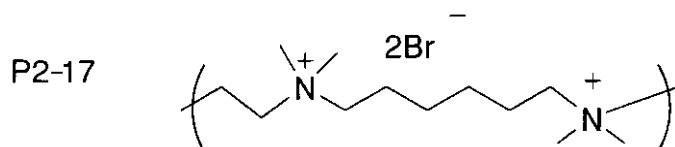
【化7】



20



30



【0077】

一般式(1)又は(2)で表される単位を有する重合体は、以下のアンモニウム基を有する単量体の単独重合体や、該単量体を含む共重合体として得ることができる。

【0078】

上記アンモニウム基を有する単量体としては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベ

40

50

ンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、アリルアミン塩酸塩等を挙げることができる。

【0079】

これらの単量体と共重合可能な単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸C1-18アルキルエステルなど]、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、(メタ)アクリル酸アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなど]、(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミドなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど]、アリルエステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有単量体[塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアン化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレン、プロピレンなど]などが挙げられる。

これらの共重合体可能な単量体の中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド類、芳香族ビニル類が好ましく、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、

(メタ) アクリル酸 n -ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 t -ブチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、スチレンが特に好ましい。

【0080】

これらの重合体は該モノマーをラジカル(共)重合により合成できる。ラジカル重合としては、バルク重合、溶液重合、乳化重合等、公知の方法を使用できる。また、必要に応じて当業者には周知の重合開始触媒を用いることができる。

【0081】

(アミノ基を有する重合体)

アミノ基を有する重合体は、アミノ基を有する単量体のみのホモポリマーであっても、アミノ基を有する単量体と他の単量体との共重合体であってもよい。アミノ基を有する重合体中、アミノ基を有する単量体は、10モル%以上100モル%以下であることが好ましく、20モル%以上100モル%以下であることがより好ましい。

アミノ基を有する単量体としては、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-ビニルベンジル-N, N-ジメチルアミン、N-ビニルベンジル-N, N-ジエチルアミン、N-ビニルベンジル-N-エチル-N-メチルアミン、N-ビニルベンジル-N, N-ジヘキシルアミン、N-ビニルベンジル-N-オクタデシル-N-メチルアミン、N-ビニルベンジル-N'-メチル-ピペラジン、N-ビニルベンジル-N'- (2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、N-ベンジル-N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジベンジルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、がより好ましく、更には、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドが特に好ましい。

【0082】

これらの単量体と共重合可能な単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの、アルキル部分の炭素数が1~18である(メタ)アクリル酸アルキルエステルなど]、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、(メタ)アクリル酸アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、(メタ)アクリル酸アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチルなど]、(メタ)アクリルアミド類[例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミドなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなど]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど]、アリルエステル類[酢酸アリル

10

20

30

40

50

など]、ハロゲン含有単量体[塩化ビニリデン、塩化ビニルなど]、シアン化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレン、プロピレンなど]などが挙げられる。

これらの共重合可能な単量体の中でも、炭素数が1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジル、スチレンが好ましく、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルが特に好ましい。

【0083】

更に、その他の、アミノ基を有する重合体としては、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリ(N-メチルジアリルアミン)、ポリ(N-エチルジアリルアミン)及びこれらの変性体(ポリアリルアミンのベンジルクロリド付加体、フェニルグリシジルエーテル付加体、アクリロニトリル付加体)、ジイソシアネート(例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート)と3級アミノ基を有するジオール(例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N'-3-ヒドロキシプロピルピペラジン)との重付加体等が挙げられる。

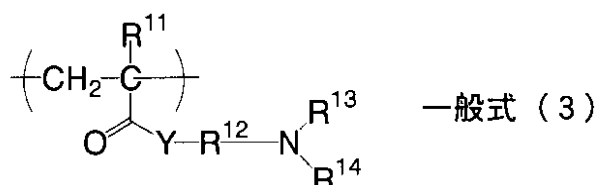
これらの中でも、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、及びこれらの変性体がより好ましく、更には、ポリアリルアミンの変性体が特に好ましい。

【0084】

本発明において、アミノ基を有する重合体としては下記一般式(3)で表される単位を有する重合体であることが特に好ましい。

【0085】

【化8】



【0086】

一般式(3)中、R¹¹は水素又はメチル基を表し、YはO又はNR¹⁵を表し、R¹⁵は水素又はアルキル基を表し、R¹²は2価の連結基を表し、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

尚、上記R¹¹としては水素がより好ましく、YとしてはO又はNHがより好ましく、更にはOが好ましく、R¹³及びR¹⁴としてはアルキル基又はアラルキル基がより好ましく、更にはアルキル基が好ましい。

【0087】

上記R¹²で表される2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

上記2価の連結基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、フェニレン基、2-ヒドロキシプロピレン基等が挙げられ、これらの中でも、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基が特に好ましい。

【0088】

上記R¹³、R¹⁴及びR¹⁵で表されるアルキル基としては、炭素数18以下のアルキル基が好ましく、炭素数12以下のアルキル基がより好ましく、炭素数8以下のアルキル基が特に好ましい。上記アルキル基は、直鎖状であっても環状であってもよく、また置換基を有していてもよく、該置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリーロキシ基(例えば、フェノキシ基等)、ア

10

20

30

40

50

ミノ基、カルバモイル基、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記（置換）アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基、ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、メトキシエチル基、クロロエチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、がより好ましく、更に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基が特に好ましい。

10

【0089】

上記 R^{13} 及び R^{14} で表されるアリール基としては、炭素数18以下のアリール基が好ましく、炭素数16以下のアリール基がより好ましく、炭素数12以下のアリール基が特に好ましい。また、上記アリール基は置換基を有していてもよい。

上記（置換）アリール基の具体例としては、フェニル基、アルキルフェニル基（例えば、メチルフェニル基、エチルフェニル基、*n*-プロピルフェニル基、*n*-ブチルフェニル基、クメニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基等）、ナフチル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ブromoフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、アセトキシフェニル基、シアノフェニル基等が挙げられ、これらの中でもフェニル基、ナフチル基が特に好ましい。

20

【0090】

上記 R^{13} 及び R^{14} で表されるアラルキル基としては、炭素数18以下のアラルキル基が好ましく、炭素数16以下のアラルキル基がより好ましく、炭素数12以下のアラルキル基が特に好ましい。上記アラルキル基のアルキル部分としては、上記のようなアルキル基を挙げることができ、また、上記アラルキル基のアリール部分としては、上記のようなアリール基を挙げることができる。また、上記アラルキル基は置換基を有していてもよい。

上記（置換）アラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェニルエチル基、ビニルベンジル基、ヒドロキシフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、トリチル基、スチリル基等が挙げられ、これらの中でも、ベンジル基が特に好ましい。

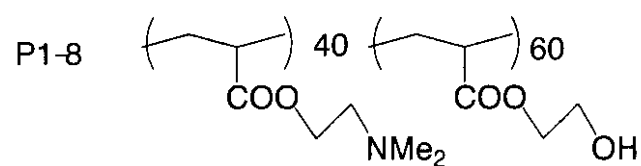
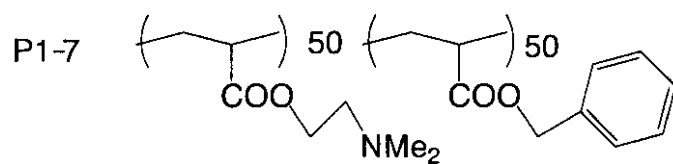
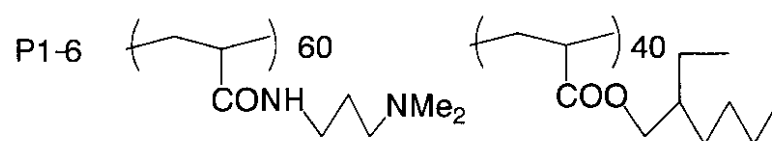
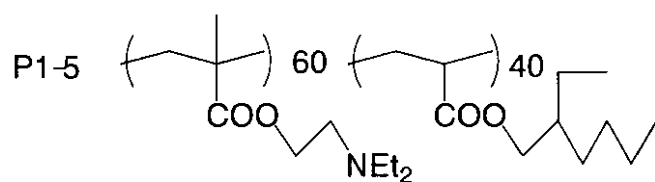
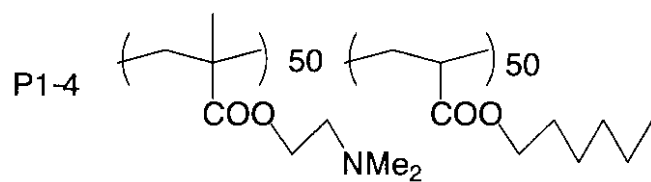
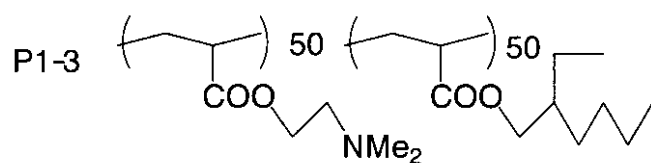
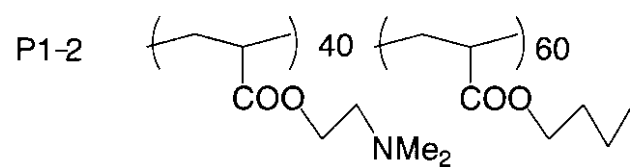
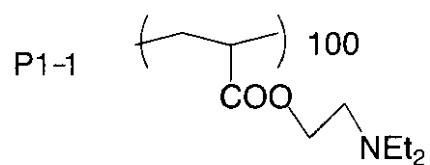
【0091】

一般式（3）で表される単位を有する重合体の好ましい具体例としては、次に記す重合体が挙げられる。

30

【0092】

【化 9】



【0093】

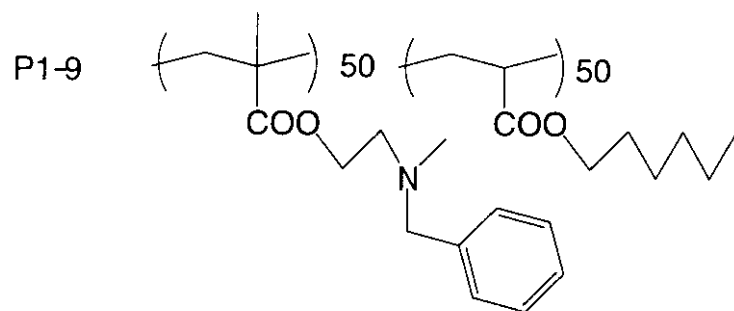
10

20

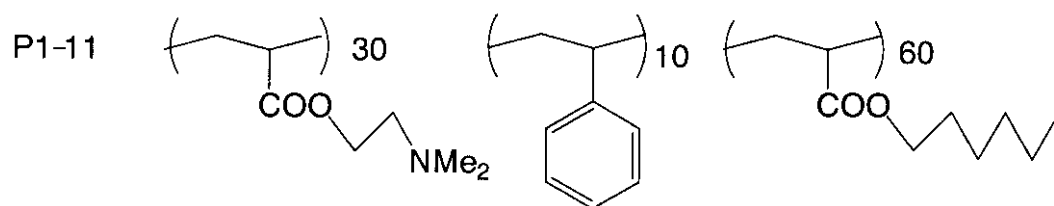
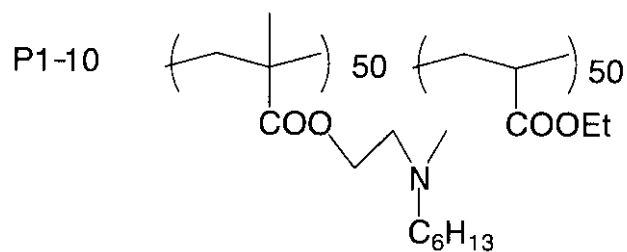
30

40

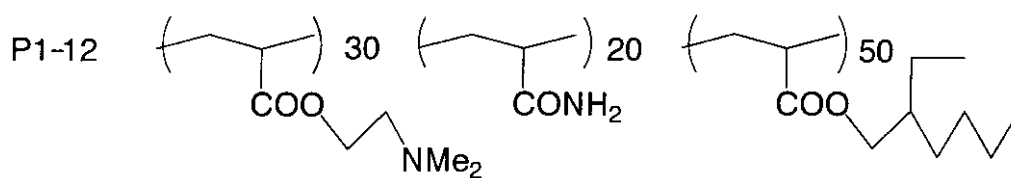
【化 1 0】



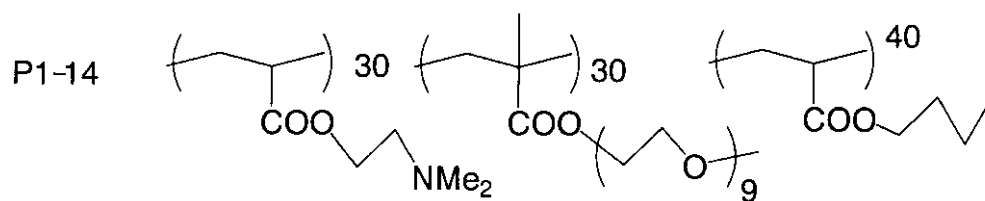
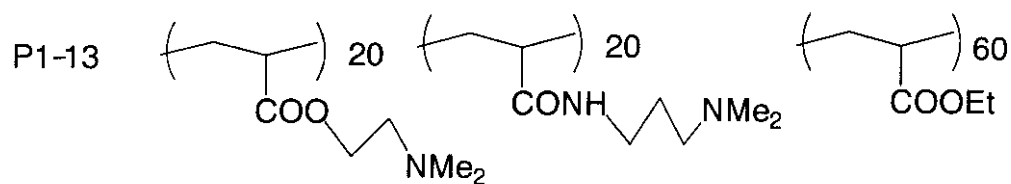
10



