

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5383133号  
(P5383133)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/00 (2014.01)  
B41M 5/00 (2006.01)  
B41J 2/01 (2006.01)C09D 11/00  
B41M 5/00 E  
B41M 5/00 A  
B41J 3/04 101Y

請求項の数 7 (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願2008-241696 (P2008-241696)  
 (22) 出願日 平成20年9月19日 (2008.9.19)  
 (65) 公開番号 特開2010-70692 (P2010-70692A)  
 (43) 公開日 平成22年4月2日 (2010.4.2)  
 審査請求日 平成23年9月9日 (2011.9.9)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フィルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳  
 (74) 代理人 100084995  
 弁理士 加藤 和詳  
 (74) 代理人 100085279  
 弁理士 西元 勝一  
 (74) 代理人 100099025  
 弁理士 福田 浩志  
 (72) 発明者 横井 和公  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクジェット記録方法及び印刷物成形体の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) ウレタン結合又はウレア結合を含んで構成される主鎖構造の側鎖に、重合性基とシロキサン構造とを有する重合性ポリマー、(B) 前記(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物、及び、(C) 光重合開始剤を含有するインク組成物。

## 【請求項 2】

前記(A)重合性ポリマーが、分子内にラジカル重合性基を0.3mmol/g以上含む請求項1に記載のインク組成物。

## 【請求項 3】

前記(B)(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物が、ラジカル重合性化合物である請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。 10

## 【請求項 4】

前記(B)(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物中における単官能モノマーの含有率が60~100質量%である請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【請求項 5】

インクジェット記録用であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載のインク組成物。

## 【請求項 6】

被記録媒体上に、請求項5に記載のインク組成物をインクジェット記録装置により吐出

10

20

する工程と、

吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程と、  
を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 7】

(1) 成形可能な樹脂材料からなる被記録媒体上に、請求項5に記載のインク組成物を  
インクジェット方式により吐出して画像を形成する工程、

(2) 得られた画像に活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させて、前記被  
記録媒体上に硬化した画像を有する印刷物を得る工程、

及び、(3) 前記印刷物を成形加工して印刷物成形体を得る工程を含む  
印刷物成形体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法及び該記録方式により得られた印刷物を用いた印刷物成形体の製造方法に関し、詳細には、活性放射線の照射により硬化するインク組成物、インクジェット記録方法及び印刷物成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの被記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。例えば、インクジェット方式は、安価な装置で実施可能であり、且つ、必要とされる画像部のみにインクを射出して被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。更に、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

20

【0003】

インクジェット方式によれば、普通紙のみならずプラスチックシート、金属板など非吸水性の被記録媒体にも印字可能であるが、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おり、印字後の液滴の乾燥、硬化に要する時間が、印刷物の生産性や印字画像の鮮鋭度に大きく影響する性質を有している。

インクジェット方式の一つとして、放射線の照射により、硬化可能なインクジェット記録用インクを用いた記録方式がある。この方法によれば、インク射出後直ちに又は一定の時間後に放射線照射し、インク液滴を硬化させることで、印字の生産性が向上し、鮮鋭な画像を形成することができる。

30

【0004】

紫外線などの放射線の照射により硬化可能なインクジェット記録用インクの高感度化を達成することにより、放射線に対し高い硬化性が付与され、インクジェット記録の生産性向上、消費電力低減、放射線発生器への負荷軽減による高寿命化、不充分硬化に基づく低分子物質の揮発発生の防止など、多くの利益が生じる。また、高感度化は、とくにインクジェット記録用インクにより形成された画像の強度を向上させる。

インクにより形成された画像における好ましい特性として、基材との密着性と画像の柔軟性が挙げられる。特に画像の柔軟性は、平坦ではない基材や樹脂フィルムなどのフレキシブルな基材表面に画像形成する場合、さらには、樹脂製ボトルなど、表面に印刷が施された状態で成形体を形成する印刷物成形体を製造する場合などに重要なファクターとなるが、硬化性と両立することが困難であった。即ち、柔軟性向上のため単官能モノマーの比率を上げると硬化性が低下する、或いは、未硬化の低分子量成分の滲み出しによる画像表面のべとつきを引き起こすなどの要因となる懸念がある。

40

【0005】

密着性や柔軟性、硬化性を改善するため、低粘度のウレタンアクリレートをインクジェット用インク組成物に使用する技術が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、このインク組成物では、より柔軟なインク膜を作成するために、単官能モノ

50

マーの含率が増えた場合に十分に硬化性を維持することが困難であった。

単官能モノマーの含有率を向上させて柔軟な膜を形成すると共に、低分子量成分に起因する表面のべとつきを抑制する目的で、ポリマー化した際に高いTgを有するモノマー（例えば、特許文献2参照。）や、酸素重合阻害を低減するアミン基が導入されたモノマー（例えば、特許文献3参照。）などを用いることが提案されているが、これらの技術では、経時での硬化膜の黄色着色など経時での安定性が劣る問題点があった。このような、特定構造のモノマーを単に添加するという公知の技術によっては、重合開始剤の分解残存物や溶剤などのわずかな非硬化性成分の泣き出しに起因するブロッキングを完全に抑制することは困難であるのが現状である。

【特許文献1】特開2002-167537号公報

10

【特許文献2】特開2008-75062号公報

【特許文献3】特開2008-138028号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、放射線の照射により高感度で硬化可能であり、柔軟性及び耐ブロッキング性に優れる画像を形成しうる、インクジェット記録用途に好適なインク組成物を提供することにある。また、本発明のさらなる目的は、吐出安定性に優れた該インク組成物を用いたインクジェット記録方法、及び、該インクジェット記録法により得られた、加工適性に優れた印刷物を用いた印刷物成形体の製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> (A) ウレタン結合又はウレア結合を含んで構成される主鎖構造の側鎖に重合性基とシロキサン構造とを有する重合性ポリマー、(B) 前記(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物、及び、(C) 光重合開始剤を含有するインク組成物。

<2> (A) 重合性ポリマーが、分子内にラジカル重合性基を0.3mmol/g以上含む<1>記載のインク組成物。

【0008】

30

<3> 前記(B)(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物が、ラジカル重合性化合物である<1>又は<2>に記載のインク組成物。

<4> 前記(B)(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物中における単官能モノマーの含有率が60~100質量%である<1>~<3>のいずれか1項に記載のインク組成物。

【0009】

<5> インクジェット記録用であることを特徴とする前記<1>~<4>に記載のインク組成物。

<6> 被記録媒体上に、前記<5>に記載のインク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程と、を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

40

<7> (1) 成形可能な樹脂材料からなる被記録媒体上に、<5>に記載のインク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程、(2) 得られた画像に活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させて、前記被記録媒体上に硬化した画像を有する印刷物を得る工程、及び、(3) 前記印刷物を成形加工して印刷物成形体を得る工程を含む印刷物成形体の製造方法。

【0010】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように考えている。

本発明においては、インク組成物中に、(A) ウレタン結合又はウレア結合を含んで構成される主鎖構造の側鎖にラジカル重合性基と、シロキサン構造と、を有する重合性ポリ

50

マーを含有することで、シロキサン構造が表面配向性基として作用し、インク組成物の表面に偏析し、インク液滴の表面張力を調整でき、形成された硬化膜の表面エネルギーを低下させるものと考えられる。また(A)特定重合性ポリマーは側鎖に重合性基を有することから、インク液滴の表面近傍において、重合性基が放射線の照射により速やかに架橋構造を形成して、酸素阻害により最も硬化しにくい表面に偏析し、架橋反応が効率よく進行し、速やかに硬化して強固な被膜を形成する。このため、この被膜がインク内に未硬化の状態で残存する低分子量成分の画像表面への滲出を抑制することで、インク画像表面は耐ブロッキング性に優れたものとなり、また、通常の多官能モノマーの添加に比べ、内部の架橋密度が低くなるため、主鎖構造としてウレタン結合又はウレア結合を含んでいることに起因するポリマー自体の柔軟性と相俟って、柔軟性と硬化性、耐ブロッキング性とが両立するものと考えられる。

従って、このようなインク組成物を用いて得られた印刷物は加工適性に優れるため、このインクを用いて樹脂材料からなる支持体(被記録媒体)表面に印刷が施された印刷物は、立体広告やダミー缶の成形など、真空加工等の成形加工による印刷物成形体の製造に好適に使用しうる。

#### 【発明の効果】

##### 【0011】

本発明によれば、放射線の照射により高感度で硬化可能であり、柔軟性及び耐ブロッキング性に優れる画像を形成しうる、インクジェット記録用途に好適なインク組成物を提供することにある。

また、本発明によれば、吐出安定性に優れた該インク組成物を用いたインクジェット記録方法、及び、該インクジェット記録法により得られた、加工適性に優れた印刷物を用いた印刷物成形体の製造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】

##### 【0012】

本発明のインク組成物は、(A)ウレタン結合又はウレア結合を含んで構成される主鎖構造の側鎖に重合性基とシロキサン構造とを有する重合性ポリマー(以下、適宜、(A)特定重合性ポリマーと称する)、(B)前記(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物、及び、(C)光重合開始剤を含有することを特徴とする。

本発明における(A)特定重合性ポリマーは、シロキサン構造を側鎖に有するために、シロキサン構造が表面配向性基として作用し、インク組成物の表面に偏析し、インク液滴の表面張力を吐出に適正な範囲に調整でき、従って、本発明のインク組成物をインクジェット記録用に用いた場合、インクの吐出性が改良されるものと考えられる。

また、側鎖に重合性基を有することから、インク組成物表面近傍の重合性基が放射線により効率よく架橋構造を形成し、速やかに硬化して強固な被膜を形成する。このため、インク画像表面は耐ブロッキング性に優れたものとなり、また、通常の多官能モノマーの添加に比べ、内部の架橋密度が低くなるため、柔軟性と硬化性、耐ブロッキング性とが両立する。

以下、本発明のインク組成物に用いられる各構成成分について順次説明する。

##### 【0013】

[(A)ウレタン結合又はウレア結合を含んで構成される主鎖構造の側鎖に重合性基とシロキサン構造とを有する重合性ポリマー(特定重合性ポリマー)]

本発明に用いられる(A)特定重合性ポリマーは、主鎖がウレタン結合又はウレア結合を含んで構成され、側鎖にラジカル重合性基及び以下に詳述するシロキサン構造から選ばれる表面配向性基と、を有するポリマーであれば、特に限定されない。

##### 【0014】

#### 〔特定重合性ポリマーの主鎖構造〕

(A)特定重合性ポリマーは、ジイソシアナートとジオールなどのポリオール成分とを反応させることにより形成されるポリウレタン構造、またはジイソシアナートとジアミン成分により形成されるポリウレア構造を主鎖に有する。

10

20

30

40

50

ポリウレタン構造、ポリウレア構造を形成しうるジイソシアナートとしては、トリエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、等が挙げられる。

【0015】

ポリウレタン構造を形成しうるポリオール成分としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチルヘキサメチレンジオール、2-メチルオクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールオクタン、ペンタエリスルトール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

これらのなかでも、得られるインク組成物の粘度低減の観点から、分子量が1000以下のポリオールを使用することが好ましい。

【0016】

ポリウレア構造を形成しうるジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、N-アルキルエチレンジアミン、プロピレンジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N-アルキルプロピレンジアミン、ブチレンジアミン、N-アルキルブチレンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アルキルヘキサメチレンジアミン、ヘプタンジアミン、オクタンジアミン、ノナンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、フェニレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタメチレンジアミン、2,2,4-又は2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン、2-アミノプロピルシクロヘキシルアミン、3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキシルアミン、1,4-ジアミノ-4-メチルペンタン、アミン末端ポリオキシアルキレンポリオール(ジェファミンズとして公知)又はアミン末端ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0017】

本発明において、これらの構造を有する特定ポリマーを合成するに際しては、重合性基を有するジオールや、重合性基を有するジイソシアナートを原料として用いることで、一段階反応で重合性のウレタン化合物を得ることができる。

【0018】

(重合性基)

本発明における(A)特定重合性ポリマーは重合性基を側鎖に有する。

特定重合性ポリマーがラジカル重合性基を含有することで、インク組成物の硬化性が向上し、表面べたつきが抑制され、プロッキング性が改善する。

【0019】

本発明における重合性基としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性基が挙げられる。

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性基の例としては、アクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、イタコン酸エステル基、クロトン酸エステル基、イソクロトン酸エステル基、マレイン酸エステル基等の不飽和カルボン酸エステル基、及びスチレン基等のラジカル重合性基が挙げられる。中でも、メタクリル酸エステル基、アクリル酸エステル基が好ましい。

【0020】

(A)特定重合性ポリマー1分子中における重合性基の数は、表面硬化性及び耐プロツ

10

20

30

40

50

キング製の観点から、ポリマー平均 5 以上であることが好ましく、7 以上であることがより好ましい。

なお、(A) 特定重合性ポリマー中に含まれる重合性基の数は、ウィイス法やハヌス法等のヨウ素価測定と分子量測定より検知することができる。

ラジカル重合性基の含有量は、特定重合性ポリマー中に、0.3 mmol/g ~ 3 mmol/g であることが好ましく、より好ましくは、0.3 mmol/g ~ 2.5 mmol/g、更に好ましくは、0.3 mmol/g ~ 2 mmol/g である。

#### 【0021】

一般に、重合性基を有するアクリレート系ポリマーの合成に際しては、ラジカル重合性基をポリマーに導入する方法として、ラジカル重合性基の二重結合を保護基により反応を封止したモノマーを用い、このモノマーを共重合させ、保護基を取り除いてラジカル重合性基(二重結合)とする方法や、ラジカル重合性基を有する低分子化合物を特定重合性ポリマーに高分子反応で導入する方法をとることが必要であったが、本発明においては、主鎖がウレタン構造或いはウレア構造を有し、重縮合反応により高分子化されるために、ラジカル重合性基を側鎖に有する原料を用いてそのまま重合反応させることで、容易にポリマー内に任意の量の重合性基を導入することができるという利点をも有するものである。

#### 【0022】

本発明における(A) 特定重合性ポリマーは、主鎖構造としてポリウレタン構造、ポリウレア構造を有するため、上記のように、重合性基を有するポリオールや重合性基を有するジアミンなどを用いることで、重合性基を容易に導入することができる。

本発明に用いられる重合性側鎖をもつポリオールとしては、ビスフェノール A グリセロレートジメタクリレート、N, N'-(1,2-ジヒドロキシエチレン)ビスアクリルアミド、1,6-ヘキサンジイルビス[オキシ(2-ヒドロキシ-3,1-プロパンジイル)]ビスアクリレート、3-アリロキシ-1,2-プロパンジオール、N-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アクリルアミド、などが挙げられる。このような化合物は市販品としても入手可能であり、例えば、ブレンマー G L M (日本油脂(株)製)などが挙げられる。

#### 【0023】

本発明における(A) 特定重合性ポリマーは、シロキサン構造を側鎖に含むポリマーである。以下、これらの部分構造について説明する。

##### 〔(a1) フルオロアルキル基〕

本発明における任意の部分構造であるフルオロアルキル基とは、少なくとも1つのフッ素原子により置換されたアルキル基、アルキレン基を含む構造を指す。ここで、アルキル基、アルキレン基における少なくとも一つの水素原子をフッ素原子に置換したフルオロアルキル基が挙げられ、アルキル基、アルキレン基のすべての水素をフッ素に置換したパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましい。

アルキル基としては、炭素数3~12が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~8が更に好ましい。

アルキレン基としては、炭素数2~12が好ましく、炭素数4~10がより好ましく、炭素数6~8が更に好ましい。

#### 【0024】

本発明におけるフッ素置換炭化水素基の具体的な態様について説明する。

特定重合性ポリマーが有する好ましいフッ素置換炭化水素基として、下記(A)又は(B)に示されるものが挙げられる。

(A) テロメリゼーション法又はオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基(以下、適宜、「フルオロ脂肪族基」と称する。)

##### (B) 下記(一般式I)で表される置換基

#### 【0025】

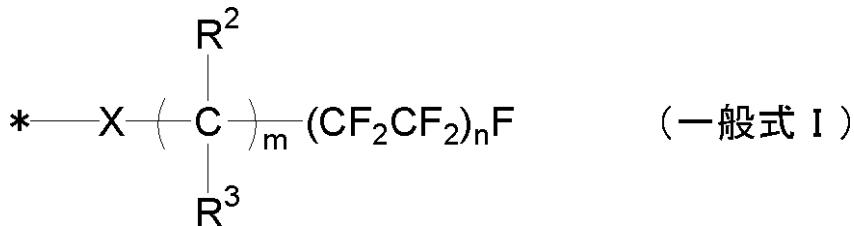
10

20

30

40

## 【化1】



## 【0026】

上記(一般式 I)中、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  はそれぞれ水素原子又は炭素数1~4個のアルキル基を、 $\text{X}$  は共有結合又は2価の連結基(有機基)を、 $m$  は0以上の整数を、 $n$  は1以上の整数を表す。  
10

なお、 $m$  が2以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基(即ち、隣り合う炭素にそれ

ぞれ結合している  $\text{R}^2$  同士や  $\text{R}^3$  同士)は結合して脂肪族環を形成してもよい。

この(一般式 I)で表される置換基は、\*の部分でポリマー主鎖に連結される。

## 【0027】

(A) テロメリゼーション法又はオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基

本発明におけるフッ素置換アルキル基は、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)又はオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれる置換基(フルオロ脂肪族基)であることが好ましい。  
20

このようなフルオロ脂肪族基の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747~752ページに記載されている。

## 【0028】

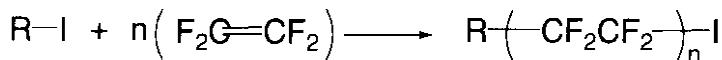
テロメリゼーション法とは、ヨウ化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテローゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である。  
30

具体例として、下記合成例1を示す。

## 【0029】

## 【化2】

## 合成例1



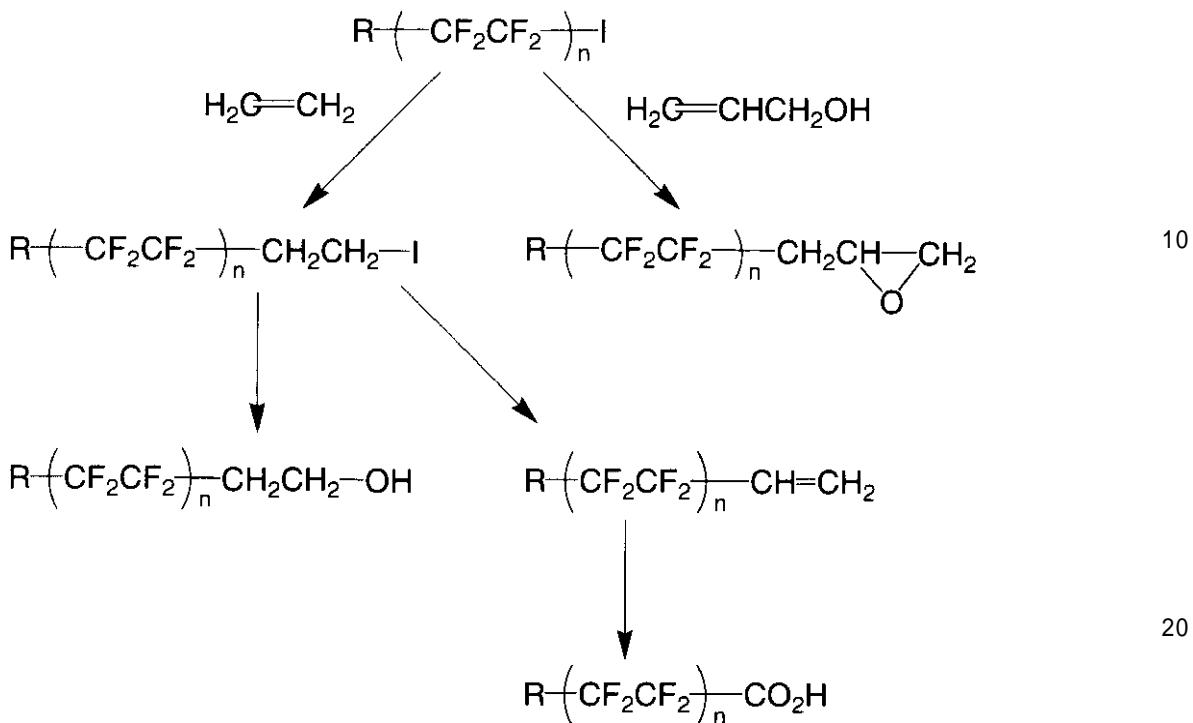
## 【0030】

得られた、末端ヨウ素化テロマーは、通常、例えば、下記合成例2のごとき適切な末端化学修飾を施され、フルオロ脂肪族化合物へと導かれる。これらの化合物は必要に応じ、更に所望のモノマー構造へと変換され、側鎖にフルオロ脂肪族基を有するポリマーの製造に使用される。  
40