20



30



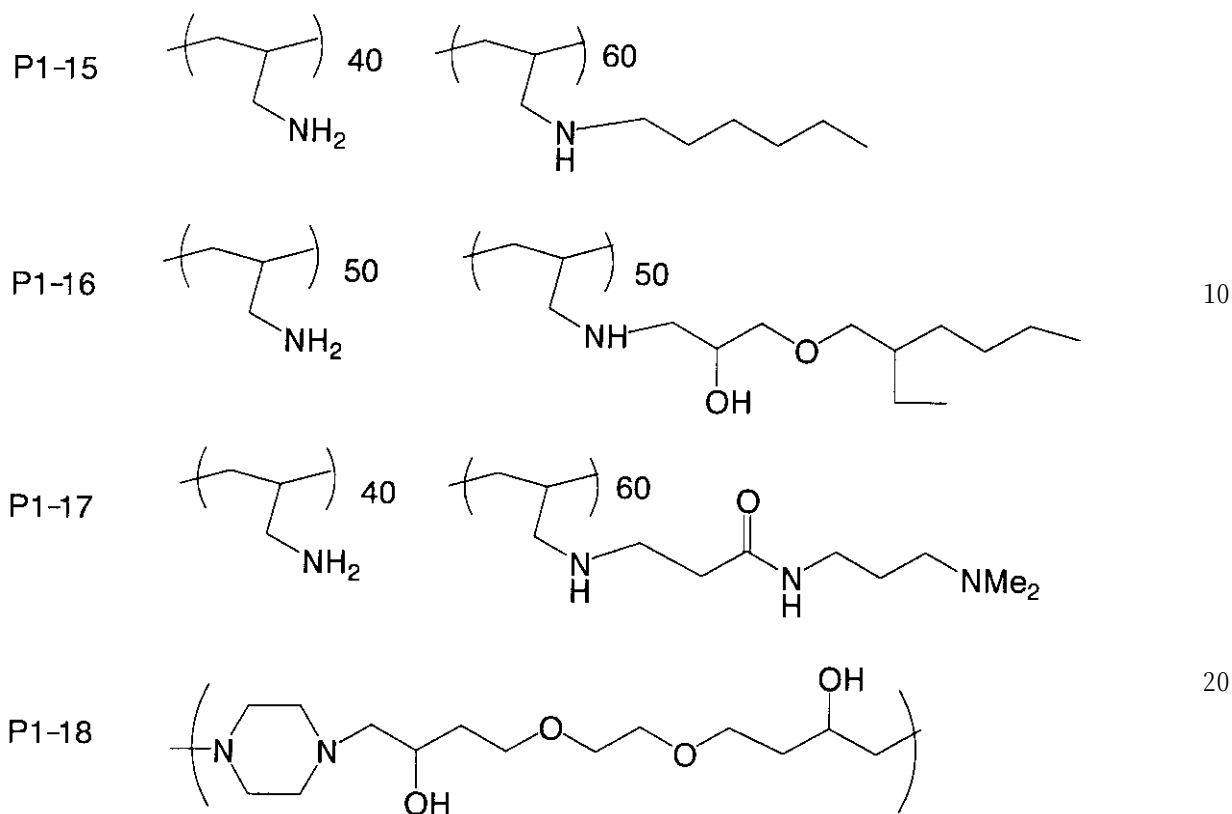
40

【0094】

本発明に係るアミノ基を有する重合体であって、一般式（3）で表される単位を有する重合体以外の好ましい重合体としては、次に記す重合体が挙げられる。

【0095】

【化 1 1】



【0096】

一般式(3)で表される単位を有する重合体は、ラジカル(共)重合を用いて合成することができ、該ラジカル(共)重合としては、例えば、バルク重合、溶液重合、乳化重合等の公知の方法を用いることができる。尚、この方法に限定されず、その他公知の方法を採用することもできる。

【0097】

[着色剤]

本発明においては、第1の液体及び第2の液体を含む複数種の液体のうち、いずれの液体にも着色剤を含有しない無色インクであってもよいし、少なくともいずれか1つの液体に着色剤を含有してもよい。

油溶性重合体を含む第1の液体においては、着色剤の含有率は、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが更に好ましく、特に好ましくは、前述の通り、第1の液体には実質的に着色剤を含有しない場合である。尚、「実質的に含有せず」とは、これは無色透明の染料・顔料の含有や、視認できない程度のごく微量の含有をも除外するものではない。

一方、第2の液体においては、着色剤を含有しなくても良いが、着色剤を含有することが好ましい。第2の液体に着色剤を含有させ、第1の液体に油溶性重合体を含有させると、着色剤と油溶性重合体が別々の液体に含有されることになり、特に本発明の効果の一つである色分かれ防止の効果を発揮するため好ましい。

また、上記着色剤は、第1の液体及び第2の液体以外の他の液体に含有することもできる。但し、既述のように、他の液体であっても着色剤を含む液体には油溶性重合体を含有しないことが好ましい。

【0098】

本発明に用いられる着色剤には特に制限はなく、インクの使用目的に適合する色相、色濃度を達成できるものであれば、公知の水溶性染料、油溶性染料及び顔料から適宜選択して用いることができる。なかでも、前述の通り、第1の液体及び第2の液体を含む本発明

のインクジェット記録用インクセットを構成する液体自身が、非水溶性の液体であることが好適であり、溶剤を用いた場合であっても水性溶媒を含有しないことがインク打滴安定性及び速乾性の観点から好ましく、そのような観点からは、非水溶性の液体に均一に分散、溶解しやすい油溶性染料や顔料を用いることが好ましく、本発明の効果である画質を特に良好にできること、また耐候性が良好であるという観点から顔料を用いることがより好ましい。

【0099】

(油溶性染料)

本発明に使用可能な油溶性染料には特に制限はなく、任意のものを使用することができる。以下、本発明に使用しうる油溶性染料を色相別に例示する。

10

イエロー染料としては、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；カップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；ベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；ナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などが挙げられ、その他の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0100】

マゼンタ染料としては、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；カップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；アリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料、ナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、ジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

20

【0101】

シアン染料としては、例えば、インドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

30

【0102】

前記の各染料は、発色原子団（クロモフォア）の一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0103】

着色剤として油溶性染料を用いる場合の染料の含有量は、第2の液体中において、固形分換算で0.05～20質量%の範囲であることが好ましく、0.1～15質量%が更に好ましく、0.2～6質量%が特に好ましい。また、第1の液体及び第2の液体以外の他の液体に含有する場合の含有量としては、該液体中における固形分換算で0～1質量%の範囲が好ましい。

40

【0104】

(顔料)

着色剤として顔料を用いる態様もまた、複数種の液体の混合時に凝集が生じやすいという観点から好ましい。

本発明において使用される顔料としては、有機顔料、無機顔料のいずれも使用できるが

50

、黒色顔料としては、カーボンブラック顔料等が好ましく挙げられる。また、一般には黒色、及び、シアン、マゼンタ、イエローの3原色の顔料が用いられるが、その他の色相、例えば、赤、緑、青、茶、白等の色相を有する顔料や、金、銀色等の金属光沢顔料、無色または淡色の体質顔料なども目的に応じて用いることができる。

また、シリカ、アルミナ、樹脂などの粒子を芯材とし、表面に染料又は顔料を固着させた粒子、染料の不溶レーキ化物、着色エマルジョン、着色ラテックス等も顔料として使用することができる。

さらに、樹脂被覆された顔料を使用することもできる。これは、マイクロカプセル顔料と呼ばれ、大日本インキ化学工業社製、東洋インキ社製などから市販品としても入手可能である。

10

【0105】

本発明における液体中に含まれる顔料粒子の体積平均粒子径は、光学濃度と保存安定性とのバランスといった観点からは、30～250nmの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは50～200nmである。ここで、顔料粒子の体積平均粒子径は、例えば、LB-500（HORIBA（株）製）などの測定装置により測定することができる。

【0106】

着色剤として顔料を用いる場合の含有量は、光学濃度と噴射安定性の観点から、第2の液体中において、固形分換算で0.1質量%～20質量%の範囲であることが好ましく、1質量%～10質量%の範囲であることがより好ましい。また、第1の液体及び第2の液体以外の他の液体に含有する場合の含有量としては、該液体中における固形分換算で0～1質量%の範囲が好ましい。

20

着色剤は1種のみならず、2種以上を混合して使用してもよい。また、液体毎に異なった着色剤を用いても、同じであってもよい。

【0107】

[重合性化合物]

本発明においては、第1の液体及び第2の液体を含む複数種の液体の内、少なくとも1つの液体に重合性化合物を含有する。好適には、第2の液体に重合性化合物を含有させる場合であるが、第1の液体及び第2の液体ともに重合性化合物を含有させる場合も、両液間の馴染みが良好となるため、好ましい態様である。第2の液体に着色剤を含有することは好適な態様の一つであるが、両液間の馴染みが良好となることで、第2の液体に含有される着色剤が有効に捕捉されているものと推測する。

30

上記重合性化合物は、後述する重合開始剤などから発生するラジカルなどの開始種により、重合反応を生起し、硬化する機能を有する。このような重合性化合物をいずれかの液体に含有させることで、光または熱等のエネルギーにより重合固化し、形成された画像を定着することができる。

【0108】

重合性化合物としては、ラジカル重合反応、カチオン重合反応、二量化反応など公知の重合性化合物を適用することができる。少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物、エポキシ系化合物、オキセタン系化合物、オキシラン系化合物、マレイミド基を側鎖に有する高分子化合物、芳香核に隣接した光二量化可能な不飽和二重結合を有するシンナミル基、シンナミリデン基やカルコン基等を側鎖に有する高分子化合物などが挙げられ、少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物がより好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、より好ましくは2個以上有する化合物（単官能又は多官能化合物）から選択されるものであることが特に好ましい。具体的には、本発明に係る産業分野において広く知られるものの中から適宜選択することができ、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物、並びにそれらの共重合体などの化学的形態を持つものが含まれる。

40

【0109】

重合性化合物は、分子内に、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、ビニル基

50

、内部二重結合性基（マレイン酸など）などの重合性基を有することが好ましく、なかでも、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する化合物が低エネルギーで硬化反応を生起させることができるので好ましい。

【0110】

本発明に用いる多官能の重合性化合物としては、ビニル基含芳香族化合物、2価以上のアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルである（メタ）アクリレート、2価以上のアミンと（メタ）アクリル酸とのアミドである（メタ）アクリルアミド、多塩基酸と2価アルコールの結合で得られるエステルまたはポリカプロラクトンに（メタ）アクリル酸を導入したポリエステル（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイドと多価アルコールの結合で得られるエーテルに（メタ）アクリル酸を導入したポリエーテル（メタ）アクリレート、エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を導入するか、あるいは2価以上のアルコールとエポキシ含有モノマーを反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン結合をもったウレタンアクリレート、アミノ樹脂アクリレート、アクリル樹脂アクリレート、アルキッド樹脂アクリレート、スピラン樹脂アクリレート、シリコーン樹脂アクリレート、不飽和ポリエステルと前記光重合性モノマーの反応生成物およびワックス類と前記重合性モノマーの反応生成物などが挙げられ、（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリル樹脂アクリレート、シリコーン樹脂アクリレート、不飽和ポリエステルと前記光重合性モノマーの反応生成物が好ましく、アクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートが特に好ましい。

なお、本明細書では、アクリル酸、メタアクリル酸のいずれか、又は、双方を指すとき、「（メタ）アクリル酸」と表記することがある。

【0111】

多官能重合性化合物の具体例としては、例えば、ジビニルベンゼン、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトリルジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトリルヘキサアクリレート、1,6-アクリロイルアミノヘキサン、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、2塩基酸と2価アルコールからなる分子量500～30000のポリエステルの分子鎖末端に（メタ）アクリロイル基をもつポリエステルアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノール（AあるいはS、F）骨格を含有する分子量450～30000のエポキシアクリレート、フェノールノボラック樹脂の骨格を含有する分子量600～30000のエポキシアクリレート、分子量350～30000の多価イソシアネートと水酸基を有する（メタ）アクリル酸モノマーとの反応物、また分子内にウレタン結合を有するウレタン変性物などが挙げられる。

【0112】

また、本発明に用いる単官能の重合性モノマーとしては、（メタ）アクリレート、スチレン、アクリルアミド、ビニル基含有モノマー（ビニルエステル類、ビニルエーテル類、N-ビニルアミドなど）、（メタ）アクリル酸などが挙げられ、（メタ）アクリレート、アクリルアミド、ビニルエステル類、ビニルエーテル類が好ましく、（メタ）アクリレート、アクリルアミドが特に好ましい。これらの重合性モノマーは、置換基を有していてもよく、導入可能な置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アミド基、カルボン酸基などが挙げられる。

【0113】

単官能重合性モノマーとしては、具体的には、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジシクロペンチニルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、アリルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、アクリロイ

ルモルホリン、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、2-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチルアクリレート、エステルにポリブチルアクリレート部位を含有するアクリレート、エステルにポリジメチルシロキサン部位を含有するアクリレートなどが挙げられる。

【0114】

重合性化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。複数種の液体に重合性化合物を含有させる場合には、それぞれの液体において異なる種類の重合性化合物を用いてもよいし、同種の重合性化合物を用いてもよいが、複数種の液体の馴染みが良好となることから、同種の重合性化合物を用いることが好適である。

【0115】

複数種の液体の内、いずれか1つ若しくはそれ以上に含有させる重合性化合物の含有量としては、1種の液体中においては、固形分換算で50～99.6質量%の範囲が好ましく、70～99.0質量%の範囲がより好ましく、80～99.0質量%の範囲がさらに好ましい。また、全液体中における含有量としては、固形分換算で20～98質量%の範囲が好ましく、40～95質量%の範囲がより好ましく、50～90質量%の範囲がさらに好ましい。

【0116】

また、第1の液体及び第2の液体ともに重合性化合物を含有させる場合、第2の液体に含有させる重合性化合物の含有量を100重量部とした場合、第1の液体に含有させる重合性化合物の含有量は、1～1,000重量部であることが好ましく、5～100重量部であることがより好ましく、10～50重量部であることが更に好ましい。

【0117】

[重合開始剤]

本発明においては、前述したように、用いる複数種の液体（第1の液体及び第2の液体を含む）の内、少なくともいずれかに、重合性化合物を硬化させる重合開始剤を含有することが好ましい。また、該重合開始剤は、液体の保存安定性の観点から、重合性化合物を含まない液体中に含有させることが好ましく、記録媒体上において両者が活性エネルギーを付与されることで重合・硬化反応が生起する。

【0118】

また、第1の液体と第2の液体の両液に前記重合性化合物を含有する場合、上述のように、液体の保存安定性の観点から、重合開始剤は重合性化合物を含まない第3の液体に含有させることも好ましい。第3の液体における重合開始剤の含有率は、経時安定性の観点から、該液体中、0.5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましく、3～10質量%が更に好ましい。一方、第1の液体と第2の液体の二液のみからなるインクジェット記録用インクセットの場合には、両液に重合性化合物が含有されているが、経時安定性の観点からは、着色剤の添加されている第2の液体に、重合開始剤を含有させることが好ましい。着色剤がフィルターとして働き、経時中の硬化を抑制すると考えられる。

【0119】

本発明で用いられる重合開始剤は、光、熱、或いはその両方のエネルギーによりラジカルなどの開始種を発生し、前記重合性化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。本発明における重合開始剤としては、公知の熱重合開始剤や結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを選択して使用することができる。

そのようなラジカル発生剤としては、有機ハロゲン化合物、カルボニル化合物、有機過酸化化合物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリールイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物等が挙げられる。

【0120】

本発明における重合開始剤の好ましい例として以下に示す光重合開始剤が挙げられる。例えば、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンジル誘導体、ベンゾイン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、ベンジルジアルキルケタール誘導体、チオキサントン

10

20

30

40

50

誘導体、アシルフォスフィンオキサイド誘導体、金属錯体、p-ジアルキルアミノ安息香酸、アゾ化合物、パーオキシド化合物等の光重合開始剤が挙げられ、アセトフェノン誘導体、ベンジル誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、ベンジルジアルキルケタール誘導体、チオキサントン誘導体、アシルフォスフィンオキサイド誘導体が好ましく、アセトフェノン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、ベンジルジアルキルケタール誘導体、アシルフォスフィンオキサイド誘導体が特に好ましい。

【0121】

このような光重合開始剤の具体的化合物としての例を挙げれば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,2-ジメチルプロピオイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2-メチル-2-エチルヘキサノイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,6-ジメトキシベンゾイルジ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、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、2,3,6-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、ビス(2,3,6-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-トリメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリクロロベンゾイルジ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ナフチルフォスフォネート、ビス(η^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-(1H-ピロール-1-イル)-フィニル)チタニウム、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸、アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ベンゾインパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が挙げられる。

【0122】

また、他の好ましい光重合開始剤の例として、加藤清視著「紫外線硬化システム」(株式会社総合技術センター発行:平成元年)の第65~148頁に記載されている光重合開始剤を挙げることができる。

なお、重合開始剤としては、感度に優れるものが好ましいが、例えば、80℃以下の温度で熱分解を起こすものを用いることは、保存安定性の観点から好ましくなく、80℃までの温度では熱分解を起こさない重合開始剤を選択することが好ましい。

重合開始剤は、1種あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、感度向上の目的で公知の増感剤と併用することもできる。

【0123】

[インクセット]

本発明においては、第1の液体に油溶性重合体(a)を溶解させ、複数種の液体の少なくとも1つに重合性化合物(c)を含有すれば特に制限はないが、好ましくは、着色剤(b)を実質的に含有せず、且つ油溶性重合体(a)を含有してなる第1の液体と、油溶性重合体(a)を実質的に含有せず、且つ着色剤(b)を含有してなる第2の液体と、を少なくとも含む複数種の液体を用い、該複数種の液体の少なくとも1つに重合性化合物(c)を含有することが好ましい。

【0124】

ここで、第1の液体と第2の液体とからなる、2液式を例に挙げて説明すれば、

(1) 第1の液体に油溶性重合体(a)と重合性化合物(c)とが、第2の液体に着色

剤（b）が含まれる組み合わせ、

（2）第1の液体に油溶性重合体（a）が、第2の液体に着色剤（b）と重合性化合物（c）とが含まれる組み合わせ、

（3）第1の液体に油溶性重合体（a）と重合性化合物（c）とが、第2の液体に着色剤（b）と重合性化合物（c）とが含まれる組み合わせ、

が挙げられる。

【0125】

尚、（1）～（3）のそれぞれにおいて、第1の液体及び／又は第2の液体中に、更に重合開始剤を含有することが好ましいが、この場合には保存安定性の観点から、（1）又は（2）の態様において、重合性化合物（c）が含まれない液体を使用することも好ましい。

10

また、3液式など、3液以上の液体を用いる場合においては、第1の液体及び／又は第2の液体に重合開始剤を含有してもよく、また第1の液体及び／又は第2の液体に重合開始剤を含有せずその他の液体に含有してもよい。或いは第1の液体及び／又は第2の液体に重合開始剤を含有し且つその他の液体に含有してもよい。

【0126】

[その他の成分]

本発明における複数種の液体には、上記した成分の他、目的に応じて下記のような添加剤を併用することができる。

【0127】

20

（溶媒）

本発明においては、複数種の液体のいずれか1つ、又はそれ以上の液体中に、インクの極性や、粘度、表面張力、着色材料の溶解性・分散性の向上、導電性の調整および印字性能の調整などのため、溶媒を用いることができる。前記溶媒としては、非水溶性の液体であることが好ましく、実質的に水性溶媒を含有しないことがインク打滴安定性及び速乾性の観点から好ましい。

また、第1の液体等の油溶性重合体を含有する液体の少なくとも1つに、下記高沸点有機溶媒を用いることが好ましい。なお、高沸点有機溶媒は、油溶性重合体を含有しない液体にも用いることはできる。

溶媒として、100℃以下の有機溶媒である低沸点有機溶媒も挙げられるが、硬化性に影響を与える懸念があり、また、低沸点有機溶媒は環境汚染を考慮すると使用しないことが望ましい。使用する場合には、安全性の高いものを用いることが好ましく、安全性が高い溶媒とは、管理濃度（作業環境評価基準で示される指標）が高い溶媒であり、100ppm以上のものが好ましく、200ppm以上が更に好ましい。具体的には、例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、炭化水素などが挙げられ、具体的には、メタノール、2-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

30

【0128】

溶媒は一種類でも複数組み合わせ使用してもよいが、水及び／又は上記低沸点有機溶媒を用いる場合、両者の使用量としては各液体中0～20質量%が好ましく、0～10質量%が更に好ましく、実質的に含まないのが特に好ましい。液体中に水を含有すると、経時による不均一化、染料の析出等に起因する液体の濁りが生じるという経時安定性の点、及び、非吸水性の記録媒体を用いた場合の乾燥性の観点から好ましくない。尚、ここで実質的に含まないとは、不可避不純物の存在を容認することを意味する。

40

【0129】

—高沸点有機溶媒—

本発明においては、複数種の液体のいずれか1つ、又はそれ以上の液体中に、高沸点有機溶媒を含有することができる。本発明における高沸点有機溶媒とは、（1）沸点が100℃以上である有機溶媒をいう。

（1）の条件である沸点は、150℃以上であることがより好ましく、170℃以上で

50

あることが特に好ましい。更に、上記高沸点有機溶媒は、融点が80℃以下であることが好ましく、25℃以下であることがより好ましい。

上記高沸点有機溶媒を含有させることにより、滲み、打滴干渉の発生をより効果的に防止することができる。

(1)の沸点条件を満たさない高沸点有機溶媒では、沸点が低くなりすぎて画像形成中に蒸発し、本発明の打滴干渉回避の効果を阻害することがある。また、蒸発して大気中に放出されるということは、環境面からも好ましくない。

尚、滲み、打滴干渉の発生 of 更なる抑制という観点からは、上記高沸点有機溶媒は、油性重合体を含む液体に含有することが好ましく、また重合性化合物を含まない液体中に含有することがより好ましい。

10

【0130】

上記高沸点有機溶媒は、(2)25℃での粘度が100mPa・s以下又は60℃での粘度が30mPa・s以下であるものが好適である。この(2)の粘度条件のいずれをも満たさない高沸点有機溶媒では、粘度が高くなり、記録媒体上への液体の付与に好ましくない場合がある。

尚、(2)の条件の内、25℃での粘度は、更に70mPa・s以下であることが好ましく、40mPa・s以下であることがより好ましく、20mPa・s以下であることが特に好ましい。60℃での粘度は、更に20mPa・s以下であることが好ましく、10mPa・s以下であることが特に好ましい。また、上記高沸点有機溶媒は、水の溶解度(25℃)が4g以下であることが好ましい。水の溶解度は、更に3g以下であることが好ましく、2g以下であることがより好ましく、1g以下であることが特に好ましい。

20

【0131】

ここで、本発明における「粘度」は、東機産業(株)社製のRE80型粘度計を用いて求めた粘度をさす。RE80型粘度計は、E型に相当する円錐ロータ／平板方式粘度計であり、ロータコードNo.1番のロータを用い、10rpmの回転数にて測定を行ったものである。但し、60mPa・sより高粘なものについては、必要により回転数を5rpm、2.5rpm、1rpm、0.5rpm等に変化させて測定を行ったものである。

【0132】

また、本発明において「水の溶解度」とは、25℃における高沸点有機溶媒中の水の飽和濃度であり、25℃での高沸点有機溶媒100gに溶解できる水の質量(g)を意味する。

30

【0133】

高沸点有機溶媒の液体中における添加量としては、該液体の全質量に対して、50%質量以上100%質量%以下の範囲が好ましく、70%質量%以上100%質量%以下がより好ましく、90%質量%以上100%質量%以下が特に好ましい。

本発明のインクセットにおいては、上記高沸点有機溶媒の使用量としては、使用する着色剤に対し、塗設量換算で5～2000%質量%が好ましく、10～1000%質量%がより好ましい。

【0134】

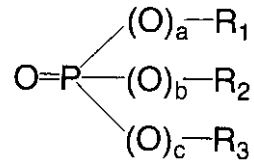
本発明において、前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が好ましい。

40

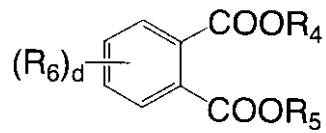
【0135】

【化 1 2】

式〔S-1〕



式〔S-2〕



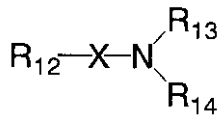
10

式〔S-3〕 (Ar-COO)_e-R₇式〔S-4〕 (R₈-COO)_f-R₉

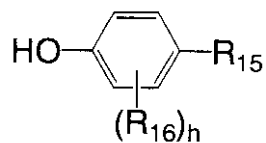
20

式〔S-5〕 R₁₀-(COO-R₁₁)_g

式〔S-6〕

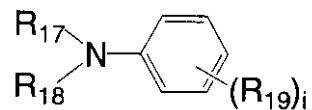


式〔S-7〕

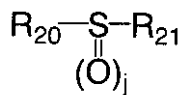


30

式〔S-8〕



式〔S-9〕



40

【0136】

前記式〔S-1〕においてR₁、R₂及びR₃は各々独立に、脂肪族基又はアリアル基を表す。また、a、b、cは、各々独立に0又は1を表す。

【0137】

式〔S-2〕においてR₄及びR₅は各々独立に、脂肪族基又はアリアル基を表し、R₆は、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I 以下同じ）、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基を表し、dは0～

50

3の整数を表す。dが複数のとき、複数の R_6 は同じでも異なってもよい。

【0138】

式〔S-3〕において A_r はアリール基を表し、eは1～6の整数を表し、 R_7 はe個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0139】

式〔S-4〕において R_8 は脂肪族基を表し、fは1～6の整数を表し、 R_9 はf個の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0140】

式〔S-5〕においてgは2～6の整数を表し、 R_{10} はg個の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表し、 R_{11} は脂肪族基又はアリール基を表す。

10

【0141】

式〔S-6〕において R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は各々独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X は $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_{12} と R_{13} 又は R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0142】

式〔S-7〕において R_{15} は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表し、 R_{16} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、hは0～3の整数を表す。hが複数のとき、複数の R_{16} は同じでも異なってもよい。

20

【0143】

式〔S-8〕において R_{17} 及び R_{18} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表し、 R_{19} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、iは0～5の整数を表す。iが複数のとき、複数の R_{19} は同じでも異なってもよい。

【0144】

式〔S-9〕において R_{20} 及び R_{21} は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。jは1又は2を表す。 R_{20} 及び R_{21} は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0145】

式〔S-1〕～〔S-9〕において $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、脂肪族基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等がある。

30

【0146】

式〔S-1〕～〔S-9〕において $R_1 \sim R_6$ 、 R_8 、 $R_{11} \sim R_{21}$ が環状脂肪族基、すなわちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等が挙げられる。

40

【0147】

式〔S-1〕～〔S-9〕において $R_1 \sim R_6$ 、 $R_{11} \sim R_{21}$ 、 A_r がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0148】

式〔S-3〕、〔S-4〕、〔S-5〕において R_7 、 R_9 又は R_{10} が炭化水素基であるとき、炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例として

50

ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。

【0149】

以下に、式〔S-1〕～〔S-9〕で表される高沸点有機溶媒の中でも、特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

式〔S-1〕において R_1 、 R_2 及び R_3 は、各々独立して、炭素原子数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば n -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、EH-オクチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、 n -ドデシル、 n -オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4- t -ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）、又は炭素原子数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、 p -ノニルフェニル、キシリル、クメニル、 p -メトキシフェニル、 p -メトキシカルボニルフェニル）が好ましい。これらの中でも、 R_1 、 R_2 及び R_3 は特に、 n -ヘキシル、 n -オクチル、EH-オクチル、2-エチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、 n -ドデシル、2-クロロエチル、2-ブトキシエチル、シクロヘキシル、フェニル、クレジル、 p -ノニルフェニル、クメニルが好ましい。

a 、 b 、 c は各々独立に0又は1であり、より好ましくは a 、 b 、 c すべて1である。

【0150】

式〔S-2〕において R_4 及び R_5 は、各々独立して、炭素原子数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記 R_1 について挙げた脂肪族基と同じ基、ヘプチル、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）、又は炭素原子数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_1 について挙げたアリール基、4- t -ブチルフェニル、4- t -オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ- t -ブチルフェニル、2, 4, -ジ- t -ペンチルフェニル）が好ましい。これらの中でも、 R_4 及び R_5 は更に、脂肪族基が好ましく、特に、 n -ブチル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、 n -ドデシル、2-ブトキシエチル、エトキシカルボニルメチルが好ましい。

R_6 はハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、炭素原子数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -ドデシル）、炭素原子数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、 n -ブトキシ、 n -オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、炭素原子数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、 p -トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4- t -ブチルフェノキシ）又は炭素原子数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、 n -ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又は炭素原子数6～25のアリールオキシカルボニル基が好ましい。これらの中でも、 R_6 は更に、アルコキシカルボニル基がより好ましく、特に、 n -ブトキシカルボニルが好ましい。

d は0又は1である。

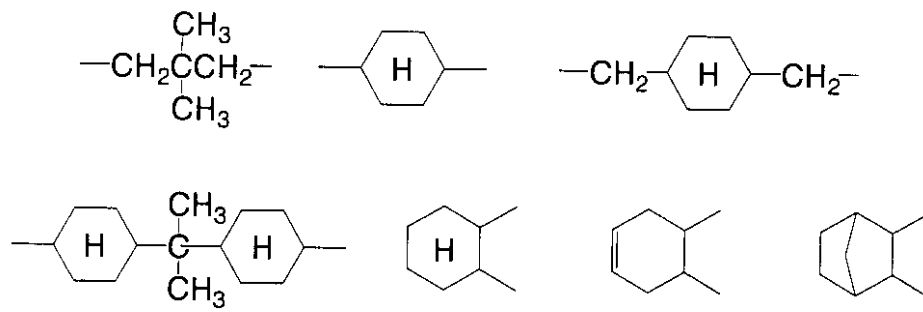
【0151】

式〔S-3〕において A_r は炭素原子数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、2, 4-ジクロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4- n -ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2-(2- n -ブトキシカルボニルフェニル)フェニル）が好ましく、これらの中でも、 A_r は特に、フェニル、2, 4-ジクロロフェニル、2-(2- n -ブトキシカルボニルフェニル)フェニルが好ましい。

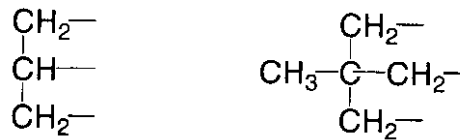
e は1～4（好ましくは1～3）の整数である。

R_7 は e 個の炭素原子数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記 R_4 について挙げた脂肪族基、 n -オクチル、前記 R_4 について挙げたアリール基、 $-(CH_2)_n-$ 〕