## 【0031】

## 【化3】

## 合成例2



## 【0032】

本発明において、上記テロマー法によって合成されるフルオロ脂肪族化合物としては、下記一般式 [TM-1] で表されるフルオロ脂肪族化合物が好ましい。

このようなフルオロ脂肪族化合物をそのままの状態で、又は、所望のモノマー構造へと変換されたものを用いることで、ポリマーにフッ素置換炭化水素基に導入することができる。

## 【0033】

## 【化4】



## 【0034】

上記一般式 [TM-1] 中、T は下記 (T群) から選択される 1 種の基、Z は下記 (Z群) から選択される 1 種の基、n は 0 から 20 の整数を表す。

この一般式 [TM-1] で表されるフルオロ脂肪族化合物は、Z 中に二重結合などの重合性基を有する場合、ポリマーを合成する際の共重合成分として用いることができる。

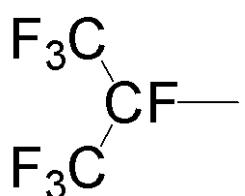
## 【0035】

40

【化5】  
(T群)



10

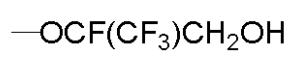
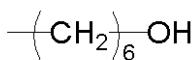
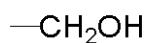


20

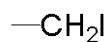
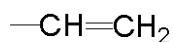
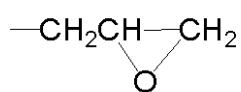


[0036]

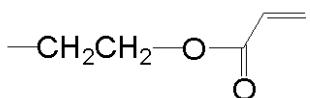
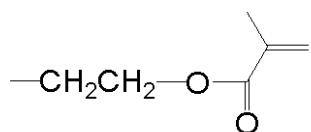
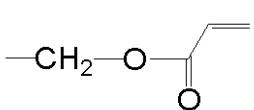
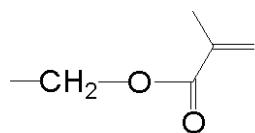
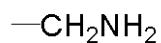
【化6】  
(Z群)



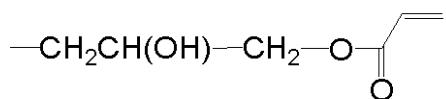
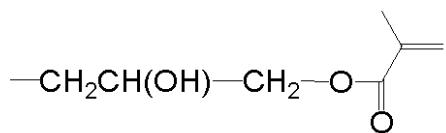
10



20



30



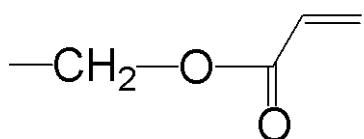
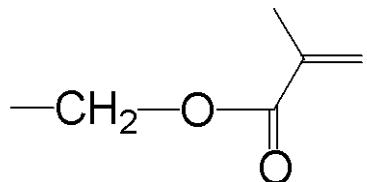
40

【0037】

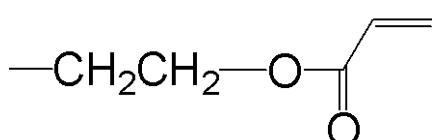
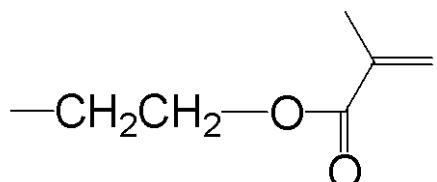
なお、上記一般式 [TM-1] 中、Zで表される基が、下記 (Z'群) から選択される1種の基である場合、分子末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する構造となる。このため、ビニル重合により簡便に、一般式 [TM-1] で表されるフルオロ脂肪族化合物から、ポリマーが得られる。

【0038】

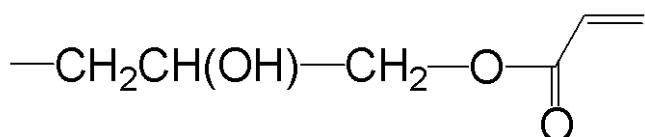
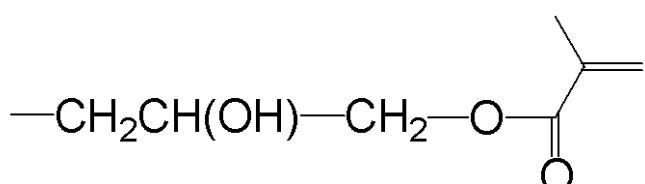
【化7】  
(Z'群)



10



20



〔 0 0 3 9 〕

ポリマーを合成する際に好適に用いられる、前記テロマー法により製造された化合物の具体例（前記一般式 [ TM - 1 ] で表されるフルオロ脂肪族化合物を主成分とする市販品）としては、例えば、ダイキン化成品販売株式会社で販売されている、フッ素系化学製品 A - 1110, A - 1210, A - 1310, A - 1420, A - 1620, A - 1820, A - 2020, A - 1260, A - 1460, A - 1660, A - 1860, A - 1435, A - 1635, A - 1835, A - 1473, A - 1637, A - 1837, A - 1514, A - 3420, A - 3620, A - 3820, A - 4020, A - 3260, A - 3460, A - 3660, A - 3860, A - 3637, A - 3837, A - 5210, A - 5410, A - 5610, A - 5810, A - 7110, A - 7210, A - 7310, A - 9211, C - 1100, C - 1200, C - 1300, C - 1400, C - 1500, C - 1600, C - 1700, C - 1800, C - 1900, C - 2000, C - 5200, C - 5400, C - 5600, C - 5800, C - 5208, C - 5408, C - 5608, C - 6008, C - 8200, C - 8300, C - 8500, C - 9211, C - 8208, C - 8308, C - 8508, C - 9216, E - 1430, E - 1630, E - 1830, E - 2030, E - 3430, E - 3630, E - 3830, E - 4030, E - 5244, E - 5444, E - 5644, E - 5844, F - 1420, F - 1620, F - 1820, F - 2020, I - 1200, I - 1300, I - 1400, I - 1600, I - 1700, I - 1800, I - 2000, I - 1420, I - 1620, I - 1820, I - 2020, I - 3200, I - 3400, I - 3600, I - 3800, I - 4000, I - 3620, I - 3820, I - 4020, I - 5200, I - 5400, I - 5600, I - 8208, I - 8207, I - 8407

30

40

50

, I - 8 6 0 7 , M - 1 1 1 0 , M - 1 2 1 0 , M - 1 4 2 0 , M - 1 6 2 0 , M - 1 8  
2 0 , M - 2 0 2 0 , M - 3 4 2 0 , M - 3 6 2 0 , M - 3 8 2 0 , M - 4 0 2 0 , M -  
3 4 3 3 , M - 3 6 3 3 , M - 3 8 3 3 , M - 4 0 3 3 , M - 5 2 1 0 , M - 5 4 1 0 ,  
M - 5 6 1 0 , M - 5 8 1 0 , M - 6 0 1 0 , M - 7 2 1 0 , M - 7 3 1 0 , R - 1 1 1  
0 , R - 1 2 1 0 , R - 1 4 2 0 , R - 1 6 2 0 , R - 1 8 2 0 , R - 2 0 2 0 , R - 1  
4 3 3 , R - 1 6 3 3 , R - 1 8 3 3 , R - 3 4 2 0 , R - 3 6 2 0 , R - 3 8 2 0 , R  
- 4 0 2 0 , R - 3 4 3 3 , R - 5 2 1 0 , R - 5 4 1 0 , R - 5 6 1 0 , R - 5 8 1 0  
, 6 0 1 0 , R - 7 2 1 0 , R - 7 3 1 0 , U - 1 3 1 0 , U - 1 7 1 0 や、また、日本  
メクトロン株式会社にて製造される、CHEMINOX FA、FA-M, FAAC、FAAC-M,  
FAMAC、FAMAC-M等が挙げられる。 10

## 【0040】

前記テロマー法により製造されたフルオロ脂肪族化合物は、当業者間で公知の方法により、側鎖にフルオロ脂肪族基を有するポリマーを容易に合成することができる。

## 【0041】

本発明においては、オリゴメリゼーション法（オリゴマー法）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基も好ましい。

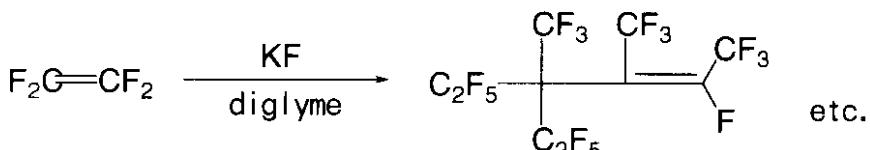
オリゴメリゼーション法とは、テトラフルオロエチレンをフッ化カリウムやフッ化セシウムなどを触媒として、ジグライム等の極性溶媒中でカチオン重合してオリゴマーを製造する方法である。具体例として、下記合成例3を示す。

オリゴマー法によって得られるフルオロ脂肪族化合物は、前述のテロマー法による化合物と同様、カチオン重合により得られるオリゴマー中の重合性基（不飽和結合）等を利用し、必要に応じて、適切な化学修飾を経て、該フルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基（フッ素含有炭化水素基）を側鎖に有するポリマーを合成することができる。 20

## 【0042】

## 【化8】

## 合成例3



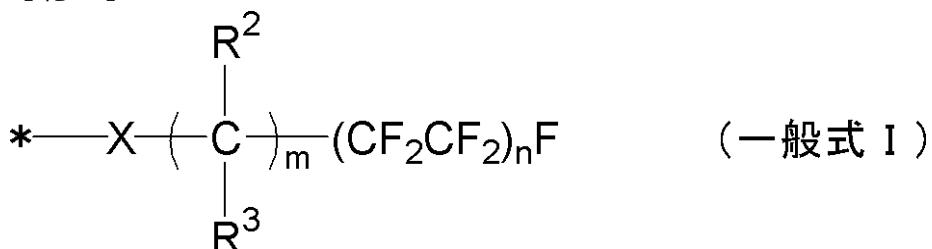
## 【0043】

(B) (一般式I)で表される置換基

ポリマーは、インク表面への偏在性の観点から、下記(一般式I)で表される置換基を有することが好ましい。

## 【0044】

## 【化9】



## 【0045】

上記(一般式I)中、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~4個のアルキル基を、\*はポリマー鎖への連結部位を、Xは共有結合又は2価の連結基を、mは0以上の整数を、nは1以上の整数を表す。

なお、mが2以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基（即ち、隣り合う炭素にそれ

10

20

30

40

50

それ結合している  $R^2$  同士や  $R^3$  同士) は結合して脂肪族環を形成してもよい。

【0046】

なお、上記(一般式I)で表される置換基の中でも、(一般式I)における「n」が1~10であるものが好ましく、1~4であることがより好ましく、2、又は3であることが特に好ましい。

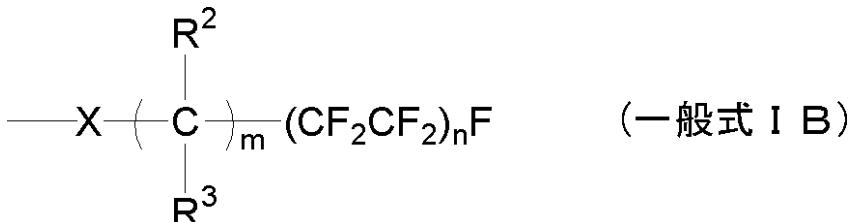
【0047】

すなわち、ポリマー主鎖に結合する側鎖部分の構造が、下記(一般式IB)で表される構造であり、特に、n=2、3、4であることが、極めて良好な性能を発現する。

【0048】

【化10】

10



【0049】

上記(一般式IB)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、X、m、及びnは、いずれも(一般式I)における $R^2$ 、 $R^3$ 、X、m、及びnと同義である。

【0050】

20

(一般式I)及び(一般式IB)において $R^2$ 及び $R^3$ で表される炭素数1~4個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、好ましくは、水素原子、又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0051】

(一般式I)及び(一般式IB)において、Xが共有結合である場合は、ポリマー主鎖と、 $R^2$ 及び $R^3$ が結合している炭素原子と、が直接連結していることを意味する。

また、Xが2価の連結基である場合には、その連結基としては、-O-、-S-、-N( $R^4$ )-、-CO-等が挙げられる。これらの中でも-O-がより好ましい。

ここで、 $R^4$ は、水素原子又は炭素数1~4個のアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、好ましくは、水素原子、メチル基である。

30

【0052】

(一般式I)及び(一般式IB)において、mは0以上の整数を表し、2~8の整数が好ましく、2が特に好ましい。また、mが2以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基(即ち、隣り合う炭素にそれぞれ結合している $R^2$ 同士や $R^3$ 同士)は結合して脂肪族環を形成してもよい。

【0053】

(一般式I)及び(一般式IB)において、nは1以上の整数を表し、1~10の整数が好ましく、1~4の整数がより好ましく、2、又は3であることが特に好ましい。

40

【0054】

(一般式I)において、\*はポリマー主鎖との連結部位を表すが、当該ポリマー主鎖の具体的な形態としては、以下のような例が挙げられる。

例えば、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、無水マレイン酸/-オレフィン樹脂、-ヘテロ置換メタクリル樹脂などを用いることができる。その中でも、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。

【0055】

50

フッ素置換炭化水素基を有するポリマーは、例えば、前述の（A）フルオロ脂肪族基を有するモノマーや、（B）前記（一般式I）で表される置換基を有するモノマー（即ち、フッ素置換炭化水素基を有するモノマー）を適宜選択して用い、縮重合又は付加重合、開環重合等の、当業者にとって公知の方法で容易に得ることができる。また、更に必要に応じてこれらのモノマーを混合することにより製造できる。

## 【0056】

（フッ素置換炭化水素基を有するモノマー）

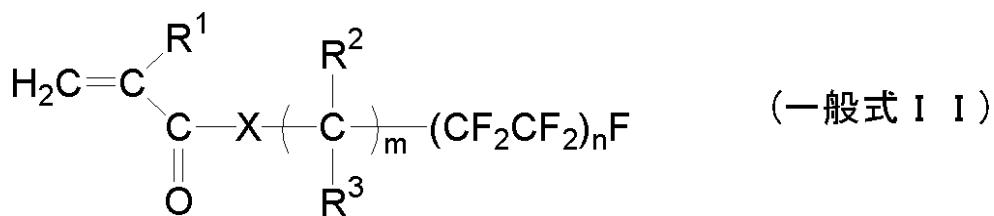
本発明では、上述のように、フッ素置換炭化水素基を有するモノマー（以下、フッ素置換炭化水素基含有モノマーと称する。）を用いることで、ポリマーを得ることができることが好ましい。

10

このフッ素置換炭化水素基含有モノマーとしては、下記（一般式II）で表されるモノマーが好ましいものとして挙げられる。

## 【0057】

## 【化11】



20

## 【0058】

（一般式II）中、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいメチル基、又は置換基を有してもよいエチル基を表す。また、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、X、m、及びnはいずれも、（一般式I）におけるR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、X、m、及びnと同義であり、好ましい例も同様である。

## 【0059】

なお、（一般式II）においてR<sup>1</sup>で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

## 【0060】

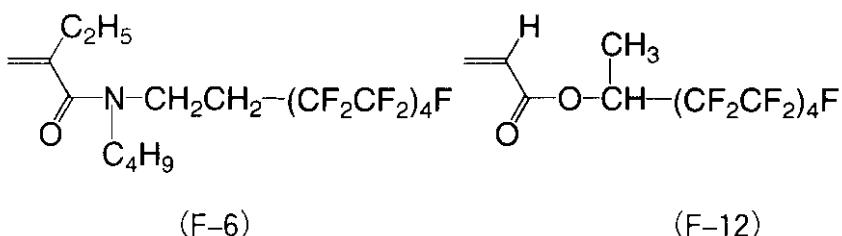
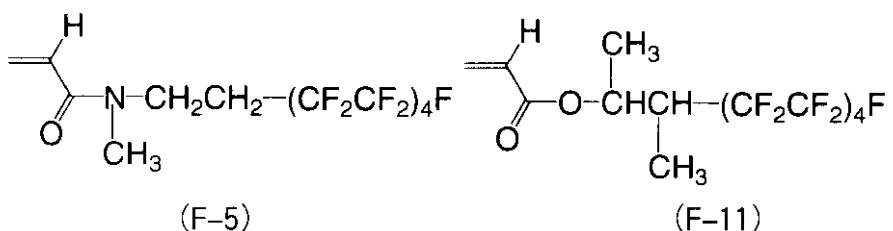
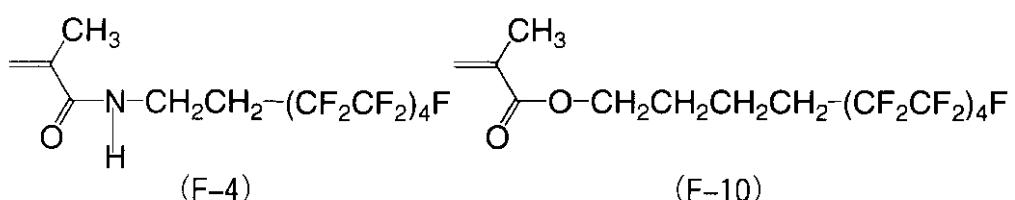
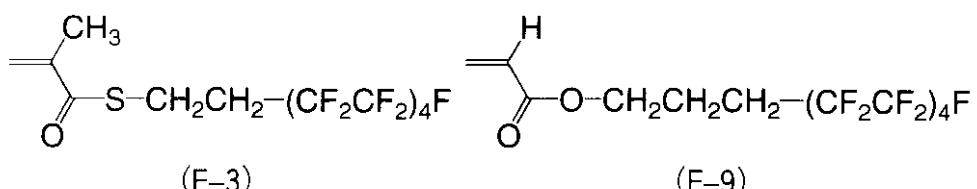
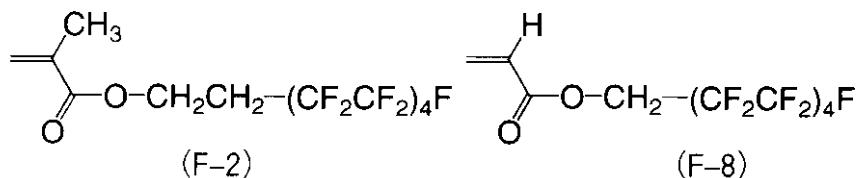
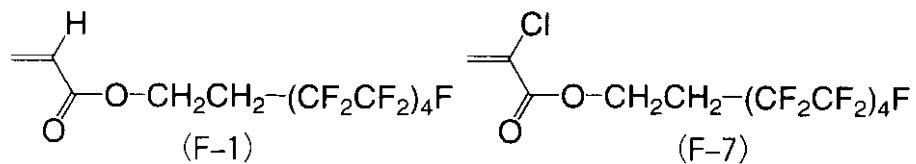
以下、本発明に用いられる前記（一般式II）で表されるモノマーの具体例を示す。

30

## 【0061】

【化12】

(n = 4 具体例)



【0062】

10

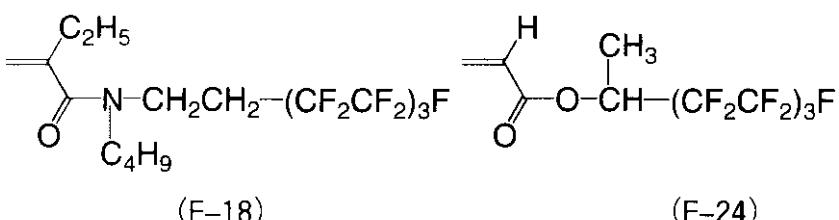
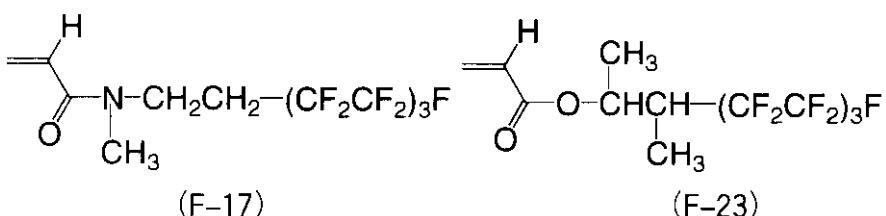
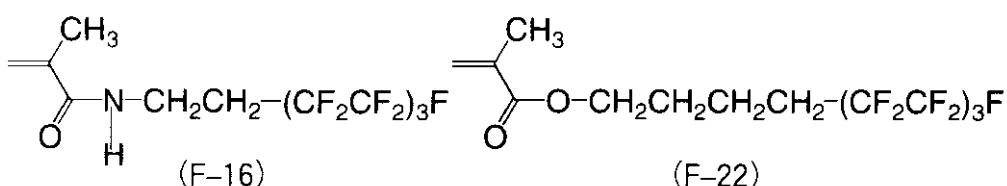
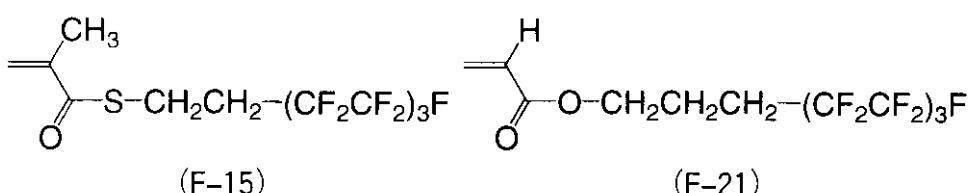
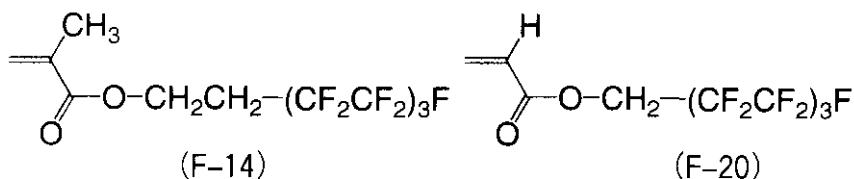
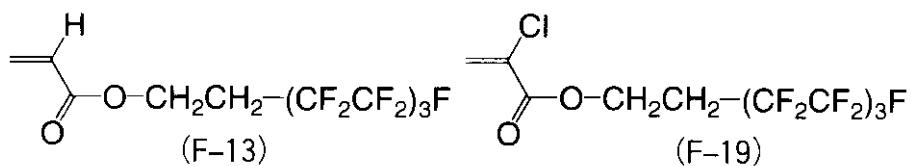
20

30

40

【化13】

(n = 3 具体例)



【0063】

10

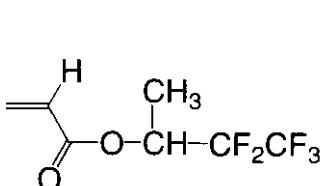
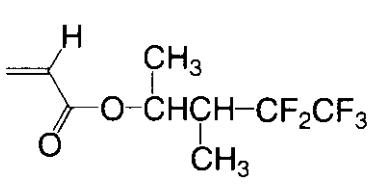
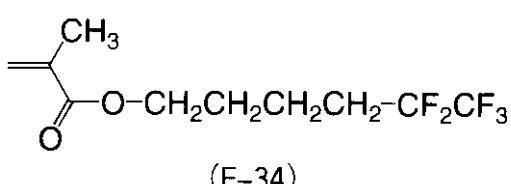
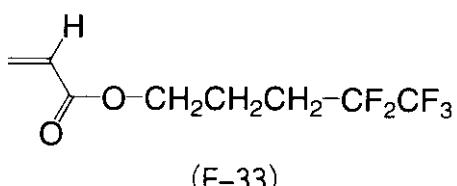
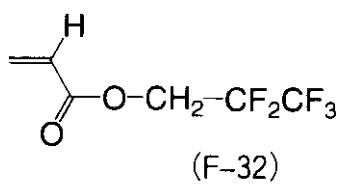
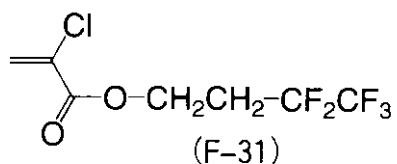
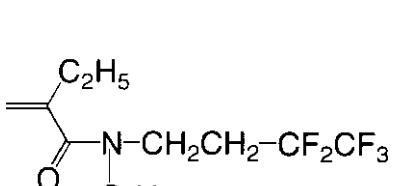
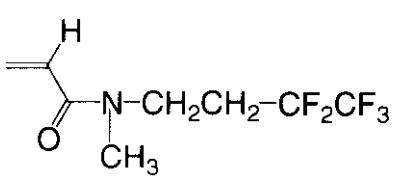
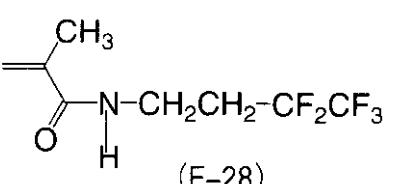
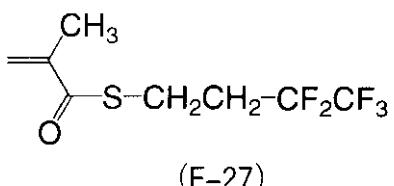
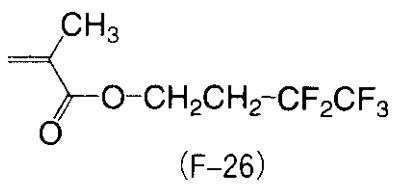
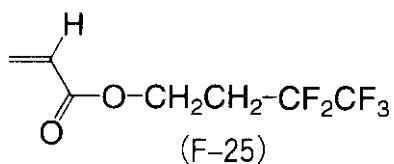
20

30

40

【化14】

(n = 1 具体例)



【0064】

10

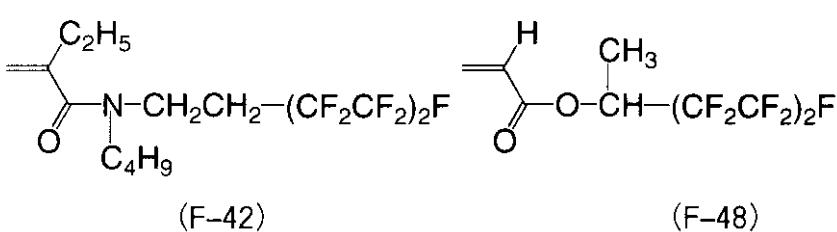
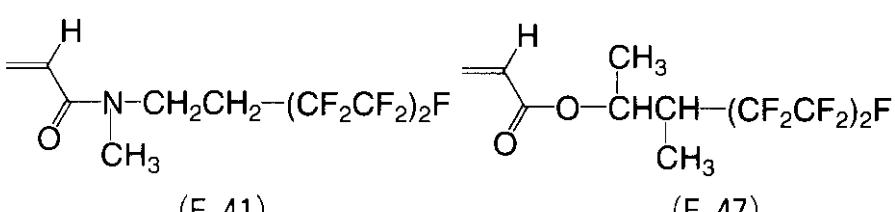
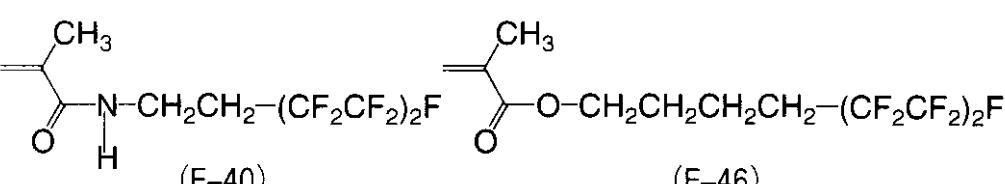
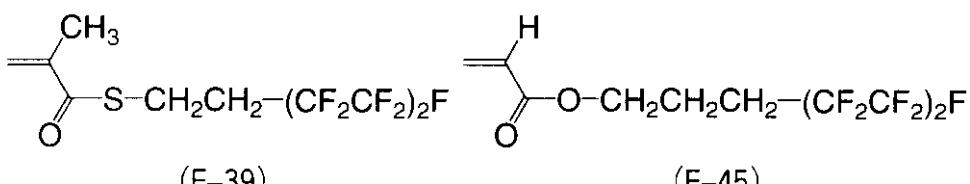
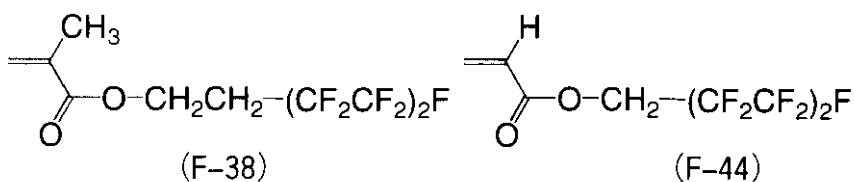
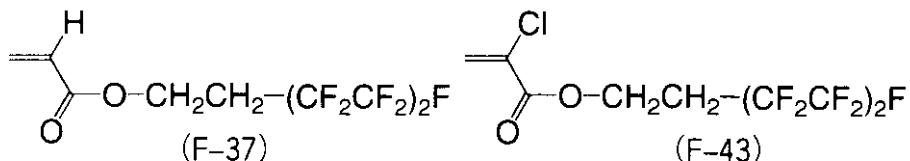
20

30

40

## 【化15】

(n = 2 具体例)



## 【0065】

ポリマーの合成に用いるモノマーとしては、上記(一般式II)で表されるモノマーの中でも、(一般式II)における「n」が1~10であることが好ましく、1~4であることがより好ましく、2、又は3であることが特に好ましい。

## 【0066】

前記したウレタン構造を形成するために用いるジオールとして、フルオロアルキル基を持つジオールを用いることにより、ポリマー中にフルオロアルキル基を導入することができる。フルオロアルキル基を持つジオールは、末端にエポキシ基を持つフルオロアルキル基を開2005-126357号公報に記載の方法に基づいて酸触媒によって処理する事で得ることができ、このような方法により、例えば、フルオロアルキル1,2-ジオールを収率よく得ることができる。

10

20

30

40

50

以下に、3-パーカルオロヘキシル-1,2-プロパンジオールの具体的な合成方法を示す。異なる炭素数のフルオロアルキル基についても同様の方法で得ることができる。

#### 【0067】

攪拌機、温度計、還流器付き分水器、窒素導入管を備えた反応容器に、メチルイソブチルケトン400g(4モル)及び3フッ化ホウ素・ジエチルエーテル錯体の50%ジエチルエーテル溶液1.55g(0.05モル)を仕込み、攪拌しながら、25で、E-1630、376g(1モル)を30分かけて滴下した後、25で1時間及び100で1時間攪拌を続け、1,3-ジオキソラン化した。

次いで、反応容器に水54g(3モル)を添加してから加熱すると、水/メチルイソブチルケトンが共沸して留出するので、メチルイソブチルケトンを分水器により除去し、水を反応容器に戻した。  
10

3時間後、メチルイソブチルケトンが留出しなくなったので、更に2時間加熱還流した後、100で圧力が1kPa以下になるまで反応容器内を減圧することにより、過剰の水を除去したところ、透明の粗生成物が373g得られた(粗収率95%)。

なお、この粗生成物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-パーカルオロヘキシル-1,2-プロパンジオールが9.8質量%含有されていることがわかった(収率9.3%)。

#### 【0068】

また、ポリマー中にフルオロアルキル基を導入するために、エポキシ基を持つフルオロアルキル基を含む化合物を用いることができる。このようなエポキシ基を持つフルオロアルキル化合物は、市販品としても入手可能であり、例えば、ダイキン社製E-1430, E-1630, E-1830, E-2030, E-5244, E-5444, E-5644, E-5844, E-7432などが挙げられる。  
20

#### 【0069】

##### 〔(a2)シロキサン構造〕

本発明における特定重合性ポリマーに含まれるシロキサン構造とは、「-Si-O-Si-」で示されるシロキサン骨格を部分構造として有していれば、特に制限はない。

本発明において、シロキサン構造を有する特定重合性ポリマーとしては、インク組成物の吐出安定性を上げ、インク組成物を塗膜としたときの表面偏析性を高くする観点から、側鎖にシロキサン構造を有する構造単位を含んで構成される化合物であることが好ましい。  
30

#### 【0070】

(A) 特定重合性ポリマーの分子内にシロキサン構造を導入する際に有用なシロキサン化合物は、市販品として入手することができ、例えば、信越化学工業社製、X-22-173DX、X-22-173BXなどの片末端反応性シリコーンが挙げられる。

また、反応性末端を有するシロキサンとカチオン重合性基をもつ化合物を反応させて、合成することができる。たとえば、チッソ株式会社製、サイラプレーンシリーズFM-0411, FM-0421, FM-0425のような片末端水酸基を持つ化合物とエピクロロヒドリンから合成することや、特開平11-80315号公報に記載の方法にて合成することができる。  
40

前記(A)特定重合性ポリマー中、前記シロキサン化合物に由来する部位(シロキサン構造の構造単位)の含有率は、インク組成物の表面張力の調整、溶解性、インク粘度等の観点から、1wt%~50wt%、であり、より好ましくは2wt%~40wt%であり、最も好ましくは3wt%~30wt%である。

前記(A)特定重合性ポリマー中、前記シロキサン化合物に由来する部位(シロキサン構造の構造単位)の分子量は、特定重合性ポリマーがインク液滴の表面配向性を向上する観点から、300~10,000であることが好ましく、300~3,000であることがより好ましい。

#### 【0071】

このような部分構造を側鎖に有する、本発明に係る( A )特定重合性ポリマーの重量平均分子量はインク組成物の粘度と硬化感度の観点から、2000～100000が好ましく、3000～80000がより好ましく、5000～60000が最も好ましい。なお、この重量平均分子量は、GPC測定法により求めることができる。

特定重合性ポリマー中、シロキサン構造などの偏析部位を持つ部分構造は、吐出安定性と溶解性の観点から、1wt%～50wt%が好ましく、2wt%～40wt%がより好ましく、3wt%～30wt%が最も好ましい。

ポリマー中重合性基を持つ部分構造は、硬化感度と柔軟性維持の観点から10wt%～90wt%、より好ましくは15wt%～90wt%、最も好ましくは20wt%～90wt%である。重合性基の含率が上記範囲において、十分なブロッキング抑制効果が得られ、膜の柔軟性が適切な範囲に維持される。よって、従来公知の、末端に重合性基を2～4つ有するウレタンオリゴマーを特定重合性ポリマーに代えて用いた場合には、十分な性能が得られない。

【0072】

( ( a3 ) 長鎖アルキル基 )

<炭素数6以上のアルキル基>

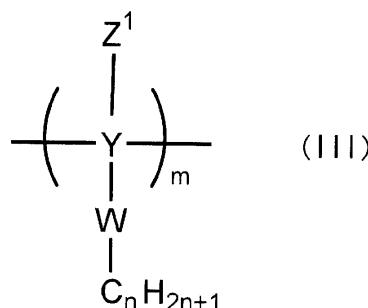
本発明の偏析性を有するアルキル基は、炭素数が6以上のアルキル基であれば特に限定されず、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖がより好ましい。炭素数は好ましくは6～40であり、より好ましくは6～18であり、更に好ましくは6～12である。

【0073】

ポリマーにおける側鎖に存在する炭素数6以上のアルキル基とは、下記一般式( III )における $-C_nH_{2n+1}$ で表される置換基であり、一般式( III )に示される構造単位を含むことによりポリマーに導入されることが好ましい。

【0074】

【化16】



【0075】

式( III )中、nは6～40の整数を表し、6～18が好ましく、6～12が偏析性の観点でより好ましい。

Yはポリマー主鎖を表し、この主鎖に $-C_nH_{2n+1}$ (炭素数6以上のアルキル基)が直接、または連結基介して結合する。

Wは単結合又は連結基を表し、単結合を表す場合、長鎖アルキル基がポリマー主鎖に直接結合することになる。Z¹は、水素原子又は1価の置換基を表す。

【0076】

式( III )における炭素数6以上のアルキル基を構造単位中に複数有していてもよく、その場合、Z¹の位置に連結基Wを介して炭素数6以上のアルキル基が結合する態様や、連結基Wが分岐構造或いは環構造を有し、Wを構成するいずれかの炭素原子の先端に別の炭素数6以上のアルキル基が連結している態様をとることができる。

上記Wとしては、炭素数1～20の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキレン、炭素数2～20の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルケニレン、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリーレン(単環、複素環)、-OC(=O)-、-OC(

10

20

30

40

50

= O ) Ar - 、 - OC ( = O ) O - 、 - OC ( = O ) O Ar - 、 - C ( = O ) NR - 、 - C ( = O ) NAr - 、 - SO<sub>2</sub>NR - 、 - SO<sub>2</sub>NAr - 、 - O - (アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ) 、 - OAr - アリーレンオキシ、ポリアリーレンオキシ) 、 - C ( = O ) O - 、 - C ( = O ) O - Ar - 、 - C ( = O ) Ar - 、 - C ( = O ) - 、 - SO<sub>2</sub>O - 、 - SO<sub>2</sub>OAr - 、 - OSO<sub>2</sub> - 、 - OSO<sub>2</sub>Ar - 、 - NR SO<sub>2</sub> - 、 - NAr SO<sub>2</sub> - 、 - NRC ( = O ) - 、 - NArC ( = O ) - 、 - NRC ( = O ) O - 、 - NArC ( = O ) O - 、 - OC ( = O ) NR - 、 - OC ( = O ) NAr - 、 - NAr - 、 - NR - 、 - N + RR' - 、 - N + RAr - 、 - N + ArAr' - 、 - S - 、 - SAR - 、 - ArS - 、 ヘテロ環基 (ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3ないし12員環の単環、縮合環) 、 - OC ( = S ) - 、 - OC ( = S ) Ar - 、 - C ( = S ) O - 、 - C ( = S ) OAr - 、 - C ( = S ) OAr - 、 - C ( = O ) S - 、 - C ( = O ) SAR - 、 - ArC ( = O ) - 、 - ArC ( = O ) NR - 、 - ArC ( = O ) NAr - 、 - ArC ( = O ) O - 、 - ArC ( = O ) O - 、 - ArC ( = O ) S - 、 - ArC ( = S ) O - 、 - ArO - 、 - ArNR - 等が挙げられる。  
10

なお、上記R、R'は、水素原子、直鎖または分岐のアルキル基、鎖状または環状のアルキル基、直鎖または分岐のアルケニル基、鎖状または環状のアルケニル基、直鎖または分岐のアルキニル基、鎖状または環状のアルキニル基を表し、Ar、Ar'はアリール基を表す。

#### 【0077】

このような連結基の中でも炭素数6~20のアリーレン (単環、複素環) 、 - C ( = O ) NR - 、 - C ( = O ) NAr - 、 - O - (アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ) 、 - OAr - (アリーレンオキシ、ポリアリーレンオキシ) 、 - C ( = O ) O - 、 - C ( = O ) O - Ar - 、 - C ( = O ) Ar - 、 - S - 、 - SAR - 、 - ArS - 、 - ArC ( = O ) - 、 - ArC ( = O ) O - 、 - ArC ( = O ) O - 、 - ArO - 、 - ArNR - 等が好ましく、炭素数6~20のアリーレン (単環、複素環) 、 - C ( = O ) NR - 、 - C ( = O ) NAr - 、 - O - (アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ) 、 - OAr - (アリーレンオキシ、ポリアリーレンオキシ) 、 - C ( = O ) O - 、 - C ( = O ) O - Ar - 、 - SAR - 、 - ArS - 、 - ArC ( = O ) - 、 - ArC ( = O ) O - 、 - ArC ( = O ) O - 、 - ArO - 、 - ArNR - 等がより好ましい。  
20

#### 【0078】

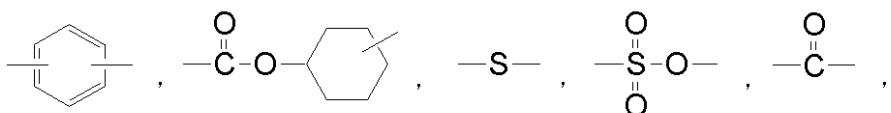
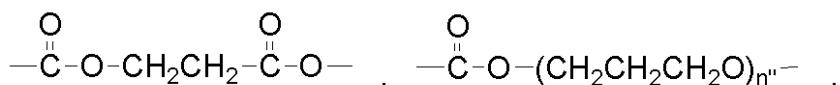
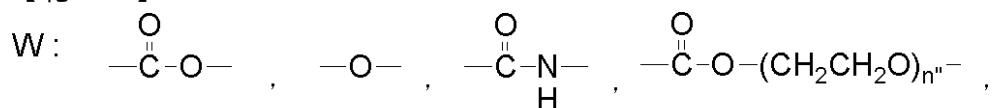
また、上記Wで表される連結基としては、ここで挙げた連結基を2種類以上組み合わせたものであってもよい。

以下に、このようなWで表される2価の置換基として、インク表面への偏析性の観点から特に好ましい具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

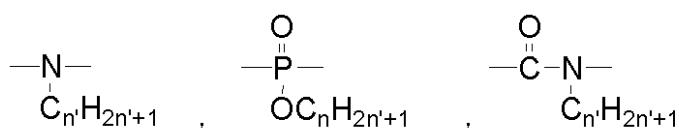
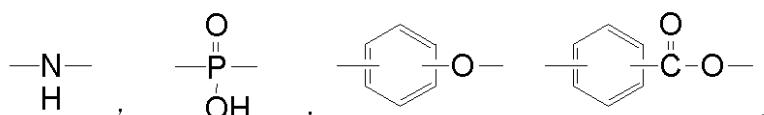
#### 【0079】

30

## 【化17】



10



20

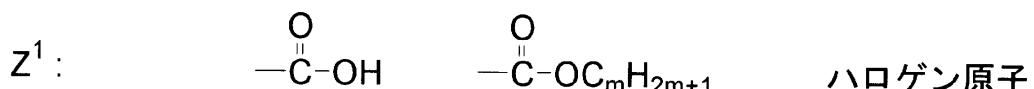
( $n' = 1 \sim 40$ 、 $n'' = 1 \sim 20$ )

## 【0080】

また、 $Z^1$ としては、連結基Wを介して長鎖アルキル基が結合している態様に加え、以下に挙げる基なども好ましく例示される。ここで、mが6以上20以下とすることで、このような態様で長鎖アルキル基を有することもできる。