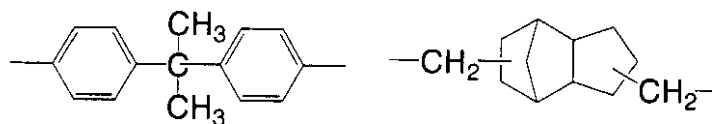
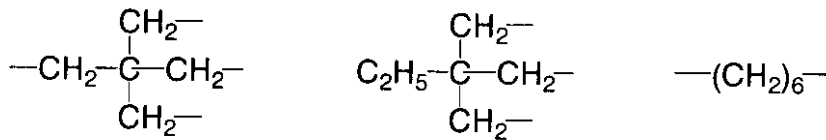
)₂—、
 【0152】
 【化13】



10



20



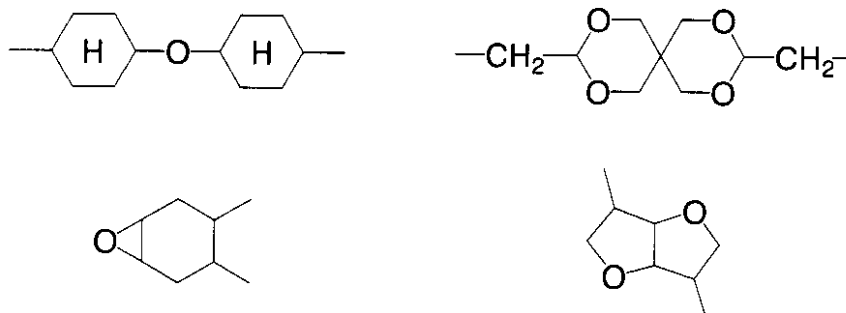
30

【0153】

〕又はe個の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

【0154】

【化14】



40

【0155】

〕が好ましい。これらの中でも、 R_7 は、更にアルキル基が好ましく、特に、 n -ブチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシルが好ましい。

50

【0156】

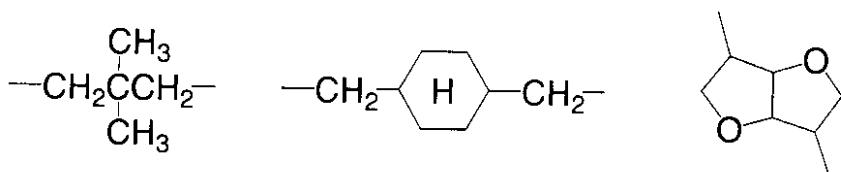
式〔S-4〕において R_8 は炭素原子数1～24（好ましくは1～17）の脂肪族基（例えばメチル、 n -プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、 n -ヘプチル、 n -ウンデシル、 n -トリデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）が好ましく、これらの中でも、 R_8 は特に、 n -ヘプチル、 n -トリデシル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、8,9-エポキシヘプタデシルが好ましい。

f は1～4（好ましくは1～3）の整数である。

R_9 は f 個の炭素原子数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又は f 個の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記 R_7 について挙げた基、1-メチル-2-メトキシエチル、2-ヘキシルデシル）が好ましく、これらの中でも、 R_9 は特に、2-エチルヘキシル、2-ヘキシルデシル、1-メチル-2-メトキシエチル、

【0157】

【化15】



20

【0158】

が好ましい。

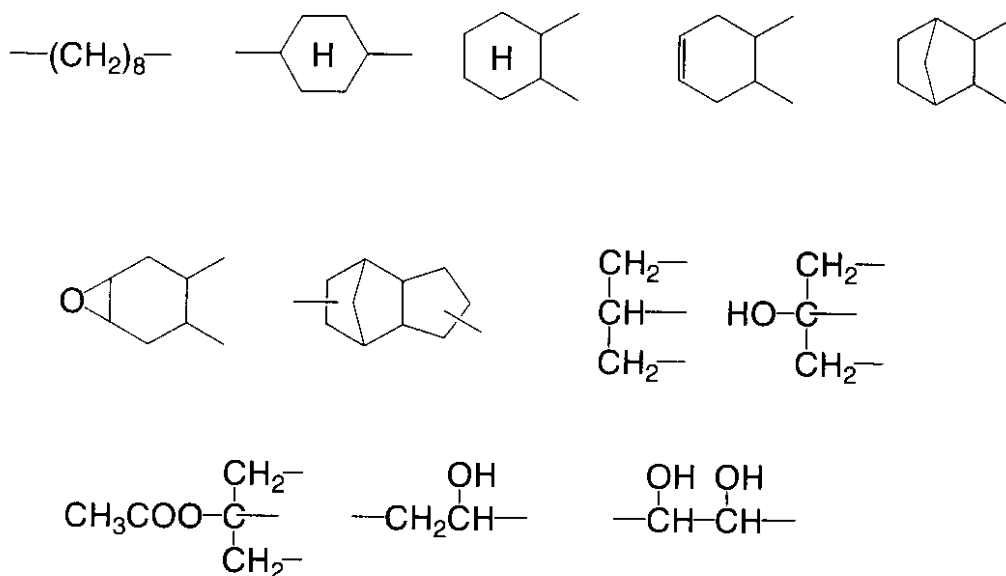
【0159】

式〔S-5〕において g は2～4（好ましくは2又は3）である。

R_{10} は g 個の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、

【0160】

【化16】



30

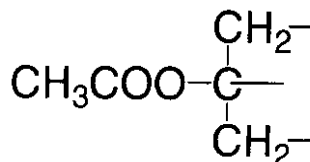
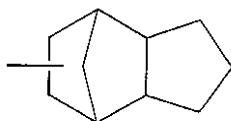
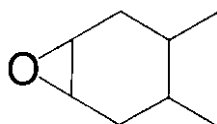
40

【0161】

〕が好ましく、これらの中でも、 R_{10} は特に、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、

【0162】

【化 17】



【0163】

が好ましい。

R_{11} は炭素原子数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族基、又は炭素原子数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 R_4 について挙げた脂肪族基、アリール基）が好ましく、これらの中でも、 R_{11} は、更にアルキル基が好ましく、特に、 n -ブチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシルが好ましい。

10

【0164】

式〔S-6〕において、 R_{12} は水素原子、炭素原子数1～24の脂肪族基（好ましくは3～20）〔例えば n -プロピル、1-エチルペンチル、 n -ウンデシル、 n -ペンタデシル、2,4-ジ- t -ペンチルフェノキシメチル、4- t -オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ- t -ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ- t -ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、8-N, N-ジエチルカルバモイルオクチル〕、又は炭素原子数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記 A_r について挙げたアリール基、3-メチルフェニル、2-(N, N-ジ- n -オクチルカルバモイル)フェニル）が好ましく、これらの中でも、 R_{12} は特に、 n -ウンデシル、8-N, N-ジエチルカルバモイルオクチル、3-メチルフェニル、2-(N, N-ジ- n -オクチルカルバモイル)フェニルが好ましい。

20

R_{13} 及び R_{14} は、水素原子、炭素原子数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -ドデシル、 n -テトラデシル、シクロペンチル、シクロプロピル）又は炭素原子数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、 p -トリル）が好ましく、これらの中でも、 R_{13} 及び R_{14} は特に、メチル、エチル、 n -ブチル、 n -オクチル、 n -テトラデシル、フェニルが好ましい。

30

R_{13} と R_{14} とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 R_{12} と R_{13} とが互いに結合し、Nとともにピロリドン環、ピペリジン環を形成してもよい。

Xは-CO-又は-SO₂-であり、好ましくはXは-CO-である。

【0165】

式〔S-7〕において R_{15} は炭素原子数1～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばメチル、イソプロピル、 t -ブチル、 t -ペンチル、 t -ヘキシル、 t -オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、 t -ペンタデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素原子数2～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えば n -ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、 n -ドデシルオキシカルボニル）、炭素原子数7～24（好ましくは7～18）のアリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、クレジルオキシカルボニル基）、炭素原子数1～24（好ましくは1～18）のアルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル、 n -ブチルスルホニル、 n -ドデシルスルホニル）、炭素原子数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えば p -トリルスルホニル、 p -ドデシルフェニルスルホニル、 p -ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル）、炭素原子数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、 p -トリル）又はシアノ基が好ましく、これらの中でも、 R_{15} は、更に炭素原子数1～24の脂肪族基、炭素原子数1～24のアルコキシカルボニル基がより好ましく、特に、炭素原子数1～24の脂肪族基が好ましい。

40

50

R_{16} はハロゲン原子（好ましくはC1）、炭素原子数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族基（より好ましくは、アルキル基（例えば前記 R_{15} について挙げたアルキル基）、炭素原子数3～18（更に好ましくは5～17）のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル））、炭素原子数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）、炭素原子数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）又は炭素原子数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-tert-ブチルフェノキシ、p-tert-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）が好ましく、これらの中でも、 R_{16} は、更に炭素原子数1～24の脂肪族基がより好ましく、特に炭素原子数1～12の脂肪族基が好ましい。

10

hは1～2の整数である。

【0166】

式〔S-8〕において R_{17} 及び R_{18} の好ましい例は、前記 R_{13} 及び R_{14} における水素原子以外の例と同じであり、これらの中でも、 R_{17} 及び R_{18} は、更に脂肪族基がより好ましく、特に、n-ブチル、n-オクチル、n-ドデシルが好ましい。但し、 R_{17} 及び R_{18} は互いに結合して環を形成することはない。

R_{19} の好ましい例は、前記 R_{16} と同じであり、これらの中でも R_{19} は、更にアルキル基及びアルコキシ基がより好ましく、特に、n-オクチル、メトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシが好ましい。

20

iは1～5の整数である。

【0167】

式〔S-9〕において R_{20} 及び R_{21} の好ましい例は、結合して環を形成しない場合には、前記 R_1 、 R_2 及び R_3 と同じであり、これらの中でも R_{20} 及び R_{21} は、特に、炭素原子数1～24の置換又は無置換の脂肪族基が好ましい。

R_{20} と R_{21} とが互いに結合し環を形成してもよく、形成される環としては、3～10員環が好ましく、5～7員環が特に好ましい。

jは1又は2を表し、好ましくは、jは1である。

【0168】

以下に本発明において用いられる高沸点有機溶媒の具体例（S-1～53）と、各高沸点有機溶媒の粘度（25℃及び60℃の環境下、前述の手段によって測定した値）及び沸点を示す。ここで、本明細書中に記載した高沸点有機溶媒の沸点は、減圧蒸留時の沸点から常圧に換算した値である。尚、以下の具体例中において、沸点の記載のないものに関しては、170℃で沸騰しないことを確認している。また、25℃における粘度の記載のないものは、25℃において固体であることを表す。

30

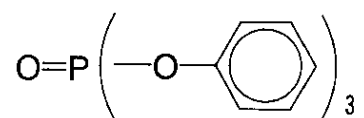
【0169】

【化 1 8】

式〔S-1〕で表される化合物

粘度 (mPa·s)
(25℃) (60℃) 沸点 (℃)

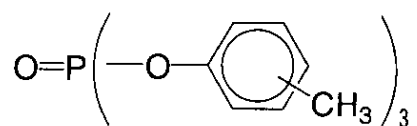
S-1



— 8.3 370

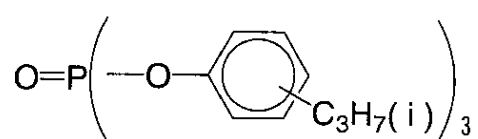
10

S-2



57.6 11.8 435

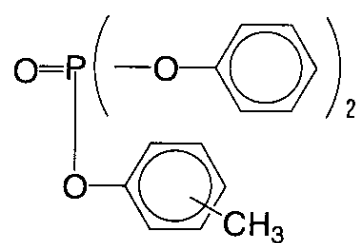
S-3



95 17.5 485

20

S-4



65 12.8 435

30

【0 1 7 0】

【化 1 9】

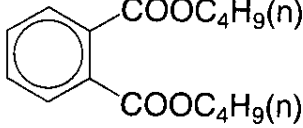
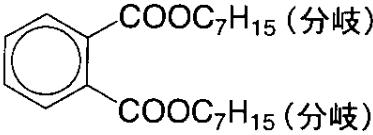
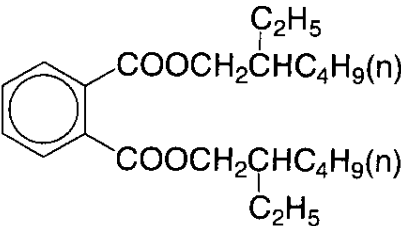
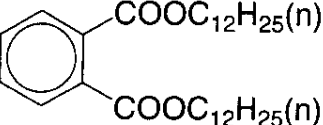
		粘度 (mPa·s)		沸点 (°C)
		(25°C)	(60°C)	
S-5	$\text{O}-\text{P}\left(\begin{array}{c} \text{---O---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---C}_9\text{H}_{19}(\text{n}) \\ \text{OC}_{10}\text{H}_{21} \end{array}\right)_2$	49	10.3	435
S-6	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{C}_4\text{H}_9(\text{n}))_3$	11.7	4.0	390
S-7	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_3)_3$	20.22	5.8	420
S-8	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25}(\text{n}))_3$	28.6	6.9	480
S-9	$\text{O}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_{13}(\text{n}))_3$	6.62	3.0	365
S-10	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$	20.8	5.5	360
S-11	$\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9(\text{n}))_3$	10.9	3.8	400

【0 1 7 1】

【化 2 0】

		粘度 (mPa·s)		沸点 (°C)	
		(25°C)	(60°C)		
S-12	$((\text{EH})\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$	41.1	9.0	—	
S-13	$(\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{P}(=\text{O})(\text{OC}_8\text{H}_{17}(\text{n}))_2$	13.7	4.3	—	10

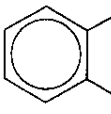
式〔S-2〕で表される化合物

S-14		20.3	5.1	370	20
S-15		34.9	8.0	380	
S-16		62.7	11.7	400	30
S-17		52.1	10.8	—	

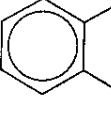
【0172】

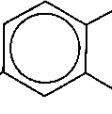
40

【化 2 1】

		粘度 (mPa·s)		沸点 (°C)
		(25°C)	(60°C)	
S-18	 <chem>COOCH2CH2OC4H9(n)</chem>	42	9.1	335

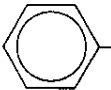
10

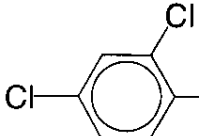
S-19	 <chem>COOC2H5</chem>	74	14.2	355
------	--	----	------	-----

S-20	 <chem>COOC4H9(n)</chem>	55.7	13.1	400
------	---	------	------	-----

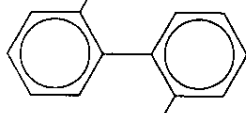
20

式〔S-3〕で表される化合物

S-21	 <chem>COOCH2CH(C2H5)C4H9(n)</chem>	5.68	2.4	300
------	--	------	-----	-----