## 【0081】

## 【化18】



30

( $m = 1 \sim 20$ )

## 【0082】

ポリマー中、前記炭素数6以上のアルキル基を含むモノマーの含有率は、偏析性の観点から1wt%~50wt%、であり、より好ましくは2wt%~40wt%であり、最も好ましくは3wt%~30wt%である。

40

## 【0083】

なお、本発明の特定重合性ポリマーを構成するシロキサン構造を含む部分構造以外の部分構造としては、本発明の効果を損なわない範囲において、インクとの相溶性、ポリマーTgの調整するために他の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。エチレングリコール、ブレピレングリコール、などの分子量両末端ジオール型アルキレンオキサイド、3級アミン基含有ジオール、エチレンオキサイド変性ポリカプロラクタム、このような他の構造単位は、特定重合性ポリマー中、0~50質量%、より好ましくは0~40質量%、最も好ましくは0~30質量%であることが好ましい。

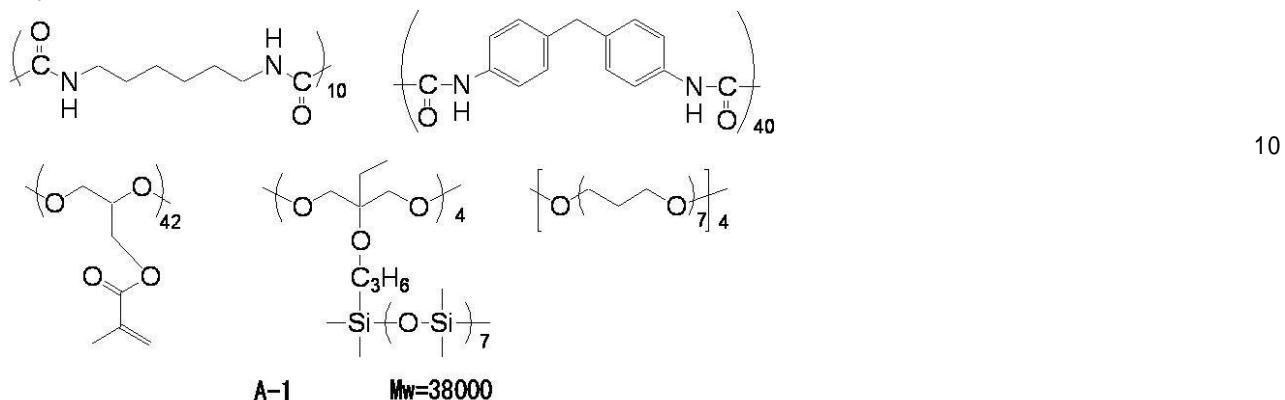
## 【0084】

50

以下に、本発明における特定重合性ポリマーの好ましい具体例〔例示化合物(A-1)～(A-3)〕及び〔参考化合物(A-4)～(A-12)〕をその重量平均分子量と共に挙げるが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

( 0 0 8 5 )

【化 1 9】



A-1 Mw=38000

20

Chemical structures of four polymers labeled A-2, showing repeating units with subscripts indicating their number of repeating units in the polymer chain:

- Top left: A polymer repeating unit consisting of a 10-unit chain of  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$  groups.
- Top right: A polymer repeating unit consisting of a 40-unit chain of  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$  groups attached to a cyclohexane ring with a hydroxyl group and a methyl group.
- Bottom left: A polymer repeating unit consisting of a 3-unit chain of  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$  groups attached to a  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{O})_7$  group.
- Bottom right: A polymer repeating unit consisting of a 47-unit chain of  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$  groups attached to a  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2$  group.

**A-2       $M_w=42000$**

A-2  $M_w=42000$

$$\begin{array}{c}
 \text{Left:} \quad \left( \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O}) \right)_{10} \\
 \text{Right:} \quad \left( \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O}) \right)_{40}
 \end{array}$$

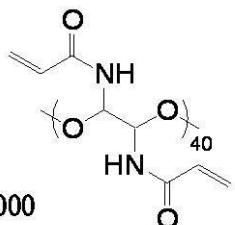
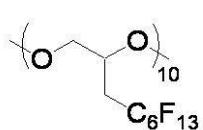
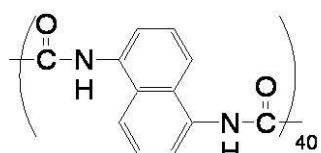
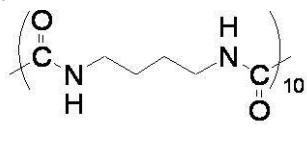

  
**A-3**


  
**Mw=35000**

M<sub>w</sub>=35000

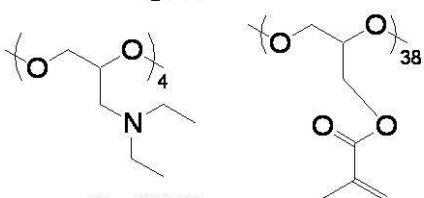
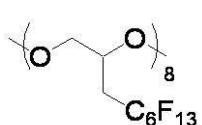
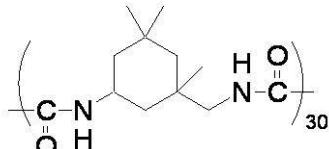
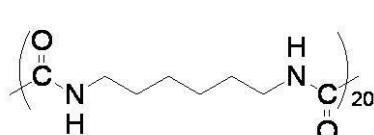
【 0 0 8 6 】

【化20】



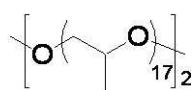
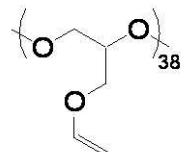
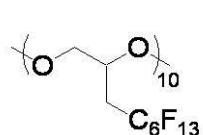
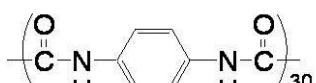
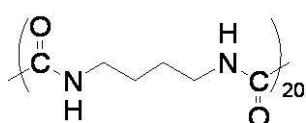
A-4 Mw=30000

10



A-5 Mw=28000

20

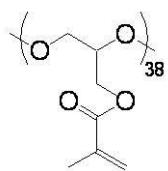
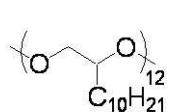
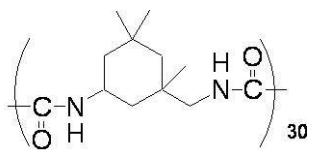
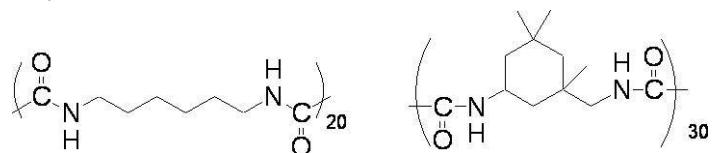


A-6 Mw=48000

30

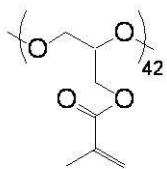
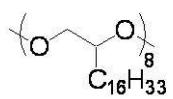
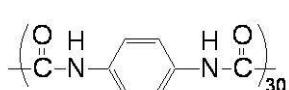
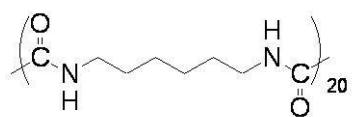
【0087】

【化 2 1】



10

A-7 Mw=56000

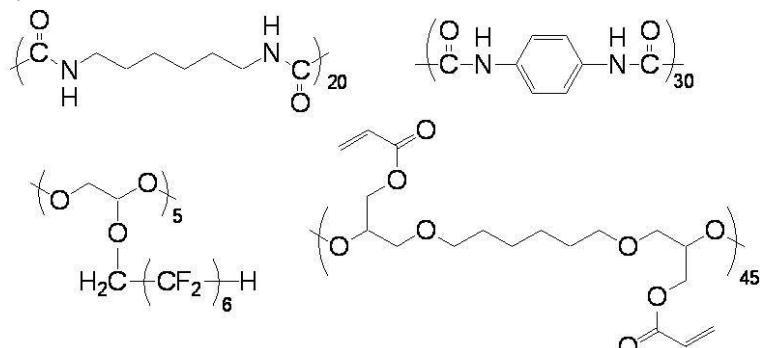


20

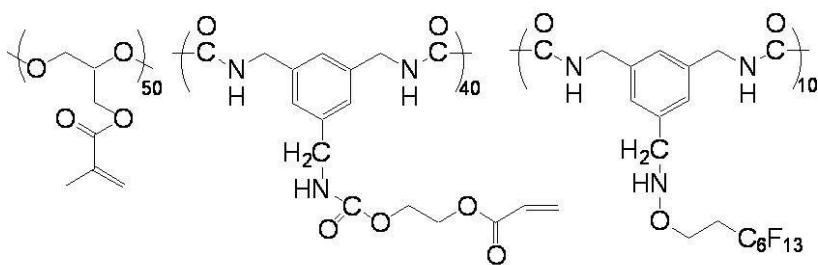
A-8 Mw=58000

【 0 0 8 8 】

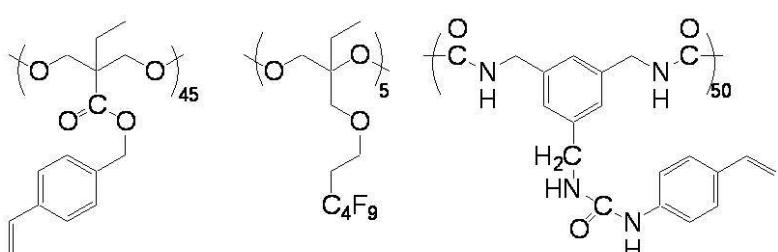
## 【化22】



A-9 Mw=44000



A-10 Mw=80000

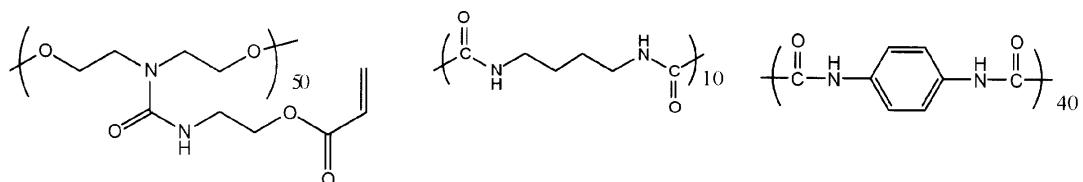


A-11 Mw=69000

30

## 【0089】

## 【化23】



A-12 Mw=81000

## 【0090】

これらのうち、画質と吐出安定性の観点からは、(A-1)等が好ましい。

(A) 特定重合性ポリマーは、偏析部位を有するジオール成分を用いて例えば、特開2005-250438公報記載の方法により一段階で合成することができる。

このように(A)特定重合性ポリマーを合成する際、重合性基や偏析部位は、ポリマー合成語に導入することもできるが、重合性基、偏析部位を有するジオール、重合性基、偏

50

席部位を有するジイソシアナートを原料として用いることで、一段階反応特定ポリマーであるウレタン化合物を得ることもできる。後者の方法を採る場合には、重合性基及び偏析部位は、ジオール、ジイソシアネートのいずれに導入してもよく、双方に導入することもできる。また、(A)特定ポリマーの分子量を制御する目的で、ポリマーがゲル化しない範囲において、原料として多官能ジオール、多官能イソシアネート化合物を小量併用することができる。

## 【0091】

本発明のインク組成物には、前記(A)特定重合性ポリマーを1種のみ添加してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のインク組成物に含有される特定重合性ポリマーの含有量は、インク組成物全固体分中、0.2質量%~5質量%が好ましく、0.2質量%~3質量%がより好ましく、0.2質量%~1.5質量%が更に好ましい。

含有量が上記範囲において、十分なブロッキング抑制効果が得られ、インク画像が柔軟であり、且つ、インクジェット記録用途に用いた場合にも、吐出性を阻害しない傾向となり好ましい。

## 【0092】

## [(B)前記(A)重合性ポリマーとは構造の異なる重合性化合物]

本発明のインク組成物には、(A)特定重合性ポリマーに加えて、これとは構造の異なる、一般に硬化性組成物に用いられる公知の重合性化合物を含有する。このような重合性化合物を以下、適宜、(B)他の重合性化合物と称する。(B)他の重合性化合物は、ラジカル重合性化合物を目的に応じて使用することができる。

## 【0093】

## [(B-1)ラジカル重合性化合物]

(B)他の重合性化合物として用いられる(B-1)ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であって、前述の(A)特定重合性ポリマーとは異なる構造を有するものであればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

## 【0094】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、ステレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

## 【0095】

具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラクリレート、ジペンタエリスリトールテトラクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エ

10

20

30

40

50

チルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2, 2 - ビス(4 - メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品若しくは業界で公知のラジカル重合性乃至架橋性のモノマー、オリゴマー、及びポリマーを用いることができる。

## 【0096】

また、ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号等の各公報に記載されている光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性化合物材料が知られており、これらも本発明のインク組成物に適用することができる。

## 【0097】

更に、ラジカル重合性化合物として、ビニルエーテル化合物を用いることも好ましい。好適に用いられるビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-O-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度の観点から、ジビニルエーテル化合物、トリビニルエーテル化合物が好ましく、特に、ジビニルエーテル化合物が好ましい。ビニルエーテル化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

## 【0098】

本発明のインク組成物全固形分中、(B-1)ラジカル重合性化合物の含有量は、50質量%～90質量%であることが好ましく、より好ましくは55質量%～90質量%であり、更に好ましくは、60質量%～85質量%である。上記範囲とすることで硬化性と色再現性が良好な塗膜が得られる。

更に塗膜の柔軟性を向上させるために、ラジカル重合性化合物中の単官能モノマーの含有量は、60質量%～100質量%が好ましく、70質量%～100質量%がより好ましく、80質量%～100質量%が更に好ましい。

## 【0099】

本発明のインク組成物がさらに含みうるカチオン重合性化合物としては、放射線の照射により酸を発生する化合物から発生する酸により重合反応を開始し、硬化する化合物であ

10

20

30

40

50

れば特に制限はなく、光カチオン重合性化合物として知られる各種公知のカチオン重合性のモノマーの中から適宜選択して使用することができる。開環重合性化合物としては、例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、同2001-40068号、同2001-55507号、同2001-310938号、同2001-310937号、同2001-220526号などの各公報に記載されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

【0100】

エポキシ化合物としては、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド、芳香族エポキシドなどが挙げられる。

芳香族エポキシドとしては、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルが挙げられ、例えば、ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0101】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく挙げられる。

【0102】

脂肪族エポキシドとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等が挙げられる。その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテルに代表されるポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0103】

エポキシ化合物は、単官能であっても多官能であってもよい。

本発明に用いうる单官能エポキシ化合物の例としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

【0104】

また、多官能エポキシ化合物の例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシ

10

20

30

40

50

クロヘキシル - 5 , 5 - スピロ - 3 , 4 - エポキシ ) シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ) アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4 - ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス ( 3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル ) アジペート、3 , 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3 ' , 4 ' - エポキシ - 6 ' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキサン ) 、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル ) エーテル、エチレンビス ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート ) 、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、1 , 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1 , 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1 , 1 , 3 - テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1 , 2 , 7 , 8 - ジエポキシオクタン、1 , 2 , 5 , 6 - ジエポキシシクロオクタン等が挙げられる。  
 10

## 【 0105 】

これらのエポキシ化合物のなかでも、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが、硬化速度に優れるという観点から好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

## 【 0106 】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n - プチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル - O - プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。  
 30

## 【 0107 】

ビニルエーテル化合物は、単官能であっても多官能であってもよい。

具体的には、単官能ビニルエーテルの例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n - プチルビニルエーテル、t - プチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、n - ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4 - メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2 - ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、2 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられる。  
 40

## 【 0108 】

また、多官能ビニルエーテルの例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテ  
 50

ル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペニタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペニタエリスリトールペニタビニルエーテル、ジペニタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペニタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペニタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペニタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。

## 【0109】

ビニルエーテル化合物としては、ジ又はトリビニルエーテル化合物が、硬化性、被記録媒体との密着性、形成された画像の表面硬度などの観点から好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。

## 【0110】

オキセタン化合物としては、オキセタン環を有する化合物を指し、特開2001-220526、同2001-310937、同2003-341217の各公報に記載される如き、公知オキセタン化合物を任意に選択して使用できる。

本発明に使用しうるオキセタン環を有する化合物としては、その構造内にオキセタン環を1~4個有する化合物が好ましい。このような化合物を使用することで、組成物の粘度をハンドリング性の良好な範囲に維持することが容易となり、また、硬化後の組成物と被記録媒体との高い密着性を得ることができる。

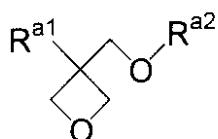
## 【0111】

分子内に1~2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式(1)~(3)で示される化合物等が挙げられる。

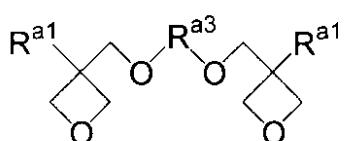
## 【0112】

## 【化24】

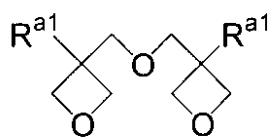
(1)



(2)



(3)



## 【0113】

上記一般式(1)~(3)中、R<sup>a1</sup>は、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基、又はチエニル基を表す。分子内に2つのR<sup>a1</sup>が存在する場合、それらは同じであっても異なるものであって

10

20

30

40

50

もよい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、フルオロアルキル基としては、これらアルキル基の水素のいずれかがフッ素原子で置換されたものが好ましく挙げられる。

【0114】

上記一般式(1)中、 $R^{a2}$ は、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数2～6個のアルケニル基、芳香環を有する基、炭素数2～6個のアルキルカルボニル基、炭素数2～6個のアルコキシカルボニル基、炭素数2～6個のN-アルキルカルバモイル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等が挙げられる。芳香環を有する基としては、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基としては、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等が挙げられる。アルキコキシカルボニル基としては、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

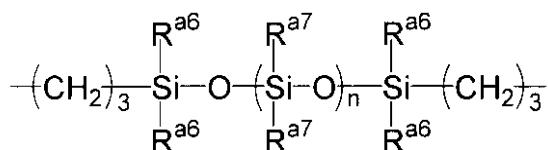
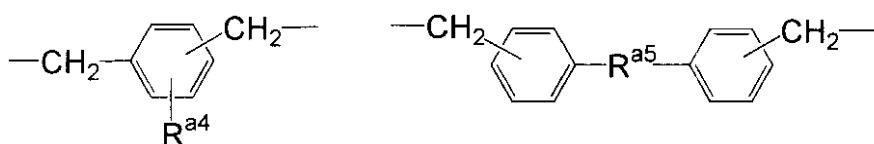
N-アルキルカルバモイル基としては、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ベンチルカルバモイル基等が挙げられる。

【0115】

上記一般式(2)中、 $R^{a3}$ は、線状又は分枝状アルキレン基、線状又は分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、線状又は分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基又はカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基、又は、以下に示す基を表す。アルキレン基としては、例えは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられる。ポリ(アルキレンオキシ)基としては、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等が挙げられる。不飽和炭化水素基としては、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

【0116】

【化25】



【0117】

上記多価基において、 $R^{a4}$ は、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又はカルバモイル基を表す。

$R^{a5}$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、又は、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す。

$R^{a6}$ は、炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基を表し、nは0～2000の整数である。

$R^{a7}$ は炭素数1～4個のアルキル基、アリール基、又は、下記構造を有する1価の基を表す。

10

20

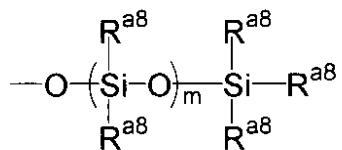
30

40

50

【0118】

【化26】



【0119】

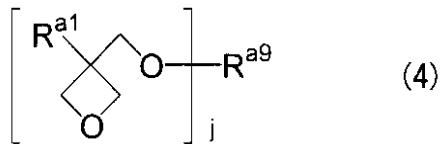
上記一価の基において、 $\text{R}^{a8}$  は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、又はアリール基であり 10  
 、 $m$  は 0 ~ 100 の整数である。

【0120】

3 ~ 4 個のオキセタン環を有する化合物としては、下記一般式 (4) で示される化合物  
 が挙げられる。

【0121】

【化27】



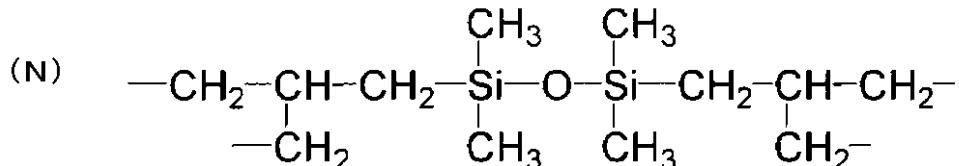
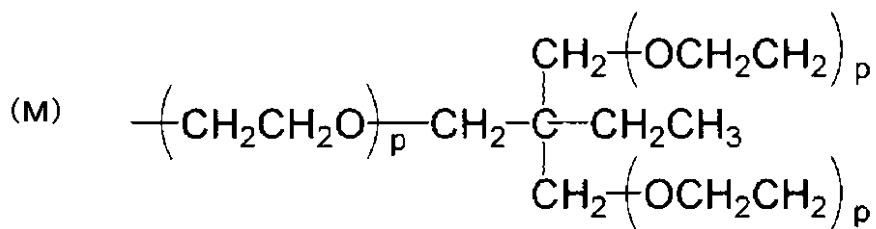
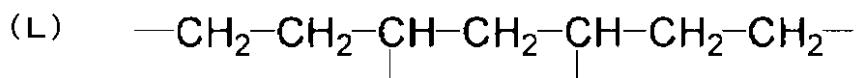
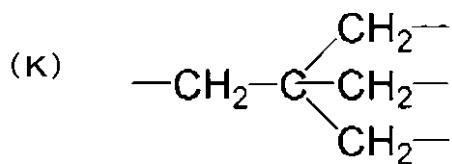
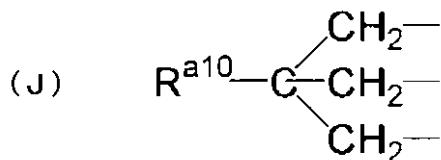
20

【0122】

一般式 (4) において、 $\text{R}^{a1}$  は、前記一般式 (1) における  $\text{R}^{a1}$  と同義である。また、 $\text{R}^{a9}$  は多価連結基であり、例えば、下記 (J) ~ (L) で示される基等の炭素数 1 ~ 12 の分枝状アルキレン基、下記 (M) で示される基等の分枝状ポリ (アルキレンオキシ) 基、又は下記 (N) で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 $j$  は、3 又は 4 である。

【0123】

【化 2 8】



[ 0 1 2 4 ]

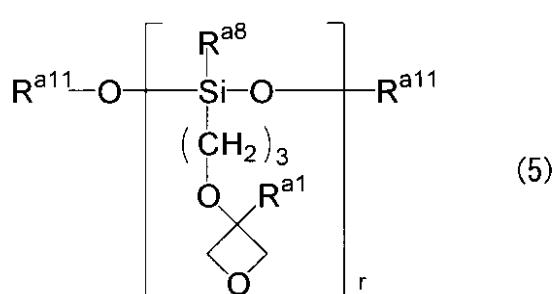
上記 (J) において、 $R^{a-1,0}$  は、メチル基、エチル基、又はプロピル基を表す。また、上記 (M) において、 $p$  は 1 ~ 10 の整数である。

〔 0 1 2 5 〕

また、本発明に好適に使用しうるオキセタン化合物の別の態様として、側鎖にオキセタン環を有する下記一般式(5)で示される化合物が挙げられる。

〔 0 1 2 6 〕

### 【化 2 9】



【 0 1 2 7 】

一般式(5)において、 $R^{a-1}$ は、前記一般式(1)における $R^{a-1}$ と同義である。 $R$  50

$R^{a-8}$  は、上記一価の基における  $R^{a-8}$  と同義である。 $R^{a-1-1}$  はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 $r$  は 1 ~ 4 である。

【 0 1 2 8 】

このようなオキセタン環を有する化合物については、前記特開2003-341217公報、段落番号〔0021〕乃至〔0084〕に詳細に記載され、ここに記載の化合物は本発明にも好適に使用しうる。

本発明で使用するオキセタン化合物の中でも、組成物の粘度と粘着性の観点から、オキセタン環を1個有する化合物を使用することが好ましい。

【 0 1 2 9 】

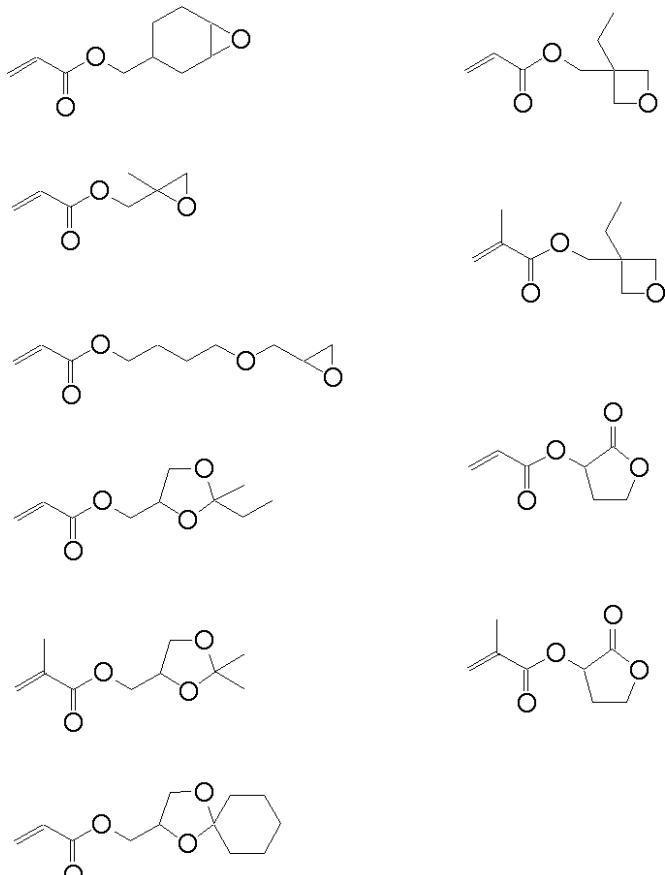
### 〔(B-3) 開環重合反応部位とラジカル重合反応部位とを有する化合物〕

また、(B)他の重合性化合物として、開環重合反応部位とラジカル重合反応部位とを有する化合物を用いることもできる。このような化合物としては市販品として、ブレンマーギー (日本油脂(株)社製)、OXE-10 (大阪有機化学工業(株)社製)、OXE-30 (大阪有機化学工業(株)社製)、サイクロマーA400 (ダイセル化学(株)社製)、4HBAGE (日本化成(株)社製)、GBLA (大阪有機化学工業(株)社製)、M-GMA (ダイセル化学(株)社製)、サイクロマーM100 (ダイセルサイテック(株)社製)等が挙げられる。

開環重合性化合物であって、ラジカル重合性基を有する化合物としては、例えば下記に示すような化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[ 0 1 3 0 ]

【化 3 0】



[ 0 1 3 1 ]

(B) 他の重合性化合物は1種のみを用いてもよく、2種以上併用してもよい。

本発明のインク組成物全固形分中、(B) 他の重合性化合物の含有量は、50質量%～90質量%であることが好ましく、より好ましくは55質量%～90質量%であり、更に好ましくは、60質量%～85質量%である。上記範囲とすることで硬化性と色再現性が

良好な塗膜が得られる。

更に塗膜の柔軟性を向上させるために、(B)他の重合性化合物中の単官能モノマーの含有量は、60質量%～100質量%が好ましく、70質量%～100質量%がより好ましく、80質量%～100質量%が更に好ましい。

【0132】

[(C)光重合開始剤]

本発明のインク組成物は、(C)光重合開始剤を含有する。(C)光重合開始剤としては、公知の重合開始剤を、併用する前記(B)他の重合性化合物の種類、インク組成物の使用目的に応じて、適宜選択して使用することができる。

本発明のインク組成物に使用する(C)光重合開始剤は、外部エネルギー(光)を吸収して重合開始種を生成する化合物である。光には、活性放射線、すなわち、線、線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線が例示できる。

【0133】

[(C-1)ラジカル重合開始剤]

(C)光重合開始剤は公知の化合物が使用できるが、本発明で使用し得る好ましい(C)光重合開始剤のうち、(C-1)ラジカル重合開始剤としては、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィンオキシド化合物、(c)芳香族オニウム塩化合物、(d)有機過酸化物、(e)チオ化合物、(f)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(h)ボレート化合物、(i)アジニウム化合物、(j)メタロセン化合物、(k)活性エステル化合物、(l)炭素ハロゲン結合を有する化合物、並びに(m)アルキルアミン化合物等が挙げられる。

【0134】

これらのラジカル重合開始剤は、上記(a)～(m)の化合物を単独もしくは組み合わせて使用してもよい。本発明におけるラジカル重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

【0135】

(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、及び、(e)チオ化合物の好ましい例としては、"RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY", J. P. FOUASSIER, J.F.RABEK (1993)、pp. 77～117記載のベンゾフェノン骨格又はチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。より好ましい例としては、特公昭47-6416号公報記載の-チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報記載の-置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の-アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。

【0136】

これらのなかでも、本発明において、重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物を使用することが好ましく、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(Irgacure 819:チバスペシャルティケミカルズ社製)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフェニルホ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(Darocur TPO:チバスペシャルティケミカルズ社製、Lucirin TPO: BASF社製)などが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0137】

(c) 芳香族オニウム塩化合物としては、周期律表の15、16及び17族の元素、具体的にはN、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、又はIの芳香族オニウム塩が含まれる。例えば、欧州特許104143号明細書、米国特許4837124号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-96514号公報に記載されるヨードニウム塩類、欧州特許370693号、同233567号、同297443号、同297442号、同279210号、及び同422570号の各明細書、米国特許3902144号、同4933377号、同4760013号、同4734444号、及び同2833827号の各明細書に記載されるジアゾニウム塩類（置換基を有してもよいベンゼンジアゾニウム等）、ジアゾニウム塩樹脂類（ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド樹脂等）、N-アルコキシピリジニウム塩類等（例えば、米国特許4,743,528号明細書、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、及び特公昭46-42363号の各公報等に記載されるもので、具体的には1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート等）、更には特公昭52-147277号、同52-14278号、及び同52-14279号の各公報記載の化合物が好適に使用される。活性種としてラジカルや酸を生成する。

## 【0138】

(d) 有機過酸化物としては、分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、3,3',4,4'-テトラ-（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-（t-アミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-（t-ヘキシルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-（t-オクチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-（クミルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル系の化合物が好ましい。

## 【0139】

(f) ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号公報、特公昭44-86516号公報記載のロフインダイマー類、例えば2,2'-ビス（o-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（o-ブロモフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（o,p-ジクロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（o-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラ（m-メトキシフェニル）ビイミダゾール、2,2'-ビス（o,o'-ジクロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（o-ニトロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（o-メチルフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（o-トリフルオロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

## 【0140】

(g) ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノベンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンスルホニルオキシイミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

## 【0141】

(h) ボレート化合物の例としては、米国特許3,567,453号、同4,343,891号、ヨーロッパ特許109,772号、同109,773号の各明細書に記載されている化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

(i) アジニウム塩化合物の例としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号、及び特公昭46-42363号の各公報記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0142】

(j) メタロセン化合物の例としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-4705号の各公報記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号、特開平1-152109号の各公報記載の鉄-アレン錯体を挙げることができる。

前記チタノセン化合物の具体例としては、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペニタフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-シクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペニタフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジ-メチルシクロペニタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペニタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(メチルスルホニアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペニタジエニル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチルビアロイル-アミノ)フェニル]チタン等を挙げることができる。

【0143】

(k) 活性エステル化合物の例としては、欧州特許0290750号、同046083号、同156153号、同271851号、及び同0388343号の各明細書、米国特許3901710号、及び同4181531号の各明細書、特開昭60-198538号、及び特開昭53-133022号の各公報に記載されるニトロベンズルエステル化合物、欧州特許0199672号、同84515号、同199672号、同044115号、及び同0101122号の各明細書、米国特許4618564号、同4371605号、及び同4431774号の各明細書、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、及び特開平4-365048号の各公報記載のイミノスルホネート化合物、特公昭62-6223号、特公昭63-14340号、及び特開昭59-174831号の各公報に記載される化合物等が挙げられる。

【0144】

(l) 炭素ハロゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、例えば、若林ら著、Bu II. Chem. Soc. Japan、42、2924(1969)記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、獨国特許337024号明細書記載の化合物等を挙げることができる。

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.、29、1527(1964)記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物等を挙げることができる。ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、ドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、ドイツ特許第3021590号に記載の化合物群、あるいはドイツ特許第3021599号に記載の化合物群等を挙げることができる。

【0145】

本発明において(C-1)ラジカル重合開始剤は単独で用いてもよいし、併用してもよい。効果の観点からは、2種以上の(C-1)ラジカル重合開始剤を併用することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0146】

## 【(C-2)カチオン重合開始剤】

本発明においては、(C)光重合開始剤として、さらに、(C-2)カチオン重合開始剤を含有してもよい。(C-2)カチオン重合開始剤としては、公知の光酸発生剤が挙げられる。ここで、光酸発生剤とは、放射線の照射により酸を発生する化合物をいう。

本発明に用いられる光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、或いはマイクロレジスト等に使用されている光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームなどの照射により酸を発生する化合物を適宜選択して使用することができる。

10

## 【0147】

このような光酸発生剤としては、例えば、放射線の照射により分解して酸を発生する、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネット等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

## 【0148】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p 31 (1988)、欧洲特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、

20

## 【0149】

J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧洲特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、

30

## 【0150】

J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Cur

40

50

ing ASIA, p 478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986)、T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007 (1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、

10

## 【0151】

S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photocem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinsteine et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985)、H. M. Houlahan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlahan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧洲特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

20

## 【0152】

M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35 (8)、G. Berner et al, J. Rad. Curing, 13 (4)、W. J. Mijss et al, Coating Technol., 55 (697), 45 (1983)、Akzo、H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37 (3)、欧洲特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同第618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネ-ト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

30

## 【0153】

また、これらの光により酸を発生する基、或いは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, M

40

50

akromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914,407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

## 【0154】

更にV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、歐州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

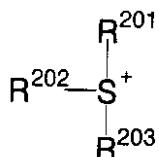
## 【0155】

本発明に使用しうる光酸発生剤の好ましい化合物としては、下記一般式 (b1)、(b2)、(b3) で表される化合物を挙げることができる。

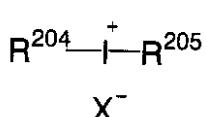
## 【0156】

## 【化31】

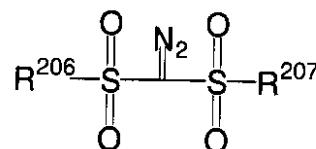
10



(b1)



(b2)



(b3)

20

## 【0157】

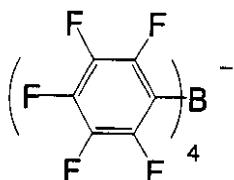
一般式 (b1) において、R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup> 及び R<sup>203</sup> は、各々独立に有機基を表す。

30

X<sup>-</sup> は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> や以下に示す基などが挙げられ、好ましくは炭素原子を有する有機アニオンである。

## 【0158】

## 【化32】



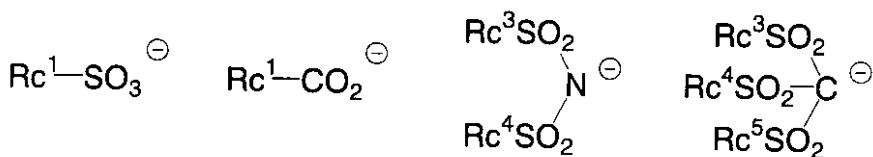
40

## 【0159】

好ましい有機アニオンとしては、下式に示す有機アニオンが挙げられる。

## 【0160】

## 【化33】



## 【0161】

R<sub>c</sub><sup>1</sup> は、有機基を表す。

10

R<sub>c</sub><sup>1</sup> で表される有機基としては、炭素数 1 ~ 30 のものが挙げられ、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらの複数が、単結合、-O-、-CO-、-S-、-SO<sub>3</sub>-、-SO<sub>2</sub>N(R<sub>d</sub><sup>1</sup>)-などの連結基で連結された基を挙げることができる。R<sub>d</sub><sup>1</sup> は、水素原子、又はアルキル基を表す。

## 【0162】

R<sub>c</sub><sup>3</sup>、R<sub>c</sub><sup>4</sup>、R<sub>c</sub><sup>5</sup> は、各々独立に、有機基を表す。

R<sub>c</sub><sup>3</sup>、R<sub>c</sub><sup>4</sup>、又はR<sub>c</sub><sup>5</sup> で表される有機基として、好ましくは、R<sub>c</sub><sup>1</sup> における好ましい有機基と同じものを挙げることができ、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のパーフロロアルキル基である。

R<sub>c</sub><sup>3</sup> と R<sub>c</sub><sup>4</sup> が結合して環を形成してもよい。

20

R<sub>c</sub><sup>3</sup> と R<sub>c</sub><sup>4</sup> が結合して形成される基としては、アルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数 2 ~ 4 のパーフロロアルキレン基である。

## 【0163】

R<sub>c</sub><sup>1</sup>、R<sub>c</sub><sup>3</sup> ~ R<sub>c</sub><sup>5</sup> で表される有機基として、最も好ましくは、1 位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

## 【0164】

一般式 (b1) 中、R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup> 又は R<sup>203</sup> で表される有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 である。

30

また、R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

## 【0165】

R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup> 又は R<sup>203</sup> で表される有機基の具体例としては、後述する化合物 (b1-1)、(b1-2)、(b1-3) において対応する基を挙げることができる。

## 【0166】

なお、光酸発生剤は、一般式 (b1) で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (b1) で表される化合物の R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> のうち少なくともひとつが、一般式 (b1) で表される他の化合物における R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> の少なくともひとつと直接、又は、連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

40

## 【0167】

一般式 (b1) で表される化合物として、更に好ましくは、以下に説明する化合物 (b1-1)、(b1-2)、及び (b1-3) を挙げることができる。

## 【0168】

化合物 (b1-1) は、上記一般式 (b1) の R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

## 【0169】

50

アリールスルホニウム化合物は、 $R^{201} \sim R^{203}$  の全てがアリール基でもよいし、 $R^{201} \sim R^{203}$  の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

【0170】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物等を挙げることができる。

【0171】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、インドール残基、ピロール残基、などのヘテロアリール基が好ましく、更に好ましくはフェニル基、インドール残基である。アリールスルホニム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

10

【0172】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基としては、炭素数1～15の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基としては、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

20

【0173】

$R^{201} \sim R^{203}$  で表されるアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数1～12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R^{201} \sim R^{203}$  のうち、いずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R^{201} \sim R^{203}$  がアリール基の場合には、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

30

【0174】

次に、化合物（b1-2）について説明する。

化合物（b1-2）は、式（b1）における $R^{201} \sim R^{203}$  が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

$R^{201} \sim R^{203}$  で表される芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20の有機基である。

$R^{201} \sim R^{203}$  は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ビニル基であり、より好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

40

【0175】

$R^{201} \sim R^{203}$  で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができ、直鎖、分岐2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【0176】

$R^{201} \sim R^{203}$  表されるシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることがで

50

き、環状 2 - オキソアルキル基がより好ましい。

【0177】

R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> 表される直鎖、分岐、環状 2 - オキソアルキル基としては、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の 2 位に > C = O を有する基を挙げることができる。

R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> 表されるアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

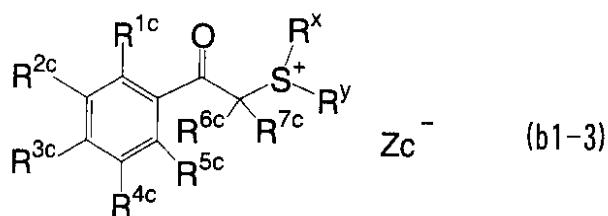
【0178】

次に、化合物 (b1 - 3) について説明する。

化合物 (b1 - 3) とは、以下の一般式 (b1 - 3) で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0179】

【化34】



【0180】

一般式 (b1 - 3) において、R<sup>1c</sup> ~ R<sup>5c</sup> は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R<sup>6c</sup> 及び R<sup>7c</sup> は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R<sup>x</sup> 及び R<sup>y</sup> は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

R<sup>1c</sup> ~ R<sup>5c</sup> 中のいずれか 2 つ以上、R<sup>6c</sup> と R<sup>7c</sup>、及び R<sup>x</sup> と R<sup>y</sup> は、それぞれ結合して環構造を形成してもよい。

Zc<sup>-</sup> は、非求核性アニオンを表し、前記一般式 (b1) において X<sup>-</sup> で表される非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0181】

R<sup>1c</sup> ~ R<sup>7c</sup> で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができる。

【0182】

R<sup>1c</sup> ~ R<sup>7c</sup> で表されるシクロアルキル基として、好ましくは、炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

【0183】

R<sup>1c</sup> ~ R<sup>5c</sup> で表されるアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0184】

$R^{1\circ}$  ~  $R^{5\circ}$  中のいずれか 2 つ以上、  $R^{6\circ}$  と  $R^{7\circ}$  、及び  $R^x$  と  $R^y$  が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

## 【0185】

好ましくは  $R^{1\circ}$  ~  $R^{5\circ}$  のうちいずれかが、直鎖状若しくは分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは  $R^{1\circ}$  から  $R^{5\circ}$  の炭素数の和が 2 ~ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