S-22	 <chem>COOC8H17(n)</chem>	11.44	3.9	360
------	--	-------	-----	-----

30

S-23	 <chem>COOC4H9(n)</chem>	51.1	10.6	—
------	---	------	------	---

40

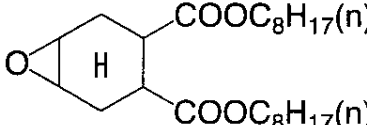
【0 1 7 3】

【化 2 2】

式〔S-4〕で表される化合物	粘度 (mPa・s)		沸点 (°C)	
	(25°C)	(60°C)		
S-24				
$(n)C_{13}H_{27}COOCH(CH_3)CH_2OCH_3$	7.17	3.1	380	10
S-25				
$(n)C_8H_{17}CH(O)CH(CH_2)_7COOCH_2CH(C_2H_5)CHC_4H_9(n)$	39.84	8.8	—	
S-26				
$CH_3CH(OH)COOCH_2CH(C_6H_{13}(n))CHC_8H_{17}(n)$	22.83	5.9	—	20
S-27				
$(n)C_4H_9CH(C_2H_5)COOCH_2C(CH_3)_2CH_2OCOCCH(C_2H_5)CHC_4H_9(n)$	12	4.0	—	
S-28				30
$(n)C_4H_9CH(C_2H_5)COOCH_2-C_6H_{10}-CH_2OCOCCH(C_2H_5)CHC_4H_9(n)$	41.4	9.0	430	
S-29				
$(n)C_7H_{15}COO-C_{10}H_{16}O_2-OCOC_7H_{15}(n)$	47.3	10.0	440	40

【0174】

【化 2 3】

式〔S-5〕で表される化合物	粘度 (mPa・s)		沸点 (°C)		
	(25°C)	(60°C)			
S-30	$(n)C_4H_9\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{CH}CH_2OCO(CH_2)_4COOCH_2\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{CH}C_4H_9(n)$	11.7	4.3	390	10
S-31	$(n)C_4H_9\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{CH}CH_2OCO(CH_2)_8COOCH_2\overset{\overset{C_2H_5}{ }}{CH}C_4H_9(n)$	19.9	6.1	410	
S-32	$(n)C_4H_9OCO(CH_2)_8COOC_4H_9(n)$	8.09	3.5	345	20
S-33		88.9	16.5	—	
S-34	$(n)C_4H_9OCO-\text{[tricyclic structure]}-\text{COOC}_4\text{H}_9(n)$	37.50	8.4	440	30
S-35	$\begin{array}{c} CH_2COOC_4H_9(n) \\ \\ CH_3COO-C-COOC_4H_9(n) \\ \\ CH_2COOC_4H_9(n) \end{array}$	42.7	9.3	390	

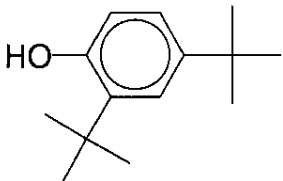
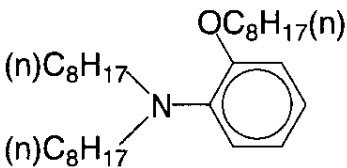
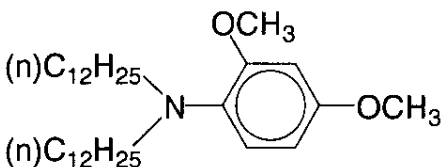
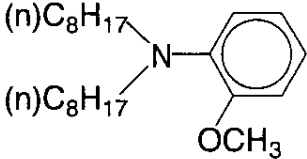
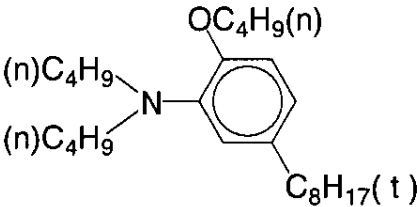
【0175】

【化 2 4】

式〔S-6〕で表される化合物	粘度 (mPa・s)		沸点 (°C)	
	(25°C)	(60°C)		
S-36 $(n)\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	9.45	3.6	340	10
S-37 	45.8	9.8	—	
S-38 	20.0	5.4	350	20
S-39 	12.83	4.2	320	
S-40 $((n)\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CON}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	77.1	14.7	—	30
S-41 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	40.7	8.9	405	
S-42 	49.65	10.4	—	40

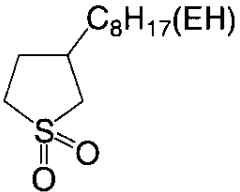
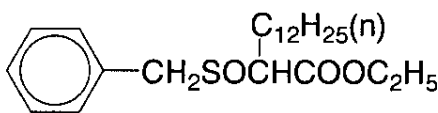
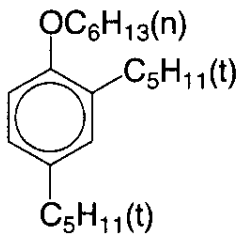
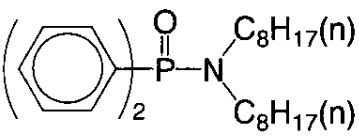
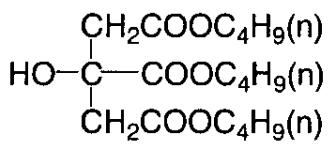
【0176】

【化 2 5】

式〔S-7〕で表される化合物		粘度 (mPa・s)		沸点 (°C)	
		(25°C)	(60°C)		
S-43		92	16.9	—	10
式〔S-8〕で表される化合物					
S-44		15.5	4.6	—	20
S-45		27.1	6.6	—	
S-46		35.3	8.0	—	30
S-47		79.14	15.0	—	40

【0177】

【化 2 6】

式〔S-9〕で表される化合物	粘度 (mPa・s)		沸点 (°C)
	(25°C)	(60°C)	
S-48 	37.62	8.4	—
S-49 	43.1	9.3	—
その他の化合物			
S-50 C_nH_{2n+1} (ノルマルパラフィン $n=14, 15$ の混合物) (例えば、三井テキサコ ケミカル社製「NP-SH」)	2.47	0.4	260
S-51 	35.85	8.1	330
S-52 	45.9	9.8	—
S-53 	25.82	6.7	—

【0178】

本発明において、高沸点有機溶媒は1種類を単独で使用しても、2種以上を混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)〕として使用してもよい。

【0179】

本発明において、前記着色剤と前記高沸点有機溶媒との質量比としては、着色剤：高沸

10

20

30

40

50

点有機溶媒が、1:0.01~1:1であるのが好ましく、1:0.05~1:0.5であるのがより好ましい。

【0180】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例、及び／又はこれら高沸点有機溶媒の合成方法については、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号等の各明細書、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等の各公報に記載されている。

【0181】

(貯蔵安定剤)

本発明においては、複数種の液体の保存中の好ましくない重合を抑制する目的で、貯蔵安定剤を添加することができる。貯蔵安定剤は、重合性化合物と同じ液体に共存させて用いることが好ましく、また、該液体或いは共存する他の成分に可溶性のものをを用いることが好ましい。

貯蔵安定剤としては、4級アンモニウム塩、ヒドロキシアミン類、環状アミド類、ニトリル類、置換尿素類、複素環化合物、有機酸、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエテル類、有機ホスフィン類、銅化合物などが挙げられ、具体的にはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ジエチルヒドロキシルアミン、ベンゾチアゾール、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、クエン酸、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノブチルエーテル、ナフテン酸銅などが挙げられる。

貯蔵安定剤の添加量は、用いる重合開始剤の活性や重合性化合物の重合性、貯蔵安定剤の種類に基づいて適宜調整するのが好ましいが、保存安定性と液体混合時のインクの硬化性とのバランスといった観点からは、液体中における固形分換算で0.005~1質量%が好ましく、0.01~0.5質量%がより好ましく、0.01~0.2質量%がさらに好ましい。

【0182】

(導電性塩類)

導電性塩類は、導電性を向上させる固体の化合物である。本発明においては、保存時に析出する懸念が大きいために実質的に使用しないことが好ましいが、導電性塩類の溶解性を上げたり、液体成分に溶解性の高いものを用いたりすることで溶解性が良い場合には、適当量添加してもよい。導電性塩類の例としては、チオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩などが挙げられる。

【0183】

(その他の添加剤)

また、その他の添加剤として、ポリマー、表面張力調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、pH調整剤等の公知の添加剤を併用することができる。

表面張力調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、pH調整剤に関しては、公知の化合物を適宜選択して用いればよいが、具体的には例えば、特開2001-181549号公報に記載されている添加剤などを用いることができる。

【0184】

また、上記のほか、混合により反応して凝集物を生成するか、増粘する1組の化合物を、それぞれ異なる液体中に含有することができる。上記1組の化合物は、凝集体を急速に形成させるか、或いは、液体を急速に増粘させる特徴を有し、これにより隣接する液滴との打滴干渉の発生を更に効果的に抑制することができる。

上記混合により反応して凝集物を生成するか、増粘する1組の化合物の反応例としては、酸/塩基反応、カルボン酸/アミド基含有化合物による水素結合反応、ボロン酸/ジオールに代表される架橋反応、カチオン/アニオンによる静電的相互作用による反応等が挙げられる。

【0185】

<インクジェット記録用インク：本発明の第3の態様>

本発明の第3の態様であるインクジェット記録用インクは、少なくとも、前記高沸点有機溶媒と、前記油性重合体とを含有する。更に、前記重合開始剤を含有させることができるが、前記着色剤及び前記重合性化合物は実質的に含有しないことが好ましい。つまり、本発明のインクジェット記録用インクは、上記本発明の第1の態様における、第1の液体の好適な組成及び態様を適用させることができる。

なお、本発明のインクジェット記録用インクは、上記本発明の第1の態様である、インクジェット記録用インクセットの第1の液体として用いることが好ましい。本発明のインクジェット記録用インクをこのような態様で使用することで、上記インクセットと同様に、滲みや打滴干渉を抑制することができる。

【0186】

<インクジェット画像記録方法：本発明の第2の態様>

次に、本発明の本発明の第2の態様である、インクジェット画像記録方法について説明する。

本発明のインクジェット画像記録方法（以下、単に「画像記録方法」ということがある。）は、前述した本発明の第1の態様である、本発明のインクジェット記録用インクセットを用い、且つ前記第1の液体及び第2の液体を記録媒体上に同時に付与するか、又はいずれか一方を先に、他方をその後に、両液体が接触するように付与することによって画像を形成することを特徴とする。

油性重合体含有してなる第1の液体と、好適には着色剤含有してなる第2の液体と、を接触するように付与することにより、滲みや打滴干渉を効果的に抑制でき、また色分かれが無い画像を得ることができる。

【0187】

(液体の付与手段)

上記画像記録方法においては、第1の液体及び第2の液体を含む複数種の液体を、必ずしも全てインクジェットノズルでの噴射によって記録媒体上に付与する必要はなく、塗布等の他の手段によって付与してもよいが、着色剤含有してなる第2の液体は、インクジェットノズルでの噴射によって記録媒体上に付与する態様が好ましく、更には、第1の液

体を付与すると同時、又は付与した後に、第2の液体をインクジェットノズルによる噴射で行うことが、滲みや打滴干渉の抑制の観点から好ましい。

【0188】

ここで、上記画像記録方法における、記録媒体上への第1の液体の付与手段について説明する。尚、第2の液体の付与手段に関しては、前記の通り、好ましい態様であるインクジェットノズルでの噴射を例にして説明する。

該付与手段としては、特に限定されるわけではないが、具体例として以下の2点が挙げられる。

【0189】

(i) 塗布装置を用いた塗布

本発明のインクジェット画像記録方法においては、塗布装置を用いて第1の液体を記録媒体上に塗布し、その後に第2の液体をインクジェットノズルによって噴射することにより、画像を形成する態様が好ましい。

上記塗布装置としては、特に制限はなく公知の塗布装置を目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エアドクターコーター、ブレードコーター、ロットコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、キャストコーター、スプレイコーター、カーテンコーター、押出コーター等が挙げられる。詳しくは、原崎勇次著「コーティング工学」を参照されたい。

また、上記インクジェットノズルとしては、特に制限はなく公知のノズルを目的に応じて適宜選択することができる。インクジェットノズル（インクジェット方式）については後に詳述する。

尚、第1の液体及び第2の液体以外の他の液体は、上記塗布装置による塗布や、インクジェットノズルによる噴射など、いかなる方法で記録媒体上に付与してもよく、また付与のタイミングも特に限定されるわけではないが、着色剤を含有する場合には、インクジェットノズルでの噴射による手段が好ましく、且つ第1の液体を塗布した後に付与されることが好ましい。

【0190】

(ii) インクジェットノズルによる噴射

また、インクジェットノズルによって前記第1の液体を噴射し、それと同時に又はその後に、第2の液体を同様にインクジェットノズルによって噴射することにより、画像を形成する態様が好ましい。

上記インクジェットノズルについては、前記と同様である。

また、前記同様、第1の液体及び第2の液体以外の他の液体は、上記塗布装置による塗布や、インクジェットノズルによる噴射など、いかなる方法で記録媒体上に付与してもよく、また付与のタイミングも特に限定されるわけではないが、着色剤を含有する場合には、インクジェットノズルでの噴射による手段が好ましく、且つ第1の液体を塗布した後に付与されることが好ましい。

【0191】

尚、前述した本発明のインクジェット記録用インクセットは、上記(ii)の手段であって、他の液体全てがインクジェットノズルで噴射される態様のインクジェット画像記録方法に用いることにより、その優れた効果を顕著に発揮する。

【0192】

ここで、上記インクジェットノズルによる噴射の方式（インクジェット記録方式）について説明する。本発明においては、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式、等の公知の方式が好適に使用される。

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

【0193】

上記(i)の手段による場合には、少なくとも第2の液体が、このようなインクジェット記録方式により、既に第1の液体が塗布された記録媒体上に適用され、画像が形成される。一方、上記(ii)の手段による場合には、少なくとも第1の液体及び第2の液体が、このようなインクジェット記録方式により、同時に又は順次記録媒体上に適用され、画像が形成される。

尚、2種以上の液体が上記インクジェット記録方式によって記録媒体上に噴射される場合、それらの液体が互いに接触するように付与される。2種以上の液体が接触する態様には特に制限はなく、互いに隣接するよう噴射されてもよく、一方の液体の付与領域と同じ領域になるように噴射されてもよい。

噴射のタイミングは任意であり、同時であっても順次であってもよいが、順次噴射される場合には、最初の液体を噴射した後、1秒以下で、次の液体を噴射することが好ましい。また、液滴の質量には特に制限はなく、形成される画像の鮮鋭度により選択されるが、一般的には1つの液体の1液滴あたりの質量は0.5 p l ~ 10 p l 程度であることが好ましい。

【0194】

上記(i)の手段において、第2の液体より先に第1の液体をインクジェットノズルにより噴射する場合、第1の液体自体は記録媒体上に直接接するため打滴干渉が発生し、打滴された液滴の周辺部はギザギザの状態となる。しかし、第1の液体は着色剤を含んでいないため、打滴干渉の発生は問題とはならない。

また、上記(i)及び(ii)の手段のいずれによる場合でも、第2の液体は、第1の液体と同時に、又は既に第1の液体が付与された記録媒体上に、第1の液体と接触するように噴射されるため打滴干渉は発生せず、ドット形状が保持された形となる。より良好なドット形状保持の観点から、第2の液体より先に記録媒体上に付与される第1の液体は、第2の液体を噴射しようとする範囲より幅広く付与することが好ましい。

【0195】

また、2液式の場合における、画像形成部への1打滴当たりの液体の付与量のバランスとしては、第2の液体付与量を1とした場合の第1の液体付与量(単位面積当たりの質量比)は、0.05~5の範囲であることが好ましく、0.07~1の範囲であることがより好ましく、0.1~1の範囲であることが特に好ましい。第2の液体に対する第1の液体の比率が5以下であることにより、レリーフ感の観点で良好な画像品質が得られ、また、0.05以上であることにより、本発明の効果である打滴干渉回避が充分に行われる。

【0196】

尚、上記インクジェット記録方式によって記録媒体上に噴射される液体(インク:本発明の第1の態様における第1の液体及び第2の液体、本発明の第2の態様におけるインクジェット記録用インク)の好ましい物性は、印字装置により異なるが、一般的には、各液体の25℃での粘度は5~100 m P a · s が好ましく、10~80 m P a · s がより好ましい。インク組成物の表面張力は20~60 m N / m が好ましく、30~50 m N / m がより好ましい。

更に好ましい物性は、第1の液体と第2の液体との関係において、粘度差が25 m P a · s 以内であり、表面張力は20 m N / m 以内である。

【0197】

(エネルギー付与工程)

また、上記画像記録方法においては、優れた定着性を得る観点から、画像形成後に活性エネルギーを付与することによって画像を固定する工程を設けることができる。活性エネルギーを付与することで、凝集体中の重合、硬化反応を促進させ、より強固な画像をより効率よく形成することができる。このような活性エネルギー付与は光照射又は加熱により

10

20

30

40

50

行われることが好ましい。

【0198】

露光、加熱などのエネルギー付与により、混合された液体中の重合開始剤の分解による活性種の発生が促進されるとともに、活性種の増加や温度の上昇により、活性種に起因する重合性化合物の重合硬化反応が促進される。

【0199】

本発明において重合性化合物の重合を進行させるための露光光源としては、紫外線、可視光線などを使用することができる。また、光以外の放射線、例えば、 α 線、 γ 線、X線、電子線などを照射してエネルギー付与を行うこともできるが、これらのうち、紫外線、可視光線を用いることがコスト及び安全性の点から好ましく、紫外線を用いることが更に好ましい。硬化反応に必要なエネルギー量は、重合開始剤の種類や含有量などによって異なるが、一般的には、 $1 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度である。

【0200】

また、加熱によりエネルギー付与を行う場合には、記録媒体表面の温度が $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲となる条件で、 $0.1 \text{ s} \sim 1 \text{ s}$ 間、加熱することが好ましい。

この加熱は、非接触型の加熱手段を使用して行われ、オープン等の加熱炉内を通過させる加熱手段や、紫外光～可視光～赤外光等による全面露光を行う加熱手段などが好ましく用いられる。ここで、加熱手段としての露光に用いられる光源としては、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、カーボンアーク灯、水銀灯等が挙げられる。

【0201】

(記録媒体)

本発明においては、インク浸透性の記録媒体、インク非浸透性乃至緩浸透性の記録媒体共に使用することができる。インク浸透性の記録媒体としては、普通紙、インクジェット専用紙、コート紙、電子写真共用紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体等が挙げられる。これらについては、特開2001-189154号公報などに「被記録材」として記載されている。

【0202】

本発明の優れた効果は、インク非浸透性乃至緩浸透性の記録媒体で顕著に発現する。インク非浸透性乃至緩浸透性の記録媒体としては、アート紙、合成樹脂、ゴム、樹脂コート紙、ガラス、金属、陶器、木材等が挙げられる。加えて機能を付加するために、これら材質を複数組み合わせ複合化した基材も使用することができる。

合成樹脂としては、いかなる合成樹脂も用いることができるが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等のポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体等、ジアセテート、トリアセテート、ポリイミド、セロハン、セルロイド等が挙げられ、これらの合成樹脂基材の厚みや形状は、フィルム状でもよいし、カード状、ブロック状でもよく、何ら限定されることはない。また、これら合成樹脂は透明でも不透明でもよい。

合成樹脂の使用形態としては、所謂軟包装に用いられるフィルム状で用いることも好ましく、各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、PENyフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルム等を挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。

【0203】

樹脂コート紙としては、例えば、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルム、及び紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体等が挙げられるが、特に好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。

【0204】

金属としては、いかなる金属も用いることが可能であるが、アルミニウム、鉄、金、銀、銅、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、シリコン、鉛、亜鉛等、またはステンレス等のこれらの複合材料が好ましく用いられる。

【0205】

尚、本発明のインクジェット画像記録方法に用いる支持体としては、更に、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスク等を用いることもでき、レーベル面側にインク受容層および光沢付与層を付与することもできる。

【実施例】

10

【0206】

以下、本発明を実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0207】

[実施例1]

1. 第2の液体の調製

<インクジェット記録用液体(I-1)の調製>

(A) 酸化合物[以下に示す化合物(A-1)] 3.56g

(B) 重合性化合物: DPCA60(日本化薬製) 1.07g

(C) 重合性化合物: 1,6ヘキサンジオールジアクリレート 8.53g 20

(HDDA: ダイセル・ユーシービー製)

(D) N-エチルジエタノールアミン 0.29g

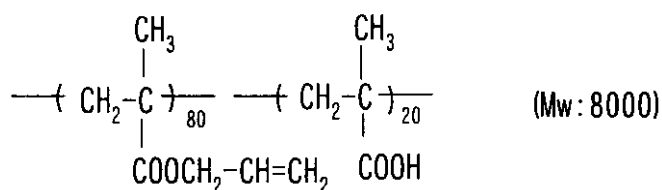
(E) 着色剤[以下に示す染料(M-1)] 0.46g

以上の成分を攪拌混合溶解し、マゼンタのインクジェット記録用液体(I-1)を得た。25℃での液体(I-1)の粘度は、19.6mPa・sであった。

【0208】

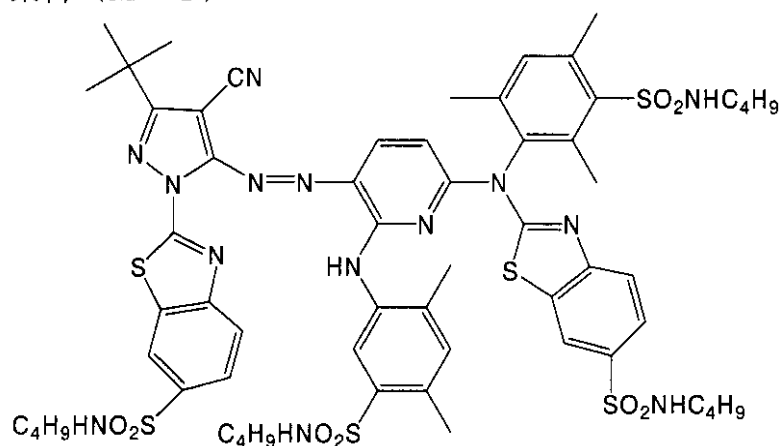
【化27】

化合物(A-1)



30

染料(M-1)



40

【0209】

50

2. 第1の液体の調製

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-1）の調製>

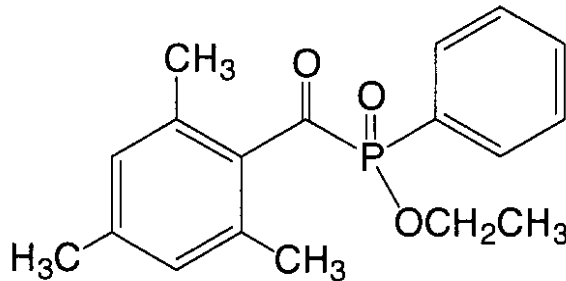
(F) 高沸点有機溶媒 [前記具体例 (S-6)]	10 g
(G) 重合開始剤 [TPO-L: 下記 (開始剤-1)]	1.8 g
(H) 本発明の重合体 [前記具体例 (P1-1)]	2 g

以上の成分を攪拌混合溶解し、インクジェット記録用液体（II-1）を得た。

【0210】

【化28】

(開始剤-1)



【0211】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-2）～（II-7）、（II-10）～（II-16）、及び（II-19）～（II-23）、並びに参考例用のインクジェット記録用液体（II-8）、（II-9）、（II-17）、（II-18）、及び（II-24）～（II-27）の調製>

前記インクジェット記録用液体（II-1）の調製において、本発明の重合体を下記表1の如く当重量で置き換えた以外は、インクジェット記録用液体（II-1）と同じようにして本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-2）～（II-7）、（II-10）～（II-16）及び（II-19）～（II-23）、並びに参考例用のインクジェット記録用液体（II-8）、（II-9）、（II-17）、（II-18）、及び（II-24）～（II-27）を調製した。

用いた本発明の重合体及び参考例用の重合体と、各液体の粘度を表1に示す。

【0212】

【表1】

	本発明の重合体、又は 参考例用の重合体	粘度 (mPa・s)	重量平均分子量
II-1	P1-1	26.5	8000
II-2	P1-3	24.3	7500
II-3	P1-4	23.8	8000
II-4	P1-11	19.5	8500
II-5	P1-13	22.7	9000
II-6	P1-9	27.9	8500
II-7	P1-10	28.0	9000
II-8	P1-15	23.9	8000
II-9	P1-18	24.6	7500

【0213】

10

20

30

40

【表 2】

	本発明の重合体、又は 参考例用の重合体	粘度 (mPa・s)	重量平均分子量
II-10	P2-1	19.8	7500
II-11	P2-4	23.6	8500
II-12	P2-5	24.5	8000
II-13	P2-8	26.9	7500
II-14	P2-13	21.7	7500
II-15	P2-2	26.2	8000
II-16	P2-9	27.8	8500
II-17	P2-14	21.9	7500
II-18	P2-17	22.7	7000

10

【0 2 1 4】

【表 3】

	本発明の重合体、又は 参考例用の重合体	粘度 (mPa・s)	重量平均分子量
II-19	P3-1	22.9	8000
II-20	P3-5	23.8	7500
II-21	P3-7	27.2	7500
II-22	P3-9	28.5	8500
II-23	P3-12	25.4	8000
II-24	P3-13	23.1	8000
II-25	P3-14	22.4	7500
II-26	P3-19	21.9	8000
II-27	P3-22	24.5	8000

20

【0 2 1 5】

3. 1 液型インクの調製

< 1 液型の比較用インクジェット記録用液体 (I-0) の調製 >

(A) 酸化合物 [前記化合物 (A-1)]	3. 5 6 g	
(B) 重合性化合物: DPCA60 (日本化薬製)	1. 0 7 g	30
(C) 重合性化合物: 1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA ダイセル・ユーシービー製)	7. 6 7 g	
(D) N-エチルジエタノールアミン	0. 2 9 g	
(E) 着色剤 [前記染料 (M-1)]	0. 4 6 g	
(G) 重合開始剤 [TPOL、前記 (開始剤-1)]	1. 8 1 g	

以上の成分を攪拌混合溶解し、マゼンタのインクジェット記録用液体 (I-0) を得た。液体 (I-0) の 25℃における粘度は 19. 6 mPa・s であった。

【0 2 1 6】

< 1 液型の比較用インクジェット記録用液体 (I-00) の調製 >

(A) 酸化合物 [前記化合物 (A-1)]	3. 5 6 g	40
(B) 重合性化合物: DPCA60 (日本化薬製)	1. 0 7 g	
(C) 重合性化合物: 1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA ダイセル・ユーシービー製)	9. 5 3 g	
(D) N-エチルジエタノールアミン	0. 2 9 g	
(E) 着色剤 [前記染料 (M-1)]	0. 4 6 g	
(F) 高沸点有機溶媒 [前記具体例 (S-6)]	13. 1 0 g	
(G) 重合開始剤 [TPOL、前記 (開始剤-1)]	1. 8 1 g	

以上の成分を攪拌混合溶解し、マゼンタのインクジェット記録用液体 (I-00) を得た。液体 (I-00) の 25℃での粘度は、19. 6 mPa・s であった。

【0 2 1 7】

50

< 1 液型の比較用インクジェット記録用液体 (I 1 - 0 0 0) の調製 >

(A) 酸化合物 [前記化合物 (A - 1)]	3. 5 6 g
(B) 重合性化合物: D P C A 6 0 (日本化薬製)	1. 0 7 g
(C) 重合性化合物: 1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート (H D D A ダイセル・ユーシービー製)	8. 5 3 g
(D) N - エチルジエタノールアミン	0. 2 9 g
(E) 着色剤 [前記染料 (M - 1)]	0. 4 6 g
(F) 高沸点有機溶媒 [前記具体例 (S - 6)]	1 0. 1 0 g
(G) 重合開始剤 [T P O - L、前記 (開始剤 - 1)]	1. 8 1 g
(H) グリセリン	2 g

10

【0 2 1 8】

4. 評価

< 印字方法 >

まず、1 液型の液体を用いた印字について説明する。

調製したインクジェット記録用液体 (I - 0) をインクジェットプリンター (マイクロジェット社製実験機 (商品名: インクジェット実験システム I J E T 1 0 0 0 R)、印字密度: 3 0 0 d p i、打滴周波数: 2 K H z、ノズル数: 6 4、2 列配列) で記録媒体上に印字した。

【0 2 1 9】

また、調製したインクジェット記録用液体 (I - 0 0) を、前記インクジェット記録用液体 (I - 0) と同様に印字した。ただし、打滴周波数を 4 K H z とした。

20

【0 2 2 0】

次に、2 液型の液体を用いた印字について説明する。

まず、調製したインクジェット記録用液体 (I I - 1) ~ (I I - 2 7) を、それぞれ、前記インクジェット記録用液体 (I - 0) と同様に印字した。次いで、インクジェット記録用液体 (I - 1) を、上記インクジェット記録用液体 (I I - 1) ~ (I I - 2 7) を付与した後に、その上から、重なるように印字した。尚、いずれの液体も、インクジェットプリンター (マイクロジェット社製実験機 (商品名: インクジェット実験システム I J E T 1 0 0 0 R)、印字密度: 3 0 0 d p i、打滴周波数: 2 K H z、ノズル数: 6 4、2 列配列) で記録媒体上に印字した。

30

【0 2 2 1】

尚ここで、上記印字は、厚さ 6 0 μ m のポリエチレンテレフタレート (P E T) シート (商品名: P P L / レーザープリンタ用ゼロックス F I L M (O H P F I L M)、富士ゼロックス社製) 及びアート紙 (商品名: 特菱アート両面、三菱製紙社製) の 2 種類の記録媒体に行った。

【0 2 2 2】

印字後、メタルハライドランプで 3 6 5 n m 波長のものを使い、紫外線量 ~ 5 0 0 m J / c m² で紫外線照射を行って画像を形成した。得られた画像については、下記の項目で評価を行った。

【0 2 2 3】

40

< 打滴干渉性能評価 >

(ライン品質)