## 【0186】

$R^x$  及び  $R^y$  で表されるアルキル基、シクロアルキル基は、  $R^{1\circ}$  ~  $R^{7\circ}$  で表されるアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

$R^x$  及び  $R^y$  は、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることが好ましい。

2-オキソアルキル基は、  $R^{1\circ}$  ~  $R^{5\circ}$  とで表されるアルキル基、シクロアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、  $R^{1\circ}$  ~  $R^{5\circ}$  としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

## 【0187】

$R^x$  、  $R^y$  は、好ましくは炭素数 4 個以上のアルキル基、シクロアルキル基であり、より好ましくは 6 個以上、更に好ましくは 8 個以上のアルキル基、シクロアルキル基である。

## 【0188】

一般式 (b2) 、(b3) 中、  $R^{204}$  ~  $R^{207}$  は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。  $X^-$  は、非求核性アニオンを表し、前記一般式 (b1) における  $X^-$  の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

## 【0189】

$R^{204}$  ~  $R^{207}$  で表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R^{204}$  ~  $R^{207}$  で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。  $R^{204}$  ~  $R^{207}$  で表されるシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

$R^{204}$  ~  $R^{207}$  が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素数 1 ~ 15 ）、シクロアルキル基（例えば、炭素数 3 ~ 15 ）、アリール基（例えば、炭素数 6 ~ 15 ）、アルコキシ基（例えば、炭素数 1 ~ 15 ）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

## 【0190】

本発明において、使用してもよい光酸発生剤（活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物）としては、更に、下記一般式 (b4) 、(b5) 、(b6) で表される化合物を挙げることができる。

## 【0191】

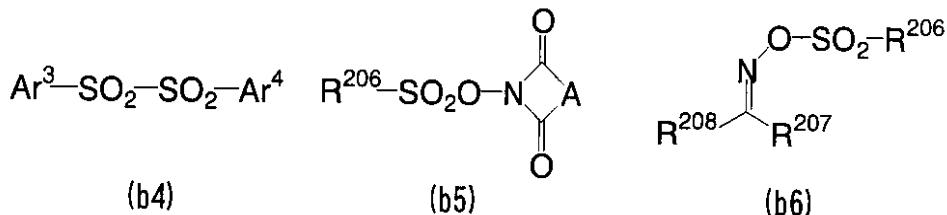
10

20

30

40

【化 3 5】



【 0 1 9 2 】

10

一般式 (b4) ~ (b6) 中、 $A r^3$  及び  $A r^4$  は、各々独立に、アリール基を表す。

一般式 (b5) 及び (b6) 中、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$  及び  $R^{208}$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

一般式 (b 5) 中、Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

[ 0 1 9 3 ]

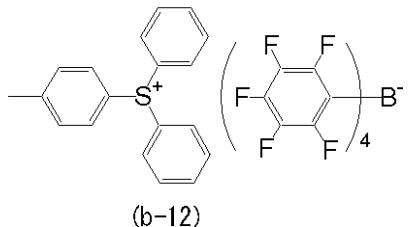
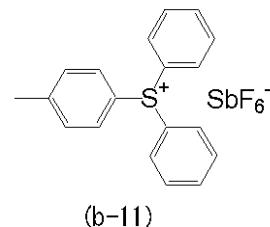
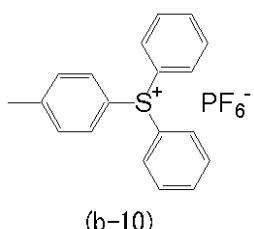
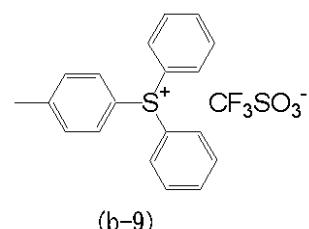
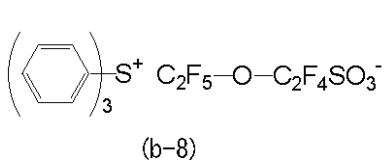
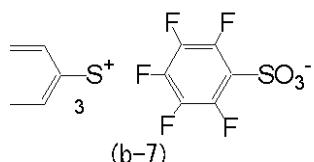
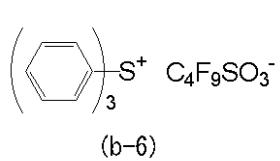
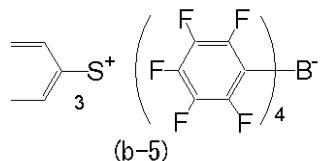
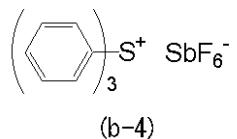
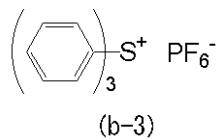
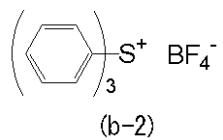
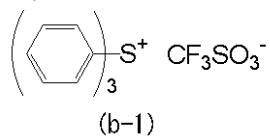
前記光酸発生剤のなかでも好ましくものとしては、一般式 (b1) ~ (b3) で表される化合物を挙げることができる。

[ 0 1 9 4 ]

本発明に用いうる光酸発生剤の好ましい化合物例〔(b-1)～(b-96)〕を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[ 0 1 9 5 ]

## 【化36】



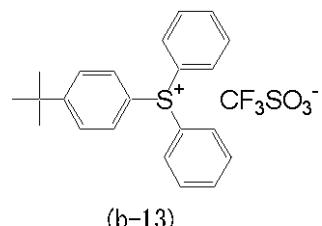
10

20

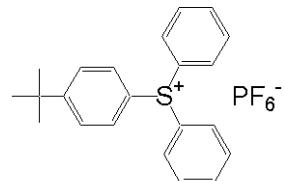
30

## 【0196】

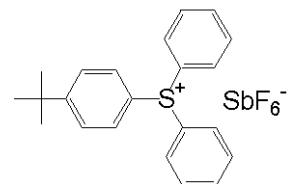
【化37】



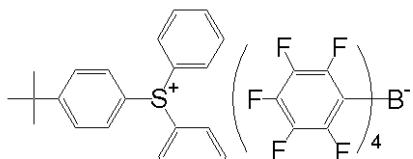
(b-13)



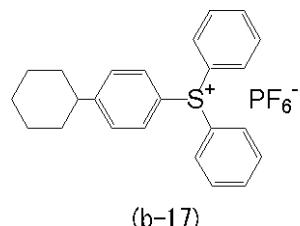
(b-14)



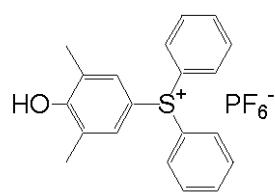
(b-15)



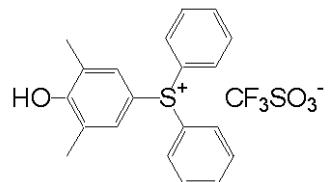
(b-16)



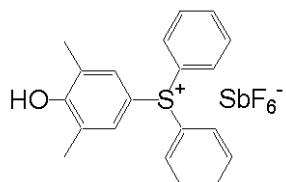
(b-17)



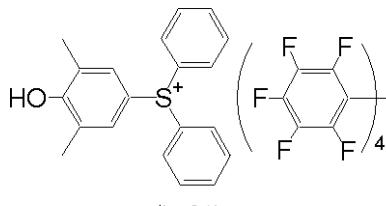
(b-18)



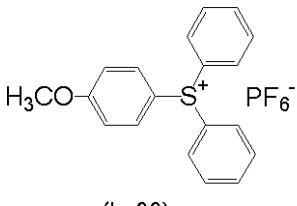
(b-19)



(b-20)



(b-21)



(b-22)

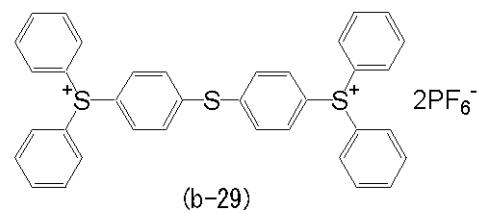
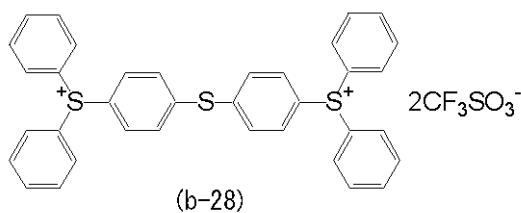
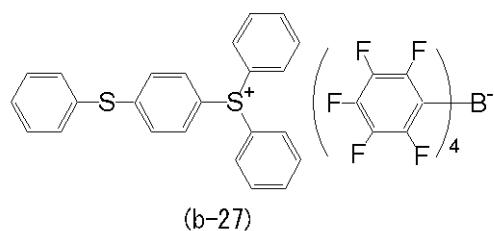
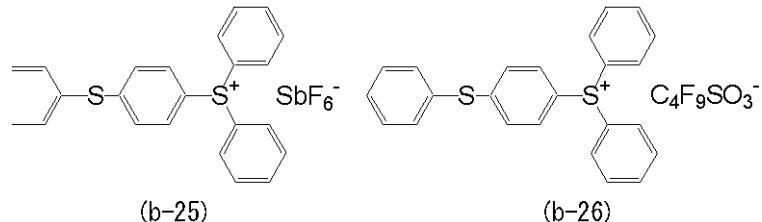
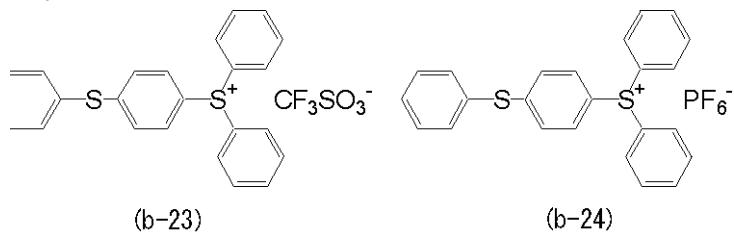
【0197】

10

20

30

【化38】



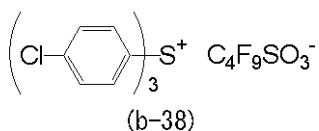
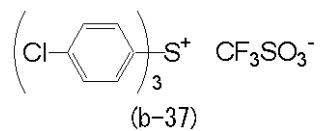
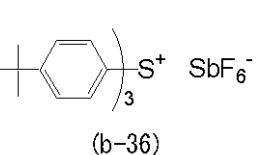
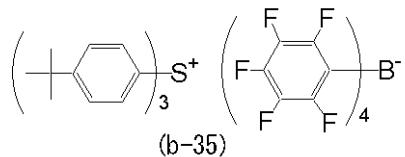
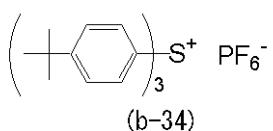
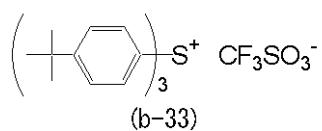
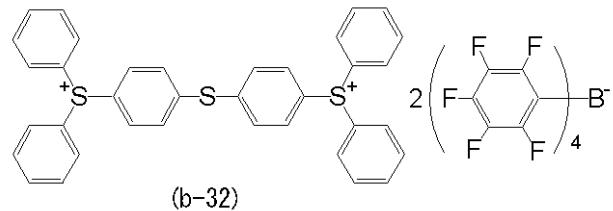
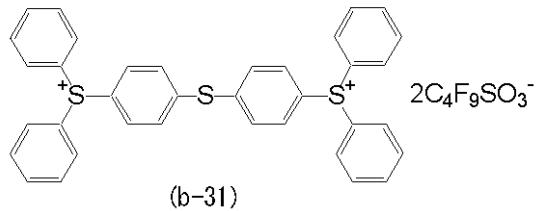
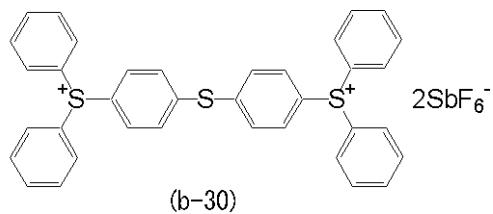
【0198】

10

20

30

【化39】



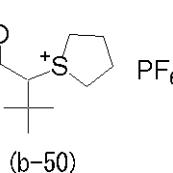
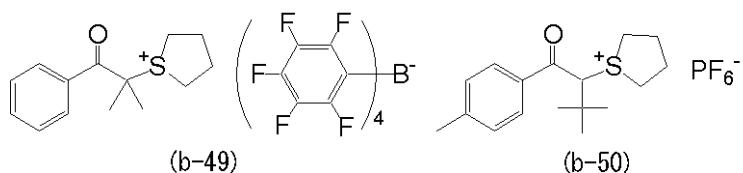
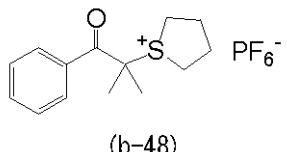
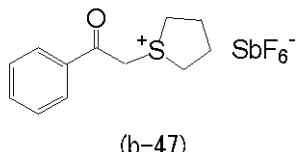
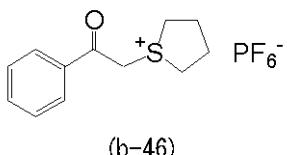
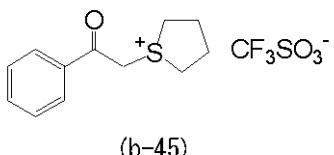
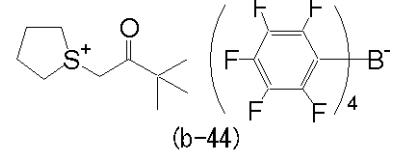
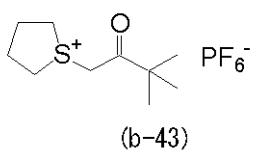
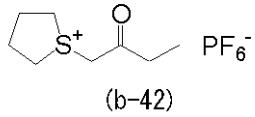
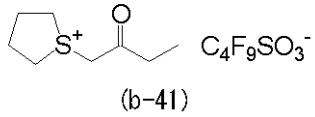
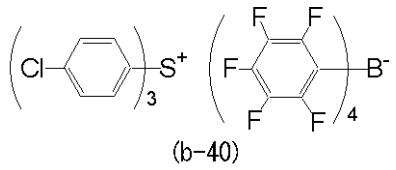
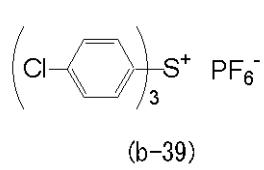
【0199】

10

20

30

## 【化40】



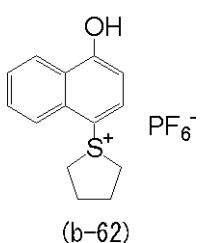
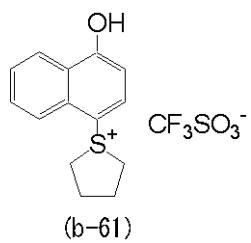
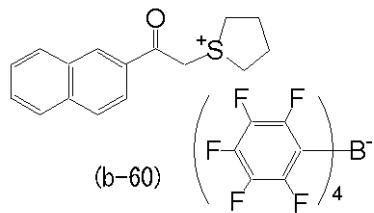
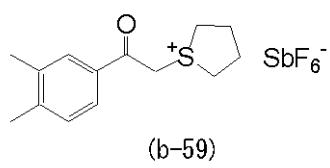
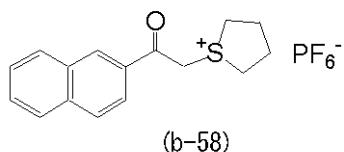
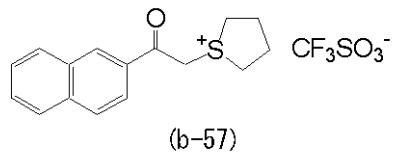
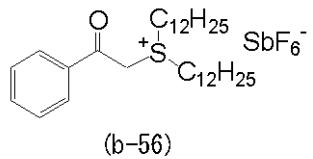
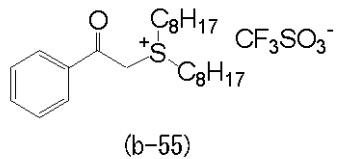
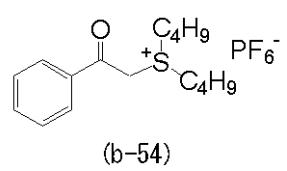
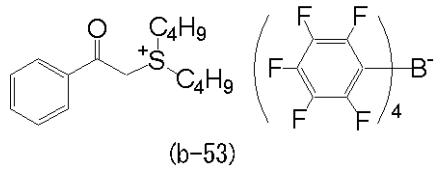
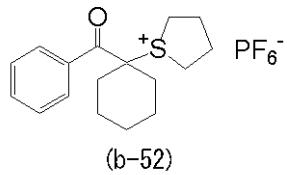
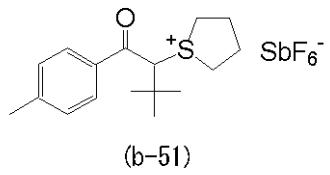
## 【0200】

10

20

30

## 【化41】



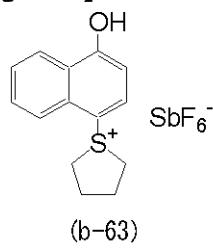
## 【0201】

10

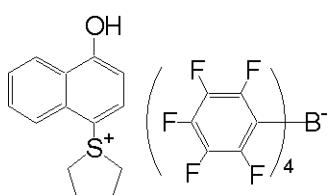
20

30

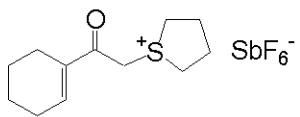
## 【化 4 2】



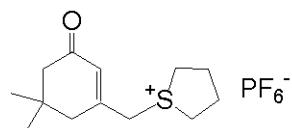
(b-63)



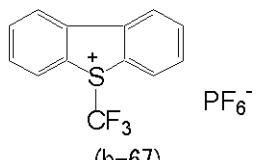
(b-64)



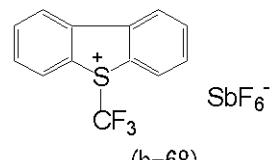
(b-65)



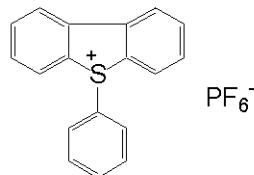
(b-66)



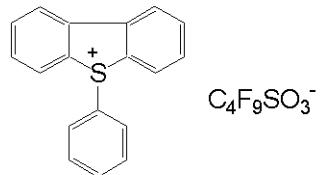
(b-67)



(b-68)



(b-69)



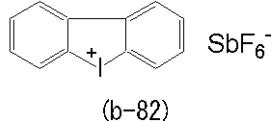
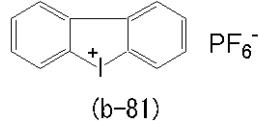
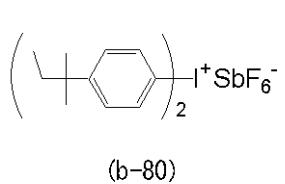
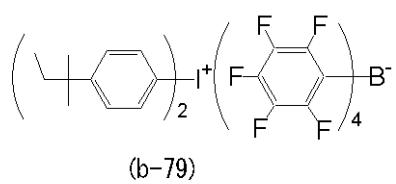
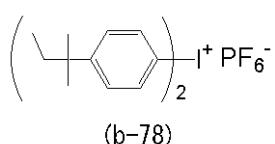
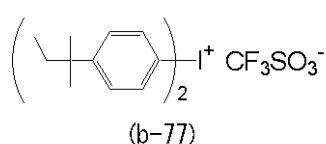
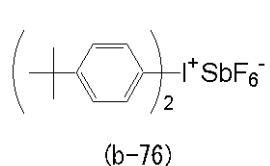
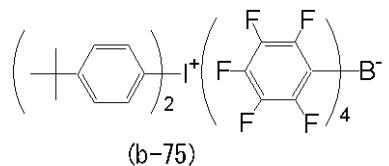
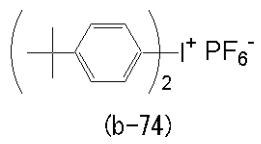
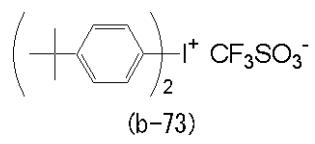
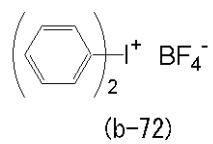
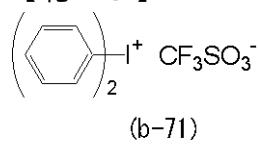
(b-70)