上記印字の工程において、各液体をライン状に重ね打ちし、打滴形状の重なり具合 (滲み具合) を下記基準で評価した。具体的に、ライン状の重ね打ちとは、第 1 の液体を 5 列ラインが接するように打滴し、第 1 の液体打滴 1 0 秒後に、その上から第 2 の液体を 1 列打滴した。ただし、1 液式である (I - 0)、(I - 0 0)、(I 1 - 0 0 0) はその 1 液のみをライン状に打滴し、その滲み具合を評価した。

A: ラインの太さが均一である。

B: ラインのところどころに液だまり由来の微細な線太さのばらつきがある。

C: ライン上に液溜り由来のはっきりとした線のばらつきがある。

50

【0224】

(ベタ画像品質)

上記印字の工程において、各液体をベタ画像状に重ね打ちし、濃度ムラ具合を下記基準で評価した。具体的に、ベタ画像状の重ね打ちとは、第1の液体を60列ラインが接するように打滴し、第1の液体打滴10秒後に、その上から第2の液体を50列ラインが接するように打滴した。ただし、1液式である（I-0）、（I-00）、（I1-000）はその1液のみをベタ画像状に打滴し、その濃度ムラ具合を評価した。

A：濃度ムラがほとんど観察されない。

B：僅かに濃度ムラが観察されるが、全体として問題の無いレベルである。

C：ベタ画像に濃度ムラがあり、品質が劣る。

10

【0225】

<ライン色分かれ評価>

上記印字の工程において、各液体をライン状に重ね打ちし、ラインの色分かれを下記基準で評価した。ただし、1液式である（I-0）、（I-00）、（I1-000）はその1液のみをライン状に打滴し、その色分かれを評価した。

A：色分かれが無い。

B：僅かに色分かれが観測され、中心に僅かな白抜けが観測される。

C：大きく色分かれし、中心に太い白抜けが観測される。

【0226】

<ベタツキ評価>

20

印字面を指で触り、下記基準で評価した。

A：ベタツキが無い

B：若干ベタツキがある

C：著しくベタツキがある

【0227】

<耐擦過性評価>

前記PETシート・アート紙上に印字した後、30分経過した画像について、印字部を消しゴムで10往復擦り、その変化を下記基準で評価した。

A：色落ち（濃度の低下）がまったく無い

B：色落ちが僅かに生じる

C：著しく色落ちが生じる

30

【0228】

<耐光性評価>

画像を形成したPETシート・アート紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I65）を用いて、キセノン光（85000Lux）を1週間照射し、その照射前後での画像部の濃度をX-rite 310濃度計（X-rite社製）にて測定し、測定結果から色素残存率を求め、下記基準で評価した。尚、反射濃度は、～1.0で測定した。

A：色素残存率が90%以上

B：色素残存率が80%以上、90%未満

C：色素残存率が70%以上、80%未満

D：色素残存率が50%以上、70%未満

E：色素残存率が50%未満

40

【0229】

<オゾン耐性>

画像を形成したPETシート・アート紙を、オゾン濃度5.0ppm条件下に1週間保存し、その前後での画像部の濃度をX-rite 310濃度計（X-rite社製）にて測定し、測定結果から色素残存率を求め、下記基準で評価した。

A：色素残存率が90%以上

B：色素残存率が80%以上、90%未満

C：色素残存率が70%以上、80%未満

50

D：色素残存率が50%以上、70%未満

E：色素残存率が50%未満

【0230】

上記評価の結果を、表4～表6に示す。

【0231】

【表4】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
I-1/II-1	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-2	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-3	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-4	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-5	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-6	PET	A	B	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-7	PET	A	B	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-8	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例
I-1/II-9	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例

【0232】

【表5】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
I-1/II-10	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-11	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-12	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-13	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-14	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-15	PET	A	B	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-16	PET	A	B	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-17	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例
I-1/II-18	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例

【0233】

【表 6】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
I-1/II-19	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-20	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-21	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-22	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-23	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I-1/II-24	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例
I-1/II-25	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例
I-1/II-26	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例
I-1/II-27	PET	A	B	A	A	A	B	B	参考例
	アート紙	A	B	A	A	A	B	B	参考例
I-0	PET	C	C	A	A	A	B	B	比較例
	アート紙	B	C	A	A	A	B	B	比較例
I-00	PET	C	C	A	A	A	B	B	比較例
	アート紙	B	C	A	A	A	B	B	比較例
I1-000	PET	C	C	A	A	A	B	B	比較例
	アート紙	B	C	A	A	A	B	B	比較例

【0 2 3 4】

表 4～表 6 から明らかなように、2 液式のインクジェット記録用液体として、一方の液体に着色剤を含有させ、もう一方に本発明における油溶性重合体を含有させ、該 2 液を重ねるように印字すると、インク非吸収性の P E T シート上、又はアート紙上で、打滴干渉無く、また色分かれの無い画像形成がすばやく起こった。また更に、本発明においてはメタルハライドランプで 3 6 5 n m 波長のものを使い、紫外線光量 $\sim 5 0 0 \text{ m J} / \text{c m}^2$ で

紫外線照射を行うことで、効率的にすばやく硬化反応が進行し、印刷性能に優れ、ベタツキが無く、高度の擦過性、耐光性、オゾン耐性を有する画像が得られることが分かる。

一方、1 液で打滴したサンプルはベタツキが無く、高度の擦過性、耐光性、オゾン耐性を有する安定な画像品質は得られるが、P E T シート上、又はアート紙上で打滴干渉が起こり、画像形成性が十分でなく、高品質画像の観点からは問題があることが分かる。

【0 2 3 5】

[実施例 2]

実施例 1 の第 2 の液体の調製において、染料 (M-1) をフタロシアニン顔料に代え同様の実験を行った。以下に、顔料を用いた液体の処方を示す。

【0 2 3 6】

<インクジェット記録用液体 (I I I-1) の調製>

(A) 酸化合物 [前記化合物 (A-1)]	0. 2 2 g
(B) 重合性化合物: D P C A 6 0 (日本化薬製)	0. 3 8 g
(C) 重合性化合物: 1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート (H D D A ダイセル・ユーシービー製)	1 1. 7 0 g

- (D) N-エチルジエタノールアミン 0.20 g
 (E) 着色剤〔顔料：銅フタロシアニン（PB15：3）〕 1.40 g

（商品名：Irgalite Blue GLO、チバスペシャリティケミカルズ製）

以上の成分を攪拌混合溶解分散し、シアンのインクジェット記録用液体（III-1）を得た。液体（III-1）の25℃における粘度は19.8 mPa・sであった。

但し、顔料は事前にボールミル（硬質硝子製ボールミルポット、ボールミル回転架台1段式-A型：堀江商会（株）製）にて、分散剤としてソルスパス3200（ゼネカ（株）製）を用い、1,6ヘキサンジオールジアクリレートに、20質量%になるように分散したものを添加した。

添加量は含量として上記した量になるように添加した。

10

【0237】

<1液型の比較用インクジェット記録用液体（III-0）の調製>

- (A) 酸化合物〔前記化合物（A-1）〕 0.22 g
 (B) 重合性化合物：DPCA60（日本化薬製） 0.38 g
 (C) 重合性化合物：1,6ヘキサンジオールジアクリレート 10.89 g
 （HDDA ダイセル・ユーシービー製）

(D) N-エチルジエタノールアミン 0.20 g

(E) 着色剤〔顔料：銅フタロシアニン（PB15：3）〕 1.40 g

（商品名：Irgalite Blue GLO、チバスペシャリティケミカルズ製）

(G) 重合開始剤〔TPO-L、前記（開始剤-1）〕 1.81 g

20

以上の成分を攪拌混合溶解分散し、シアンのインクジェット記録用液体（III-0）を得た。液体（III-0）の25℃における粘度は19.8 mPa・sであった。

但し、顔料は事前にボールミル（硬質硝子製ボールミルポット、ボールミル回転架台1段式-A型：堀江商会（株）製）にて、分散剤としてソルスパス3200（ゼネカ（株）製）を用い、1,6ヘキサンジオールジアクリレートに、20質量%になるように分散したものを添加した。

添加量は含量として上記した量になるように添加した。

【0238】

<1液型の比較用インクジェット記録用液体（III-00）の調製>

- (A) 酸化合物〔前記化合物（A-1）〕 0.22 g
 (B) 重合性化合物：DPCA60（日本化薬製） 0.38 g
 (C) 重合性化合物：1,6ヘキサンジオールジアクリレート 12.70 g
 （HDDA ダイセル・ユーシービー製）

30

(D) N-エチルジエタノールアミン 0.20 g

(E) 着色剤〔顔料：銅フタロシアニン（PB15：3）〕 1.40 g

（商品名：Irgalite Blue GLO、チバスペシャリティケミカルズ製）

(F) 高沸点有機溶媒〔前記具体例（S-6）〕 13.10 g

(G) 重合開始剤〔TPO-L、前記（開始剤-1）〕 1.81 g

以上の成分を攪拌混合溶解分散し、シアンのインクジェット記録用液体（III-00）を得た。液体（III-00）の25℃における粘度は19.8 mPa・sであった。

40

但し、顔料は事前にボールミル（硬質硝子製ボールミルポット、ボールミル回転架台1段式-A型：堀江商会（株）製）にて、分散剤としてソルスパス3200（ゼネカ（株）製）を用い、1,6ヘキサンジオールジアクリレートに、20質量%になるように分散したものを添加した。

添加量は含量として上記した量になるように添加した。

【0239】

<1液型の比較用インクジェット記録用液体（III1-000）の調製>

- (A) 酸化合物〔前記化合物（A-1）〕 0.22 g
 (B) 重合性化合物：DPCA60（日本化薬製） 0.38 g
 (C) 重合性化合物：1,6ヘキサンジオールジアクリレート 11.60 g

50

(HDDA ダイセル・ユーシービー製)

- (D) N-エチルジエタノールアミン 0.20 g
 (E) 着色剤 [顔料：銅フタロシアニン (PB15：3)] 1.40 g
 (商品名：Irgalite Blue GLO、チバスペシャリティケミカルズ製)
 (F) 高沸点有機溶媒 [前記具体例 (S-6)] 10.10 g
 (G) 重合開始剤 [TPO-L、前記 (開始剤-1)] 1.81 g
 (H) グリセリン 2 g

【0240】

実施例1において用いたインクジェット記録用液体 (I-1)、(I-0)、(I-00)、(I1-000) の代わりに、それぞれ (III-1)、(III-0)、(III-00)、(III1-000) を用いた以外は同様にして、記録媒体上に印字し、評価を行った。その結果を表7～表9に示す。

【0241】

【表7】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
III-1/II-1	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-2	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-3	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-4	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-5	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-6	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-7	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-8	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例
III-1/II-9	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例

【0242】

【表 8】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
III-1/II-10	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-11	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-12	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-13	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-14	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-15	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-16	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-17	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例
III-1/II-18	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例

10

【 0 2 4 3 】

20

【表 9】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
III-1/II-19	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-20	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-21	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-22	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-23	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III-1/II-24	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例
III-1/II-25	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例
III-1/II-26	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例
III-1/II-27	PET	A	A	A	A	A	A	A	参考例
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	参考例
III-0	PET	C	C	A	A	A	A	A	比較例
	アート紙	B	C	A	A	A	A	A	比較例
III-00	PET	C	C	A	A	A	A	A	比較例
	アート紙	B	C	A	A	A	A	A	比較例
III1-000	PET	C	C	A	A	A	A	A	比較例
	アート紙	B	C	A	A	A	A	A	比較例

30

40

【 0 2 4 4 】

表 7～表 9 から明らかなように、着色剤として顔料を用いた場合であっても、2 液式のインクジェット記録用液体として、一方の液体に顔料を含有させ、もう一方に本発明における油性重合体を含有させ、該 2 液を重ねるように印字すると、インク非吸収性の PET シート上、又はアート紙上で、打滴干渉無く、また色分かれの無い画像形成がすばやく起こる。また更に、本発明においてはメタルハライドランプで 365 nm 波長のものを使

50

い、紫外線光量 $\sim 500\text{ mJ/cm}^2$ で紫外線照射を行うことで、効率的にすばやく硬化反応が進行し、印刷性能に優れ、ベタツキが無く、高度の擦過性、耐光性、オゾン耐性を有する画像が得られることが分かる。

また、顔料を用いた場合には、耐光性、耐オゾン性が更に良化するのみならず、染料を用いた実施例 1 において僅かにムラの観測された本発明の重合体を用いた場合でも、着色剤として顔料を用いることによりムラの無い画像を得ることができる。

【0245】

[比較例]

以下の組成の液体を調製し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 10 に示す。

【0246】

<比較用インクジェット記録用液体 I-X>

(A) ユニディック SI-929 (大日本インキ化学工業(株)社製)	20 g
(B) 下記染料 X	1.5 g
(C) 水	68.5 cc
(D) グリセリン (和光純薬社製)	10 g

【0247】

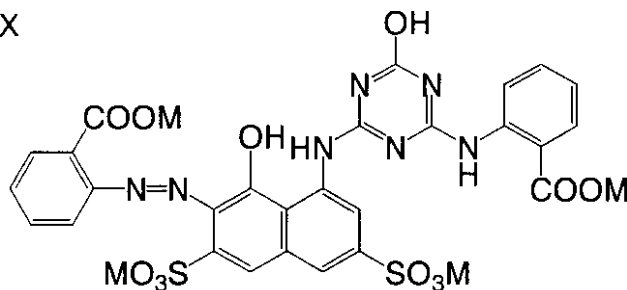
<比較用インクジェット記録用液体 II-X>

(A) 水	97 cc
(B) ダイロキュア 2529 (メルク社製)	3 g

【0248】

【化 29】

染料 X



【0249】

【表 10】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
I-X/II-X	PET	C	C	A	A	A	C	C	比較例
	アート紙	C	C	A	A	A	C	C	比較例

【0250】

表 10 から分かるように、一方に光硬化型樹脂を、もう一方に光重合開始剤を含んだ液体を用いる記録方法であっても、本発明における油性重合体を用いず、更に溶媒として水を用いた場合には、ラインの太さにばらつきがあり、ベタ画像に濃度ムラが発生し、耐光性、オゾン耐性に劣る結果となった。

【0251】

[実施例 3]

実施例 2 にて調製した液体のうち、2 液式用のインクジェット記録用液体 (III-1) 及び (II-1) ~ (II-27) を用い、液体 (II-1) ~ (II-27) の記録媒体上への付与を、ロットコーター ((株) マツボー製) での塗布によって行った以外は、実施例 2 と同様に印字し、評価を行った。実施例 2 と同様の評価を得ることができた。

【0252】

[実施例4]

＜本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（I V－1）～（I V－7）、（I V－10）～（I V－16）、及び（I V－19）～（I V－23）、並びに参考例用のインクジェット記録用液体（I V－8）、（I V－9）、（I V－17）、（I V－18）、及び（I V－24）～（I V－27）の調製＞

実施例1にて調製した液体（I I－1）～（I I－27）の調製において、高沸点有機溶媒を除き、本発明の重合体の量を12gに変えた以外は同様にして、インクジェット記録用液体（I V－1）～（I V－27）を調製した。

次いで、実施例3において、用いたインクジェット記録用液体（I I－1）～（I I－27）の代わりに上記インクジェット記録用液体（I V－1）～（I V－27）を用いた以外は同様にして、実施例3と同様の評価を行った。この場合でも、実施例3と同様の優れた効果が得られた。

10

【0253】

[実施例5]

実施例1では第2の液体のみに重合性化合物を含有させて調製したが、実施例5では、第1の液体及び第2の液体ともに重合性化合物を含有させて調製を行い、実施例1と同様の実験を行った。更に、第2の液体の重合性化合物の種類を変更して実験を行った。以下に、実施例5における第1の液体及び第2の液体の処方を示す。

【0254】

1. 第2の液体の調製

＜インクジェット記録用液体（I'－1）の調製＞

(A) 酸化合物〔前記化合物（A－1）〕	3.56g
(B) 重合性化合物：DPCA60（日本化薬製）	0.87g
(C) 重合性化合物：1,6ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA；ダイセル・ユービーシー製）	6.93g
(D) N－エチルジエタノールアミン	0.29g
(E) 着色剤〔前記染料（M－1）〕	0.46g
(F) 重合開始剤（TPO－L、前記（開始剤－1））	1.8g

以上の成分を攪拌混合溶解し、マゼンタインクジェット記録用液体（I'－1）を得た。25℃でのインクジェット記録用液体（I'－1）の粘度は、19.6cPであった。以下、粘度は25℃で測定を行い、その値を記載した。

30

【0255】

＜インクジェット記録用液体（I'－11）の調製＞

～インクジェット記録用液体（I'－1）の重合性化合物を一部変更したもの～

(A) 酸化合物〔前記化合物（A－1）〕	3.56g
(B) 重合性化合物：DPCA－60（日本化薬社製）	0.87g
(C) 重合性化合物：ACMO（興人製）	6.93g
(D) N－エチルジエタノールアミン	0.29g
(E) 着色剤〔前記染料（M－1）〕	0.46g
(F) 重合開始剤（TPO－L、前記（開始剤－1））	1.8g

以上の成分を攪拌混合溶解し、マゼンタインクジェット記録用液体（I'－11）を得た。25℃でのインクジェット記録用液体（I'－11）の粘度は、23.5cPであった。

40

【0256】

2. 第1の液体の調製

＜本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（I I－31）の調製＞

(G) 高沸点有機溶媒（前記具体例（S－32））	2g
(H) 重合開始剤（TPO－L、前記（開始剤－1））	1.8g
(I) 本発明の重合体（前記具体例P1－1）	2g

50

(J) 重合性化合物：DPCA60（日本化薬製）

1. 1 g

(K) 重合性化合物：1, 6ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA；ダイセル・ユービーシー製）

8. 7 g

【0257】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-32）～（II-36）の作製>

前記インクジェット記録用液体（II-31）の作製において、本発明の重合体を下記表10の如く当重量で置き換えた以外は、インクジェット記録用液体（II-31）と同様にして本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-32）～（II-36）を作製した。

10

【0258】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-41）の調製>

(G) 高沸点有機溶媒（前記具体例（S-1））

2 g

(H) 重合開始剤（TPO-L、前記（開始剤-1））

1. 8 g

(I) 本発明の重合体（前記具体例P1-1）

2 g

(J) 重合性化合物：DPCA-60（日本化薬社製）

1. 1 g

(K) 重合性化合物：ACMO（興人製）

8. 7 g

【0259】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体（II-42）～（II-43）の作製>

20

前記インクジェット記録用液体（II-41）の作製において、本発明の重合体を下記表10の如く当重量で置き換えた以外は、インクジェット記録用液体（II-41）と同様にして、着色剤を含有しないインクジェット記録用液体（II-42）～（II-43）を作製した。

表11に、第1の液体の調製に用いた重合体と重合性化合物の種類、及び第1の液体の25℃における粘度を示す。

【0260】

【表11】

	重合体		重合性化合物 (種類)	粘度 (cp)
	具体化合物番号	重量平均分子量		
II-31	P1-1	8000	DPCA60/HDDA	19.6
II-32	P1-3	7500	DPCA60/HDDA	19.6
II-33	P2-1	7500	DPCA60/HDDA	19.6
II-34	P2-4	8500	DPCA60/HDDA	19.6
II-35	P3-1	8000	DPCA60/HDDA	19.6
II-36	P3-5	7500	DPCA60/HDDA	19.6
II-41	P1-1	8000	DPCA60/ACMO	23.5
II-42	P2-1	7500	DPCA60/ACMO	23.5
II-43	P3-1	8000	DPCA60/ACMO	23.5

30

40

【0261】

実施例1において用いたインクジェット記録用液体（I-1）、（I-0）、（I-00）の代わりに、それぞれ（I'-1）、（I'-11）を用い、インクジェット記録用液体（II-1）～（II-29）の代わりに、それぞれ（II-31）～（II-36）、（II-41）～（II-43）を用いた以外は同様にして、記録媒体上に印字し、評価を行った。その結果を表12に示す。

【0262】

50

【表 1 2】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
I' - 1 / II - 31	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 1 / II - 32	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 1 / II - 33	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 1 / II - 34	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 1 / II - 35	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 1 / II - 36	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 11 / II - 41	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 11 / II - 42	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明
I' - 11 / II - 43	PET	A	A	A	A	A	B	B	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	B	B	本発明

【0 2 6 3】

表 1 2 から明らかなように、2 液式のインクジェット記録用液体として、一方の液体に着色剤を含有させ、もう一方に本発明における油性重合体を含有させ、且つ両液体に重合性化合物を含有させて、2 液が重なるように印字した場合でも、インク非吸収性の PET シート上、又はアート紙上で、打滴干渉無く、また色別れの無い画像形成がすばやく起こる。更に本発明においてはメタルハライドランプで 365 nm 波長のものを使い、紫外線光量 $\sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線照射を行うことで、効率的にすばやく硬化反応が進行し、印刷性能に優れ、ベタツキが無く、高度の耐擦過性、耐光性、オゾン耐性を有する画像が得られることが分かる。このような重合性化合物と重合開始剤の両方を含有するインク組成物を用いてインクジェット記録を行った場合には、長時間の印字を行うとノズルのつまりが見られた。重合性化合物と重合開始剤が入っているインクに、さらに着色剤が入っている場合には、そのノズルつまりは抑制された。

【0 2 6 4】

[実施例 6]

実施例 5 の第 2 の液体の調製において、染料 (M-1) をフタロシアニン顔料に代え、さらに第 1 の液体の調整において重合開始剤を除いて同様の実験を行った。以下に、顔料を用いた液体の処方を示す。

1. 第 2 の液体の調製

<インクジェット記録用液体 (I I I' - 1) の調製>

(A) 酸化合物 [前記化合物 (A-1)]	0. 2 2 g
(B) 重合性化合物: DPCA60 (日本化薬製)	0. 3 2 g
(C) 重合性化合物: 1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA ダイセル・ユーシービー製)	9. 8 6 g
(D) N-エチルジエタノールアミン	0. 2 0 g
(E) 着色剤 [顔料: 銅フタロシアニン (PB15: 3)]	1. 4 0 g

(商品名：Irgalite Blue GL0、チバスペシャリティケミカルズ製)
(F) 重合開始剤 (TPO-L、前記 (開始剤-1)) 1.8 g

以上の成分を攪拌混合溶解分散し、シアンのインクジェット記録用液体 (III'-1) を得た。液体 (III'-1) の 25℃における粘度は 19.8 mPa・s であった。

但し、顔料は事前にボールミル (硬質硝子製ボールミルポット、ボールミル回転架台 1 段式-A 型：堀江商会 (株) 製) にて、分散剤としてソルスパス 3200 (ゼネカ (株) 製) を用い、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートに、20 質量% になるように分散したものを添加した。

添加量は含量として上記した量になるように添加した。

【0265】

10

<インクジェット記録用液体 (III'-2) の調製>

(A) 酸化合物<前記化合物 (A-1)> 0.22 g
(B) 重合性化合物：DPCA60 (日本化薬社製) 0.32 g
(C) 重合性化合物：ACMO (興人社製) 9.86 g
(D) N-エチルジエタノールアミン 0.20 g
(E) 着色剤<顔料：フタロシアニン> 1.40 g

(商品名：Irgulite Blue GL0、チバスペシャリティケミカルズ製)

(F) 重合開始剤 (TPO-L、前記 (開始剤-1)) 1.8 g

【0266】

以上の成分を攪拌混合分散し、シアニンインクジェット記録用液体 (III'-2) を得た。インクジェット記録用液体 (III'-2) の 25℃における粘度は 23.5 cP であった。

20

但し、顔料は事前にボールミル (硬質硝子製ボールミルポット、ボールミル回転架台 1 段式-A 型：堀江商会 (株) 製) にて、分散剤としてソルスパス 3200 (ゼネカ (株) 社製) を用い、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートに、20 質量% になるように分散したものを添加した。添加量は顔料として上記の量になるように添加した。

【0267】

2. 第 1 の液体の調製

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体 (III'-31) の調製>

(G) 高沸点有機溶媒 (前記具体例 (S-32)) 2 g
(I) 本発明の重合体 (前記具体例 P1-1) 2 g
(J) 重合性化合物：DPCA60 (日本化薬社製) 1.1 g
(K) 重合性化合物：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA；ダイセル・ユービーシー製) 10.5 g

30

【0268】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体 (III'-32) ~ (III'-36) の作製>

前記インクジェット記録用液体 (III'-31) の作製において、本発明の重合体を下記表 13 の如く当重量で置き換えた以外は、インクジェット記録用液体 (III'-31) と同様にして本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体 (III'-32) ~ (III'-36) を作製した。

40

【0269】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体 (III'-41) の調製>

(G) 高沸点有機溶媒 (前記具体例 (S-1)) 2 g
(I) 本発明の重合体 (前記具体例 P1-1) 2 g
(J) 重合性化合物：DPCA-60 (日本化薬社製) 1.1 g
(K) 重合性化合物：ACMO (興人製) 10.5 g

【0270】

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体 (III'-42) ~ (III'-43) の作製>

50

前記インクジェット記録用液体（ⅠⅠ'－４１）の作製において、本発明の重合体を下記表１３の如く当重量で置き換えた以外は、インクジェット記録用液体（ⅠⅠ'－４１）と同様にして、着色剤を含有しないインクジェット記録用液体（ⅠⅠ'－４２）～（ⅠⅠ'－４３）を作製した。

表１３に、第１の液体の調製に用いた重合体と重合性化合物の種類、及び第１の液体の２５℃における粘度を示す。

【０２７１】

【表１３】

	重合体		重合性化合物 (種類)	粘度 (cp)
	具体化合物番号	重量平均分子量		
Ⅱ'－３１	P1－１	8000	DPCA60／HDDA	19.6
Ⅱ'－３２	P1－３	7500	DPCA60／HDDA	19.6
Ⅱ'－３３	P2－１	7500	DPCA60／HDDA	19.6
Ⅱ'－３４	P2－４	8500	DPCA60／HDDA	19.6
Ⅱ'－３５	P3－１	8000	DPCA60／HDDA	19.6
Ⅱ'－３６	P3－５	7500	DPCA60／HDDA	19.6
Ⅱ'－４１	P1－１	8000	DPCA60／ACMO	23.5
Ⅱ'－４２	P2－１	7500	DPCA60／ACMO	23.5
Ⅱ'－４３	P3－１	8000	DPCA60／ACMO	23.5

【０２７２】

実施例５において用いたインクジェット記録用液体（Ⅰ'－１）、（Ⅰ'－１１）の代わりに、それぞれ（ⅠⅠⅠ'－１）、（ⅠⅠⅠ'－２）を用い、インクジェット記録用液体（ⅠⅠ－３１）～（ⅠⅠ－３６）、（ⅠⅠ－４１）～（ⅠⅠ－４３）の代わりに、それぞれ（ⅠⅠ'－３１）～（ⅠⅠ'－３６）、（ⅠⅠ'－４１）～（ⅠⅠ'－４３）を用いた以外は同様にして、記録媒体上に印字し、評価を行った。その結果を表１２に示す。

【０２７３】

【表 1 4】

インクジェット 記録用液体	被記録媒体	ライン 品質	ベタ画像 品質	ライン 色別れ	ベタツキ	擦過性	耐光性	オゾン 耐性	備考
III'-1/II'-31	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-1/II'-32	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-1/II'-33	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-1/II'-34	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-1/II'-35	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-1/II'-36	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-2/II'-41	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-2/II'-42	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明
III'-2/II'-43	PET	A	A	A	A	A	A	A	本発明
	アート紙	A	A	A	A	A	A	A	本発明

【0274】

表 1 4 から分るように、着色剤として顔料を用いた場合にも、2 液式のインクジェット記録用液体として、一方の液体に着色剤を含有させ、もう一方に本発明における油性重合体を含有させ、且つ両液体に重合性化合物を含有させて、2 液が重なるように印字した場合でも、インク非吸収性の PET シート上、又はアート紙上で、打滴干渉無く、また色別れの無い画像形成がすばやく起こる。更に本発明においてはメタルハライドランプで 365 nm 波長のものを使い、紫外線光量 $\sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ で紫外線照射を行うことで、効率的にすばやく硬化反応が進行し、印刷性能に優れ、ベタツキが無く、高度の耐擦過性、耐光性、オゾン耐性を有する画像が得られることが分かる。

また、顔料を用いた場合には、耐光性、耐オゾン性が更に良化し、ムラの無い画像を得ることができる。

【0275】

[実施例 7]

実施例 6 にて調製した液体のうち、2 液式用のインクジェット記録用液体 (III'-1) 及び (III'-31) ~ (III'-36) を用い、液体 (III'-31) ~ (III'-36) の記録媒体上への付与を、ロットコーター (株) マツボー製の塗布によって行った以外は、実施例 6 と同様に印字し、評価を行った。実施例 6 と同様の評価を得ることができた。

【0276】

[実施例 8]

<本発明の重合体を含有するインクジェット記録用液体 (IV-31) ~ (IV-36) の調製>

実施例 5 にて調製した液体 (II-31) ~ (II-36) の調製において、高沸点有機溶媒を除き、本発明の重合体の量を 12 g に変えた以外は同様にして、インクジェット記録用液体 (IV-31) ~ (IV-36) を調製した。

次いで、実施例 7 において、用いたインクジェット記録用液体（I I'-31）～（I I'-36）の代わりに上記インクジェット記録用液体（I V-31）～（I V-36）を用いた以外は同様にして、サンプルを作製した。得られたサンプルは実施例 7 と同様の評価を行った。この場合でも、実施例 7 と同様の優れた効果が得られた。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2005-110291(P2005-110291)

(32)優先日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 紺野 雅章

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 辻畑 茂朝

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 門松 哲三

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開2000-158793(JP, A)

特開2003-221521(JP, A)

特開2003-012971(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00、5/50、5/52