【 0 2 0 2 】

10

20

## 【化43】



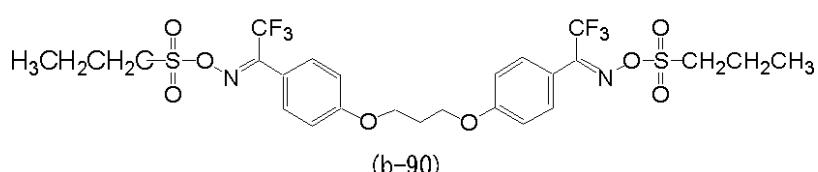
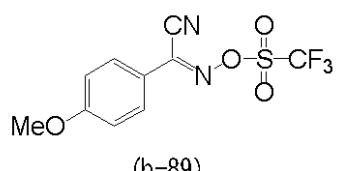
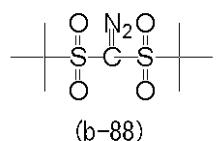
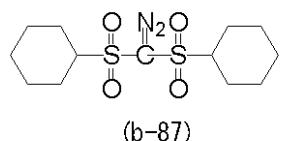
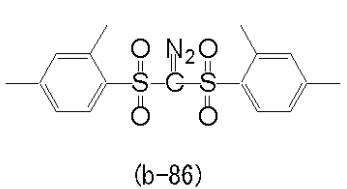
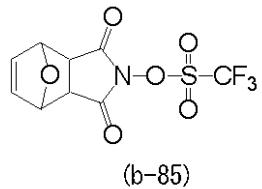
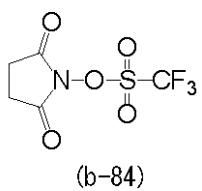
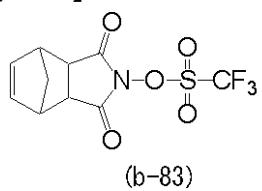
## 【0203】

10

20

30

## 【化44】

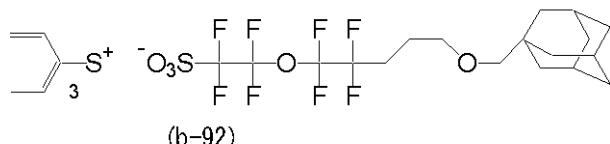
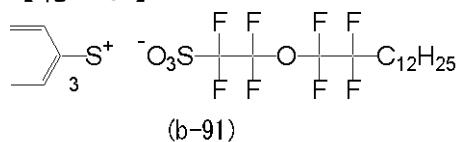


## 【0204】

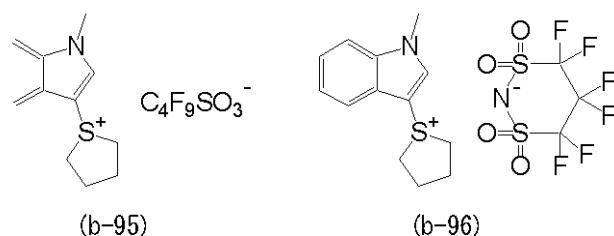
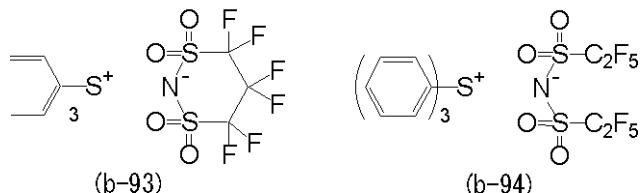
10

20

## 【化45】



10



20

## 【0205】

光酸発生剤としては、また、特開2002-122994公報、段落番号〔0029〕乃至〔0030〕に記載のオキサゾール誘導体、s-トリアジン誘導体なども好適に用いられる。更に、特開2002-122994公報、段落番号〔0037〕乃至〔0063〕に例示されるオニウム塩化合物、スルホネート系化合物も、本発明における光酸発生剤として、好適に使用しうる。

30

光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【0206】

本発明における(C)光重合開始剤の含有量は、本発明のインク組成物の全固形分に対して、1質量%～50質量%の範囲が好ましく、2質量%～40質量%の範囲がより好ましく、3質量%～20質量%の範囲が更に好ましい。

## 【0207】

## - その他の成分 -

本発明のインク組成物には、前記(A)～(C)の成分に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、物性向上などの目的で、他の成分を併用することができる。

以下、これら任意の成分について以下に説明する。

40

## 【0208】

## [着色剤]

本発明のインク組成物は、着色剤を添加することで、可視画像を形成することができる。ここで用いることのできる着色剤には、特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の色材、(顔料、染料)を適宜選択して用いることができる。例えば、耐候性に優れた画像を形成する場合には、顔料が好ましい。染料としては、水溶性染料及び油溶性染料のいずれも使用できるが、油溶性染料が好ましい。

## 【0209】

## (顔料)

本発明に好ましく使用される顔料について述べる。

50

顔料としては、特に限定されるものではなく、一般に市販されているすべての有機顔料及び無機顔料、又は顔料を、分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、或いは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等を用いることができる。また、樹脂粒子を染料で染色したもの等も用いることができる。

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

#### 【0210】

本発明において使用できる有機顔料及び無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈するものとして、C.I.ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C.I.ピグメントイエロー74の如きモノアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー12(ジスアジイエローAAA等)、C.I.ピグメントイエロー17の如きジスアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー180の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)の如きアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー95(縮合アゾイエローGR等)の如き縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)の如きアントラキノン系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)の如きキノフタロン顔料、イソインドリンイエロー(Y-139)の如きイソインドリン顔料、C.I.ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)の如きニトロソ顔料、C.I.ピグメントイエロー117(銅アゾメチニエロー等)の如き金属錯塩アゾメチニ顔料等が挙げられる。

#### 【0211】

赤或いはマゼンタ色を呈するものとして、C.I.ピグメントレッド3(トルイジンレッド等)の如きモノアゾ系顔料、C.I.ピグメントレッド38(ピラゾロンレッドB等)の如きジスアゾ顔料、C.I.ピグメントレッド53:1(レーキレッドC等)やC.I.ピグメントレッド57:1(ブリリアントカーミン6B)の如きアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントレッド144(縮合アゾレッドBR等)の如き縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントレッド174(フロキシンBレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントレッド81(ローダミン6G'レーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントレッド177(ジアントラキノニルレッド等)の如きアントラキノン系顔料、C.I.ピグメントレッド88(チオインジゴボルドー等)の如きチオインジゴ顔料、C.I.ピグメントレッド194(ペリノンレッド等)の如きペリノン顔料、C.I.ピグメントレッド149(ペリレンスカーレット等)の如きペリレン顔料、C.I.ピグメントバイオレット19(無置換キナクリドン)、C.I.ピグメントレッド122(キナクリドンマゼンタ等)の如きキナクリドン顔料、C.I.ピグメントレッド180(イソインドリノンレッド2BLT等)の如きイソインドリノン顔料、C.I.ピグメントレッド83(マダーレーキ等)の如きアリザリンレーキ顔料等が挙げられる。

#### 【0212】

青或いはシアン色を呈する顔料として、C.I.ピグメントブルー25(ジアニシジンブルー等)の如きジスアゾ系顔料、C.I.ピグメントブルー15(フタロシアニンブルー等)の如きフタロシアニン顔料、C.I.ピグメントブルー24(ピーコックブルーレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントブルー1(ピクロチアピュアブルーBOレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントブルー60(インダントロンブルー等)の如きアントラキノン系顔料、C.I.ピグメントブルー18(アルカリブルーV-5:1)の如きアルカリブルー顔料等が挙げられる。

#### 【0213】

10

20

30

40

50

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

オレンジ色を呈する顔料として、C.I.ピグメントオレンジ66(イソインドリンオレンジ)の如きイソインドリン系顔料、C.I.ピグメントオレンジ51(ジクロロピラントロンオレンジ)の如きアントラキノン系顔料が挙げられる。

#### 【0214】

黒色を呈する顔料として、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック等が挙げられる。

10

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛( $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$ 、いわゆる、シルバーホワイト)、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ 、いわゆる、ジンクホワイト)、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ 、いわゆる、チタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ 、いわゆる、チタンストロンチウムホワイト)などが利用可能である。

#### 【0215】

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

20

#### 【0216】

顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ニーダー、アジデータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等の分散装置を用いることができる。

顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアマイドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリアクリレート、脂肪族多価カルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル磷酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。また、Zeneeca社のSolisperseシリーズなどの市販の高分子分散剤を用いることも好ましい。

30

また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤及び分散助剤は、顔料100質量部に対し、1~50質量部添加することが好ましい。

インク組成物において、顔料などの諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶媒で、低分子量成分である前記(B)重合性化合物を分散媒として用いてよいが、本発明のインク組成物は、放射線硬化型のインクであり、インクを被記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化する、或いは、画像が変性するなどの問題が生じるためである。このような観点から、分散媒としては、(b)重合性化合物を用い、なかでも、最も粘度が低いラジカル重合性化合物を選択することが分散適性やインク組成物のハンドリング性向上の観点から好ましい。

40

#### 【0217】

顔料の平均粒径は、0.02~0.4 $\mu\text{m}$ にするのが好ましく、0.02~0.1 $\mu\text{m}$ とするのが更に好ましく、より好ましくは、0.02~0.07 $\mu\text{m}$ の範囲である。

顔料粒子の平均粒径を上記好ましい範囲となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。

#### 【0218】

[染料]

50

本発明に用いる染料は、油溶性のものが好ましい。具体的には、25%での水への溶解度（水100gに溶解する色素の質量）が1g以下であるものを意味し、好ましくは0.5g以下、より好ましくは0.1g以下である。従って、所謂、水に不溶性の油溶性染料が好ましく用いられる。

#### 【0219】

本発明に用いる染料は、インク組成物に必要量溶解させるために上記記載の染料母核に対して油溶化基を導入することも好ましい。

油溶化基としては、長鎖、分岐アルキル基、長鎖、分岐アルコキシ基、長鎖、分岐アルキルチオ基、長鎖、分岐アルキルスルホニル基、長鎖、分岐アシリオキシ基、長鎖、分岐アルコキシカルボニル基、長鎖、分岐アシリ基、長鎖、分岐アシリアミノ基長鎖、分岐アルキルスルホニルアミノ基、長鎖、分岐アルキルアミノスルホニル基及びこれら長鎖、分岐置換基を含むアリール基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルボニルオキシ基、アリールアミノカルボニル基、アリールアミノスルホニル基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

また、カルボン酸、スルホン酸を有する水溶性染料に対して、長鎖、分岐アルコール、アミン、フェノール、アニリン誘導体を用いて油溶化基であるアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノスルホニル基、アリールアミノスルホニル基に変換することにより染料を得てもよい。

#### 【0220】

前記油溶性染料としては、融点が200°C以下のが好ましく、融点が150°C以下であるものがより好ましく、融点が100°C以下であるものが更に好ましい。融点が低い油溶性染料を用いることにより、インク組成物中での色素の結晶析出が抑制され、インク組成物の保存安定性が良くなる。

また、退色、特にオゾンなどの酸化性物質に対する耐性や硬化特性を向上させるために、酸化電位が貴である（高い）ことが望ましい。このため、本発明で用いる油溶性染料として、酸化電位が1.0V (vs SCE) 以上であるものが好ましく用いられる。酸化電位は高いほうが好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) 以上のものがより好ましく、1.15V (vs SCE) 以上のものが特に好ましい。

#### 【0221】

イエロー色の染料としては、特開2004-250483号公報の記載の一般式（Y-I）で表される構造の化合物が好ましい。

特に好ましい染料は、特開2004-250483号公報の段落番号[0034]に記載されている一般式（Y-II）～（Y-IV）で表される染料であり、具体例として特開2004-250483号公報の段落番号[0060]から[0071]に記載の化合物が挙げられる。尚、該公報記載の一般式（Y-I）の油溶性染料はイエローのみでなく、ブラックインク、レッドインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

#### 【0222】

マゼンタ色の染料としては、特開2002-114930号公報に記載の一般式（3）～（4）で表される構造の化合物が好ましく、具体例としては、特開2002-114930号公報の段落[0054]～[0073]に記載の化合物が挙げられる。

特に好ましい染料は、特開2002-121414号公報の段落番号[0084]から[0122]に記載されている一般式（M-1）～（M-2）で表されるアゾ染料であり、具体例として特開2002-121414号公報の段落番号[0123]から[0132]に記載の化合物が挙げられる。尚、該公報記載の一般式（3）、（4）、（M-1）～（M-2）の油溶性染料はマゼンタのみでなく、ブラックインク、レッドインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

#### 【0223】

シアン色の染料としては、特開2001-181547号公報に記載の式（I）～（IV）で表される染料、特開2002-121414号公報の段落番号[0063]から[0078]に記載されている一般式（IV-1）～（IV-4）で表される染料が好まし

10

20

30

40

50

いものとして挙げられ、具体例として特開2001-181547号公報の段落番号[0052]から[0066]、特開2002-121414号公報の段落番号[0079]から[0081]に記載の化合物が挙げられる。

特に好ましい染料は、特開2002-121414号公報の段落番号[0133]から[0196]に記載されている一般式(C-I)、(C-II)で表されるフタロシアニン染料であり、更に一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料が好ましい。この具体例としては、特開2002-121414号公報の段落番号[0198]から[0201]に記載の化合物が挙げられる。尚、前記式(I)～(IV)、(IV-1)～(IV-4)、(C-I)、(C-II)の油溶性染料はシアンのみでなく、ブラックインクやグリーンインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

10

#### 【0224】

##### (酸化電位)

本発明における染料の酸化電位の値( $E_{ox}$ )は、当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著"New Instrumental Methods in Electrochemistry"(1954年, Interscience Publishers社刊)や、A. J. Bard他著"Electrochemical Methods"(1980年, John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著"電気化学測定法"(1984年 技報堂出版社刊)に記載されている。

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタントリーや直流ボーラログラフィー装置により、作用極として炭素(GC)を、対極として回転白金電極を用いて酸化側(貴側)に掃引したときの酸化波を直線で近似して、この直線と残余電流・電位直線との交点と、直線と飽和電流直線との交点(又はピーク電位値を通る縦軸に平行な直線との交点)とで作られる線分の中間電位値をSCE(飽和カロメル電極)に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料(例えばハイドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著"電気化学測定法"(1984年 技報堂出版社刊)101～118ページに記載がある。

20

#### 【0225】

着色剤はインク組成物中、固形分換算で1質量%～20質量%添加されることが好ましく、2質量%～10質量%がより好ましい。

着色剤の含有量が上記範囲において、色濃度が十分に得られ、適切な硬化性が維持されるため好ましい。

#### 【0226】

##### (紫外線吸収剤)

本発明においては、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。

40

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーN o. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代

50

表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で0.5質量%~1.5質量%程度である。

【0227】

〔増感剤〕

本発明のインク組成物には、感光波長の長波長化の目的で、必要に応じ、増感剤を添加してもよい。増感剤としては、光酸発生剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものであれば、何れでもよい。

【0228】

〔酸化防止剤〕

インク組成物の安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で0.1質量%~8質量%程度である。

【0229】

〔褪色防止剤〕

本発明のインク組成物には、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo.17643の第VIIのI~J項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で0.1質量%~8質量%程度である。

【0230】

〔導電性塩類〕

本発明のインク組成物には、射出物性の制御を目的として、チオシアノ酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアノ酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩などの導電性塩類を添加することができる。

【0231】

〔溶剤〕

本発明のインク組成物には、被記録媒体との密着性を改良するため、極微量の有機溶剤を添加することも有効である。

溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエー

10

20

30

40

50

テル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量はインク組成物全体に対し0.1質量%~5質量%が好ましく、より好ましくは0.1質量%~3質量%の範囲である。

### 【0232】

#### 〔高分子化合物〕

本発明のインク組成物には、膜物性を調整するため、前記特定重合性ポリマーとは異なる各種高分子化合物を添加することができる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。これらのうち、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。更に、高分子結合材の共重合組成として、「カルボキシル基含有モノマー」、「メタクリル酸アルキルエステル」、又は「アクリル酸アルキルエステル」を構造単位として含む共重合体も好ましく用いられる。

### 【0233】

#### 〔界面活性剤〕

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

### 【0234】

この他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、ポリオレフィンやPET等の被記録媒体への密着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイナーなどを含有させることができる。

タッキファイナーとしては、具体的には、特開2001-49200号公報の5~6pに記載されている高分子量の粘着性ポリマー（例えば、（メタ）アクリル酸と炭素数1~20のアルキル基を有するアルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数3~14の脂環属アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数6~14の芳香属アルコールとのエステルからなる共重合物）や、重合性不飽和結合を有する低分子量粘着付与性樹脂などである。

### 【0235】

本発明のインク組成物は、射出性を考慮し、射出時の温度において、インク粘度が7~30mPa·sであることが好ましく、更に好ましくは7~20mPa·sであり、上記範囲になるように適宜組成比を調整し決定することが好ましい。なお、25~30でのインク粘度は、35~500mPa·s、好ましくは35~200mPa·sである。室温での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を防ぎ、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となり、更にインク液滴着弾時のドット滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善される。25~30におけるインク粘度が35mPa·s未満では、滲み防止効果が小さく、逆に50

0 mPa・sより大きいと、インク液のデリバリーに問題が生じる。

【0236】

本発明のインク組成物の表面張力は、好ましくは20mN/m~30mN/m、更に好ましくは23mN/m~28mN/mである。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な被記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点はで30mN/m以下が好ましい。

【0237】

このようにして調製された本発明のインク組成物は、インクジェット記録用インクとして用いられる。インクジェット記録用インクとして用いる場合には、インク組成物をインクジェットプリンターにより被記録媒体に射出し、その後、射出されたインク組成物に放射線を照射して硬化して記録を行う。

このインクにより得られた印刷物は、画像部が紫外線などの放射線照射により硬化しており、画像部の強度に優れるため、インクによる画像形成以外にも、例えば、平版印刷版のインク受容層（画像部）の形成など、種々の用途に使用しうる。

【0238】

<インクジェット記録方法>

次に、本発明に好適に採用され得るインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置について、以下説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、被記録媒体に、上記した本発明のインク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、吐出されたインク組成物に、活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程とを含むことを特徴とする。

【0239】

インクジェット記録方法においては、上記インク組成物を40~80に加熱して、インク組成物の粘度を7mPa・s~30mPa・sに下げた後、射出することが好ましく、この方法を用いることにより高い射出安定性を実現することができる。一般に、放射線硬化型インク組成物では、概して水性インクより粘度が高いため、インク射出時の温度変動による粘度変動幅が大きい。このインク組成物の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴射出速度に対して大きな影響を与え、これにより画質劣化を引き起こすため、インク射出時のインク組成物温度はできるだけ一定に保つことが必要である。インク組成物温度の制御幅は設定温度±5とすることが好ましく、より好ましくは設定温度±2、更に好ましくは設定温度±1である。

【0240】

インクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが一つの特徴であり、一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。

【0241】

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

【0242】

次に、放射線の照射条件について述べる。基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間をおいて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。WO99/54415号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明においては、これらの照射方法を用いることが可能である。

10

20

30

40

50

## 【0243】

また本発明では、インク組成物を一定温度に加温するとともに、着弾から照射までの時間を0.01秒～0.5秒とすることが望ましく、好ましくは0.01秒～0.3秒、更に好ましくは0.01秒～0.15秒後に放射線を照射することにある。このように着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、着弾インクが硬化前に滲むことを防止する事が可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができる為、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。上記説明したインクジェット記録方法と本発明のインク組成物とを併せて用いることにより、大きな相乗効果をもたらすことになる。特に、25におけるインク粘度が35MP·s～500MP·sのインク組成物を用いると大きな効果を得ることが出来る。このような記録方法を取ることで、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。なお、カラー画像を得るために明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインクを重ねると、下部のインクまで照射線が到達しにくく、硬化感度の阻害、残留モノマーの増加及び臭気の発生、密着性の劣化が生じやすい。また、照射は、全色を射出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光する方が、硬化促進の観点で好ましい。

## 【0244】

本発明に用いられるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、市販のインクジェット記録装置が使用できる。即ち、本発明においては、市販のインクジェット記録装置を用いて被記録媒体へ記録することができる。

## 【0245】

## (被記録媒体)

本発明のインク組成物を適用しうる被記録媒体としては、特に制限はなく、通常の非コート紙、コート紙などの紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料或いは、それをフィルム状に成形した樹脂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、ONY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、被記録媒体材料として使用しうる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、ゴム類などが挙げられる。また、金属類や、ガラス類も被記録媒体として使用可能である。

本発明のインク組成物は、硬化時の熱収縮が少なく、基材(被記録媒体)との密着性に優れるため、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいフィルム、例えば、熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムなどにおいても、高精細な画像を形成しうるという利点を有する。

## 【0246】

## &lt;印刷物成形体の製造方法&gt;

本発明のインク組成物は、硬化時の熱収縮が少なく、基材(被記録媒体)との密着性に優れるため、成形加工可能な樹脂材料を被記録媒体として、その表面にこのようなインク組成物を適用することにより得られた印刷物は、加工適性に優れる。従って、本発明のインク組成物を用いて樹脂表面に印刷が施された印刷物は、樹脂成形ボトル、立体広告、ダミー缶の成形など、真空加工などの各種成形加工を施すことによる印刷物成形体の製造に好適に使用しうる。

以下、本発明のインク組成物を用いた印刷物成形体の製造方法について説明する。

印刷物成形体に用いられる被記録場板は、上述の被記録媒体中、樹脂フィルム、プラスチック類として例示した樹脂材料であれば、いずれも使用することができ、熱可塑性樹脂であっても、熱硬化性樹脂であってもよい。

本発明の印刷物成形体の製造方法は、以下の工程を含む。

(1) 成形可能な樹脂材料からなる被記録媒体上に、本発明のインク組成物をインクジ

10

20

30

40

50

エット方式により吐出して画像を形成する工程、

(2) 得られた画像に活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させて、前記被記録媒体上に硬化した画像を有する印刷物を得る工程、

及び、(3) 前記印刷物を成形加工して印刷物成形体を得る工程。

即ち、本発明の印刷物成形体の製造方法では、まず、(1) このような樹脂材料からなる被記録媒体表面に本発明のインク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成し、その後、(2) 得られた画像に活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させて、前記被記録媒体上に硬化した画像を有する印刷物を得て、(3) 得られた印刷物を成形加工して印刷物成形体を得るものである。

【0247】

10

印刷物の成形加工法には特に制限はなく、公知の樹脂成型法を本亭に応じて適用しうるが、以下に代表的な例を挙げて説明する。

(エンボス加工)

本発明の印刷物成形体の製造方法における成形加工方法として、エンボス加工を行うことができる。エンボス加工法は、印刷物等を図柄や文字等の任意の形状にくぼませて立体感を出す加工を指し、例えば、ローラーやプレス機等を用いて加工することができる。

エンボス加工の一例としては、ホット・コールドプレス法が挙げられ、特開平10-199360号公報に記載の方法等を参照することができる。

ホット・コールドプレス法によるエンボス成形装置の一例を以下に示す。

該エンボス成形装置は、下部定盤(下定盤)と上部定盤(上定盤)が相互に接近離隔可能に配置されている。そして、下部定盤上にはプレート型ヒータが固定されており、上部定盤の下面にもプレート型ヒータが固定されている。これにより、被記録媒体を加熱しながらホットプレスを行うことができる。このホットプレス機において、その下定盤上のプレート型ヒータに、所定のエンボス形状に倣う凸部を有する金型を取り付け、上定盤の下面に固定されたヒータに接触するように、前記凸部に整合する形状の凹部を有する金型を取り付ける。そして、インク組成物により画像を形成した樹脂製の被記録媒体を配置し、この支持体としての被記録媒体と凹部金型との間にクッションシートを配置して、上定盤を下降させる等して上定盤と下定盤との間で支持体及びクッションシートをプレスする。このホットプレス工程における加圧力は例えば30トンであり、プレート型ヒータによる加熱温度は例えば170である。そして、上定盤を下定盤に押圧し、支持体及びクッションシートを金型間で挿圧し、このホットプレスを約3分間保持する。支持体は金型を介してヒータにより加熱され、熱変形により複数個の凸部が形成される。次いで、この支持体及びクッションシートを金型間に挿持したまま、ヒータを具備しない内部水冷型定盤間に配置し、例えば加圧力30トン、保持時間約3分の条件で内部水冷型定盤により押圧し、コールドプレスする。これにより、被記録媒体はホットプレスにより熱変形した凸形状が保持され、表面に印刷が施されており、エンボス加工を施した印刷物成形体が得られる。

加圧力及び加熱温度は、用いる印刷物(被記録媒体、インク組成物)の材質や加工形状等の条件に応じ、適宜調整することができる。

【0248】

30

(真空成形、圧空成形、真空圧空成形)

40

本発明の印刷物成形体の製造方法における成形加工方法の他の例として、真空成型法が挙げられる。真空成形は、画像が形成された樹脂製の被記録媒体を予め熱変形可能な温度まで予熱し、これを金型へ減圧によって吸引して延伸しながら金型に圧着冷却し成形する方法であり、圧空成形は、画像が形成された樹脂製の被記録媒体を予め熱変形可能な温度まで予熱し、金型の反対側から加圧して金型に圧着冷却し成形する方法である。真空圧空成形は、前記減圧及び加圧を同時に成形する方法である。

詳しくは高分子大辞典(丸善株式会社)p.766~768に記載されている「熱成形」の項目及び該項目に引用されている文献を参照することができる。

このように、公知の樹脂成型方法を適用することで、表面に印刷が施された樹脂成形体を容易に得ることができる。本発明のインク組成物は形成された画像の柔軟性、被記録媒

50

体との密着性に優れることから、成形体とした場合においても、印刷物としての外観が損なわれることが無く、このような製造方法に好ましく適用することができる。

【実施例】

【0249】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例における形態に限定されるものではない。

なお、特にことわらない限り「部」は「重量部」を表す。

【0250】

<顔料分散物の調製>

(1. 顔料分散物1の調製)

まず、下記のような配合で顔料分散物1を作製した。

下記組成において、まず、アクリレートモノマーに顔料および顔料分散剤を投入し、ハイスピードミキサーで均一になるまで攪拌してミルベースを調製した後、得られたミルベースを横型サンドミルで約1時間分散して、顔料分散物1を調製した。

(組成)

|   |     |    |
|---|-----|----|
| • I R G A L I T E B L U E G L V O (シアン顔料、<br>チバスペシャリティーケミカルズ(CSC)社製、表面酸量: 18.0、<br>表面塩基量: 34.0) | 27部 | 10 |
| • ソルスパーズ32000(ルーブリソール社製 顔料分散剤)  | 9部  |    |
| • フェノキシエチルアクリレート  | 61部 | 20 |

【0251】

(2. 顔料分散物2の調製)

下記組成で顔料分散物2を調製した。分散物の製造方法は、前記顔料分散1と同様の方法を適用した。

(組成)

|   |     |    |
|---|-----|----|
| • N o v o p e r m Y e l l o w P - H G<br>(クラリアント社製 Benzimidazolone顔料) | 35部 |    |
| • ソルスパーズ32000(ルーブリソール社製 顔料分散剤)  | 7部  |    |
| • フェノキシエチルアクリレート  | 58部 | 20 |

(3. 顔料分散物3の調製)

下記組成で顔料分散物3を調製した。分散物の製造方法は、前記顔料分散1と同様の方法を適用した。

(組成)

|  |     |    |
|--|-----|----|
| • C I N Q U A S I A M a g e n t a B R T - 3 4 3 - D<br>(チバ社製 キナクリドン顔料) | 20部 |    |
| • ソルスパーズ32000(ルーブリソール社製 顔料分散剤)   | 6部  |    |
| • フェノキシエチルアクリレート   | 74部 | 30 |

【0252】

(4. 顔料分散物4の調製)

下記組成で顔料分散物4を調製した。分散物の製造方法は、前記顔料分散1と同様の方法を適用した。

(組成)

|   |     |    |
|---|-----|----|
| • S p e c i a l B l a c k 3 5 0<br>(デグサ社製 カーボンブラック顔料) | 30部 |    |
| • ソルスパーズ32000(ルーブリソール社製 顔料分散剤)                        | 6部  |    |
| • フェノキシエチルアクリレート                                      | 64部 | 40 |

(5. 顔料分散物5の調製)

下記組成で顔料分散物5を調製した。分散物の製造方法は、前記顔料分散1と同様の方法を適用した。

(組成)

- ・ タイペーク P F 7 4 0 (石原産業社製 シリカ処理 1.0%、  
アルミナ処理 2.0% の白顔料) 40 部
- ・ アジスパー P B 8 2 1 (味の素ファインテクノ社製 顔料分散剤) 2 部
- ・ フェノキシエチルアクリレート 58 部

## 【0253】

## 〔実施例1〕

(合成例1：特定重合性ポリマーであるポリウレタン樹脂A-1の合成)

コンデンサー及び攪拌機を備えた 500 ml の 3 口丸底フラスコに、X-22-17 3 DX (M<sub>w</sub> = 3300) 3.3 g (1 mmol)、ブレンマー GLM 14.85 g (93 mmol) 及びプロピレンジコール (M<sub>w</sub> = 3000) 27.04 g (9 mol) を 2-ブタノン 160 ml に溶解したものを投入した。これに、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート 3.46 g (21 mmol) と 4,4-ジフェニルメタンジイソシアナート 20.62 g (82 mmol) とジブチル錫ジラウリレート 0.1 g とを添加し、60 にて、6 時間加熱攪拌した。その後、70 まで加熱し、2-ブタノン 100 ml を加えさらに 2 時間加熱した。

メチルアルコール 50 ml を添加し 30 分攪拌した。反応溶液をヘキサン 3 リットル中に攪拌しながら投入し、白色のポリマーを析出させた。このポリマーを濾別し、水で洗浄後、真空下、乾燥させることにより 47 g のポリマーを得た。合成された特定ポリウレタン樹脂は、下記表中特定ポリマー (A-1) で表される構造を有する。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて分子量を測定したところ、重量平均分子量 (ポリスチレン標準) で 38000 であった。

特定重合性ポリマー (A-2) ~ (A-12) も、出発物質であるイソシアナート成分とジオール成分を記載のモノマーに変更した以外はほぼ同様にして合成した。

## 【0254】

## (インク組成物の調製)

下記成分を混合したものを 2 時間攪拌混合し、溶解残りがないことを確認し、メンブランフィルターでろ過を行い、粗大粒子を除去することにより実施例1のインク組成物を得た。なお、このインク組成物のインクの吐出温度 (45) での粘度は、20 MPa・s の範囲内であった。

## 【0255】

- ・ 前記顔料分散物 1 10 部
- ・ n-ビニルカプロラクタム 34 部
- ・ 2-フェノキシエチルアクリレート 18 部
- ・ イソボルニルアクリレート 18 部
- ・ オクチルデシルアクリレート 2 部
- ・ A c t i l a n e 421  
(Akros 社製、アクリレートモノマー) 3 部
- ・ 特定重合性ポリマー A-1 (前記合成例1で得た化合物) 2 部
- ・ L u c i r i n T P O  
(重合開始剤: チバスペシャルティケミカルズ社製) 8.0 部
- ・ ベンゾフェノン (重合開始剤) 3.0 部
- ・ I r g a c u r e 184  
(重合開始剤: チバスペシャルティケミカルズ社製) 2.0 部

## 【0256】

## 〔実施例2~3、参考例4~6〕

## (実施例2~3、参考例4~6のインク組成物の調製)

実施例1のインク組成物の調製における各成分のうち、(A) 特定重合性ポリマー、(B) 他の重合性化合物、及び、顔料分散物を下記表1のように代えた以外は実施例1と同様にして、実施例2~3、参考例4~6のインク組成物を調製した。

## 【0257】

## 〔比較例1〕

(比較例1のインク組成物の調製)

実施例1のインク組成物の調製における、特定重合性ポリマーA-1 2部を用いなかつ以外は実施例1と同様にして、比較例1のインク組成物を調製した。

## 【0258】

## 【表1】

|                      | 組成                         | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 参考例4 | 参考例5 | 参考例6 | 比較例1 |
|----------------------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 顔料分散物                | 顔料分散物1                     | 10   | -    | -    | -    | -    | 10   | 10   |
|                      | 顔料分散物2                     | -    | 20   | -    | -    | -    | -    | -    |
|                      | 顔料分散物3                     | -    | -    | 15   | -    | -    | -    | -    |
|                      | 顔料分散物4                     | -    | -    | -    | 7    | -    | -    | -    |
|                      | 顔料分散物5                     | -    | -    | -    | -    | 25   | -    | -    |
| (B)他の重合性化合物(単官能モノマー) | N-ビニルカプロラクタム               | 34   | 29   | 30   | 30   | 29   | 30   | 30   |
|                      | 2-フェノキシエチルアクリレート           | 18   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   | 15   |
|                      | イノボルニルアルアクリレート             | 18   | 16   | 16   | 21   | 9    | 15   | 15   |
|                      | オクチルデシルアクリレート              | 2    | 2    | 6    | 11   | 7    | 2    | 3    |
|                      | N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフルタリミド | -    | -    | -    | -    | 13   | 13   | -    |
| (B)多官能モノマー           | Actilane 421               | 3    | 3    | 3    | -    | -    | -    | -    |
|                      | 例示化合物(A-1)                 | 2    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
|                      | 例示化合物(A-2)                 | -    | 2    | -    | -    | -    | -    | -    |
|                      | 例示化合物(A-3)                 | -    | -    | 2    | -    | -    | -    | -    |
|                      | 参考化合物(A-4)                 | -    | -    | -    | 2    | -    | -    | -    |
| (A)特定重合性ポリマー又は参考ポリマー | 参考化合物(A-5)                 | -    | -    | -    | -    | 2    | -    | -    |
|                      | 参考化合物(A-6)                 | -    | -    | -    | -    | -    | 2    | -    |

## 【0259】

&lt;インク組成物の評価&gt;

得られた実施例1～3、参考例4～6及び比較例1のインク組成物を膜厚10μmにな

10

20

30

40

50

るようポリカーボネート板上に印刷した。

次に、紫外線を露光面照度  $100 \text{ mW/cm}^2$  で集光し、インク組成物により形成された膜に、露光時間を可変とし、露光エネルギーを変更させて照射した。

#### 【0260】

##### (転写感度の測定)

紫外線照射後の画像面において、粘着感の無くなる露光エネルギー量 ( $\text{mJ/cm}^2$ ) を感度と定義した。数値が小さいものほど高感度であることを表す。

転写感度の許容範囲は  $750 \text{ mJ/cm}^2$  以下であり、より好ましくは  $350 \text{ mJ/cm}^2$  以下である。

#### 【0261】

##### (ブロッキング感度評価)

紫外線照射後の形成した画像上に、PET (サイズ: 縦横共に画像形成した軟質塩化ビニルシートと同サイズ、重さ:  $2 \text{ g/枚}$ ) を  $500$  枚重ね載せ、一日放置し、PETへの転写を目視で以下の基準により評価した。

：転写がない

×：転写がある

ブロッキング感度の許容範囲は  $12,000 \text{ mJ/cm}^2$  以下であり、より好ましくは  $6,000 \text{ mJ/cm}^2$  以下である。

#### 【0262】

##### (耐擦過性評価)

軟質塩化ビニルシートを消しゴム (ホシヤ製 K-50 Plastic Eraser K e e p) で擦り、消しゴムへの転写を評価した。評価基準は下記のとおりである。

##### -評価基準-

：転写がない

×：転写がある

#### 【0263】

##### (延伸率評価)

積算露光量  $12,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、照度:  $2140 \text{ mW/cm}^2$  とし、支持体として Fasson PE (Fasson社製ポリエチレンフィルム: 膜厚  $100 \mu\text{m}$ ) を用いる以外は、同様に印刷して厚さ  $12 \mu\text{m}$  の硬化膜を作製した。得られた硬化膜を軸長  $5 \text{ cm} \times$  幅  $2.5 \text{ cm}$  にカットし、引っ張り試験機 (島津社製) を用いて、速度  $30 \text{ cm/min}$  で延伸させ、硬化膜が破断する伸び率を測定した。初期長から 2 倍の長さまで伸びた状態を伸び率  $100\%$  と定義した。

延伸率の許容範囲は  $200\%$  以上であり、より好ましくは  $300\%$  以上である。

#### 【0264】

##### (吐出安定性の評価)

インクのヘッドノズルでの吐出安定性を評価するために、下記の条件でピエゾ型インクジェットノズルを有する市販のインクジェット記録装置により 60 分連続吐出におけるノズルロス個数の評価を行った。

実験は、PET 基板上にインク組成物を吐出して露光 (露光量:  $1,000 \text{ mW/cm}^2$ ) を行った場合のノズルロス数 (ノズルが詰まってしまった数) を数えた。評価基準は以下の通りである。

：ノズルロスが 0 以上 5 個未満

：ノズルロスが 5 個以上 10 個未満

×：ノズルロスが 10 個以上

##### -条件-

チャンネル数: 318 / ヘッド

駆動周波数: 4.8 kHz / dot

インク滴: 7 滴、42 pl

温度: 45

10

20

30

40

50

上記評価を下記表2に示す。

【0265】

【表2】

|      | 転写感度 | ブロッキング感度 | 密着 | 耐擦過性 | 延伸率 | 吐出安定性 |
|------|------|----------|----|------|-----|-------|
| 実施例1 | 350  | 6000     | ○  | ○    | 260 | ○     |
| 実施例2 | 350  | 6000     | ○  | ○    | 260 | ○     |
| 実施例3 | 350  | 6000     | ○  | ○    | 260 | ○     |
| 参考例4 | 350  | 6000     | ○  | ○    | 280 | ○     |
| 参考例5 | 350  | 6000     | ○  | ○    | 280 | ○     |
| 参考例6 | 350  | 6000     | ○  | ○    | 280 | ○     |
| 比較例1 | 1500 | 24000    | ○  | ×    | 280 | △     |

10

【0266】

20

表2から明らかなように、本発明のインク組成物は、吐出安定性、転写感度に優れ、本発明のインク組成物を用いて形成した画像は、耐ブロッキング性、及び耐擦過性に優れていることがわかる。従って、本発明のインク組成物を用いれば、耐擦過性に優れた画像形成とインクの吐出安定性を両立することができる。

一方、比較例のインク組成物は、転写感度が不十分であり、画像のブロッキング感度に劣り、耐擦過性及び吐出安定性が十分でないことがわかる。

【0267】

(印刷物成形体の評価)

実施例1～6、比較例1で得られた、P E T基板表面にインク組成物による画像が形成された印刷物を、以下に示す方法で成形加工し、得られた印刷物成形体を観察し、加工適性を評価した。

30

(エンボス加工テスト)

25 条件下、作製した印刷物を、図1(A)、(B)に示すステンレス製凸金型と図1(C)、(D)に示す凹金型の間に挟み、プレス機M I Z U H O A型ハンドパワープレス(松下電動工具(株)製)を用いて、加熱温度170にて、加重250kgを5秒間加え、エンボス加工を行った。画像のエンボスされた部分にひび割れ、白抜けが生じていなか、目視で観察を行った。ひび割れ、白抜けが生じていないものをとした。

【0268】

(真空成形テスト)

真空成形装置フォーミング300X(成光産業(株)製)を用い、得られた印刷物を用いて真空成形を行った。該真空成形装置の真空テーブルの中心に図2に示す木型を設置し、支持体である被記録媒体の温度が90になるようにヒーターの温度を設定した。被記録媒体温度が90に加熱された後、木型の設置された真空テーブルをテーブル昇降レバーで操作しながらゆっくりと上昇させ、真空成形を行った。成形された印刷物にひび割れ、白抜けが生じていなか、目視で観察を行った。

40

これらの結果を下記表3に示す。

【0269】

【表3】

|      | エンボス加工適性           | 真空成形加工適性                   |
|------|--------------------|----------------------------|
| 実施例1 | ○                  | ○                          |
| 実施例2 | ○                  | ○                          |
| 実施例3 | ○                  | ○                          |
| 参考例4 | ○                  | ○                          |
| 参考例5 | ○                  | ○                          |
| 参考例6 | ○                  | ○                          |
| 比較例1 | 金型へのインク<br>付着が見られた | 表面のベトツキが著しく<br>真空成形が行えなかった |

## 【0270】

表3の結果より、本発明のインク組成物を用いた印刷物は成形体製造に際して加工適性に優れることがわかる。他方、比較例1のインク組成物を用いた印刷物では、インク組成物による画像表面のベトツキにより、エンボス加工では、金型への付着が見られ、真空成形加工にも適さないことがわかる。

10

## 【図面の簡単な説明】

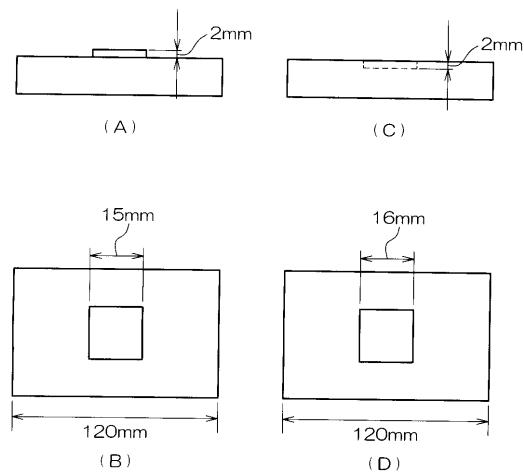
## 【0271】

【図1】(A)は、印刷物のエンボス加工テストに用いられる凸金型の側面図であり、(B)はその正面図であり、(C)は印刷物のエンボス加工テストに用いられる凹金型の側面図であり、(D)はその正面図である。

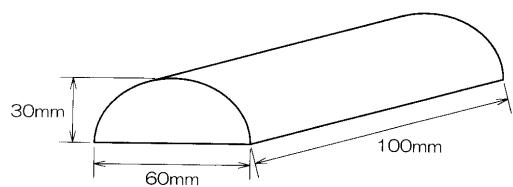
20

【図2】印刷物の真空成形テストにおいて、真空成形装置内に配置される木型の概略斜視図である。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2008-208266 (JP, A)  
特開2006-182970 (JP, A)  
特開2006-249300 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

|        |         |
|--------|---------|
| C 09 D | 11 / 00 |
| B 41 J | 2 / 01  |
| B 41 M | 5 / 00  |