

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-198775

(P2014-198775A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014.10.23)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08F 2/16	(2006.01)	C O 8 F 2/16	4 J O 1 1
C09D 11/00	(2014.01)	C O 9 D 11/00	4 J O 3 9
C08F 22/38	(2006.01)	C O 8 F 22/38	4 J 1 0 0
C08F 220/56	(2006.01)	C O 8 F 220/56	

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2013-74587 (P2013-74587)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成25年3月29日 (2013.3.29)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	配島 章光
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	養父 克行
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、硬化性組成物セット、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】低温環境下での析出物の発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成できる硬化性組成物を提供する。

【解決手段】水と、水溶性溶剤と、重合性化合物と、重合開始剤 I a として 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンと、重合開始剤 I b として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンと、を含有し、前記重合開始剤 I a 及び前記重合開始剤 I b の合計含有量が硬化性組成物全量に対して 0.8 質量%~10.0 質量%であり、前記重合開始剤 I a に対する前記重合開始剤 I b の含有量比が質量基準で 0.2 倍~1.5 倍である硬化性組成物である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水と、水溶性溶剤と、重合性化合物と、重合開始剤 I a として 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンと、重合開始剤 I b として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンと、を含有し、

前記重合開始剤 I a と前記重合開始剤 I b との合計含有量が硬化性組成物全量に対して 0.8 質量%～10.0 質量%であり、

前記重合開始剤 I a に対する前記重合開始剤 I b の含有量比が質量基準で 0.2 倍～1.5 倍である硬化性組成物。

10

【請求項 2】

前記合計含有量が、1.0 質量%～7.0 質量%である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記含有量比が、質量基準で 0.3 倍～0.9 倍である請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

更に、色材を含有する請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

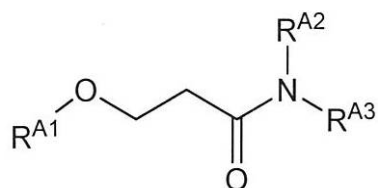
インクジェット用硬化性組成物である請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

20

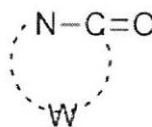
【請求項 6】

前記水溶性溶剤が、下記一般式 (A) で表される化合物及び下記一般式 (B) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【化 1】



一般式 (A)



一般式 (B)

30

〔一般式 (A) 中、 R^{A1} は、炭素原子数 1～6 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 R^{A2} 及び R^{A3} は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素原子数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。〕

一般式 (B) 中、W は、該一般式 (B) 中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形成する 2 価の連結基を表す。〕

40

【請求項 7】

前記水溶性溶剤が、3-n-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドを含む請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

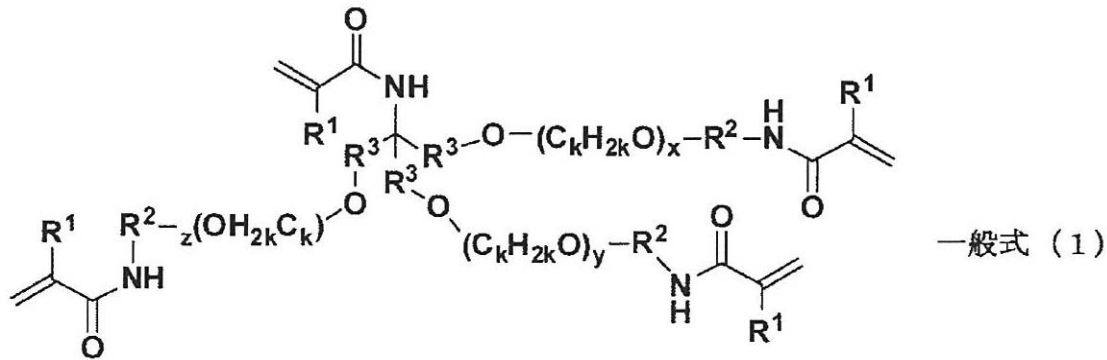
【請求項 8】

前記水溶性溶剤が、2-ピロリドンを含む請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記重合性化合物の少なくとも一種が、下記一般式 (1) で表される (メタ) アクリルアミド化合物である請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【化 2】



10

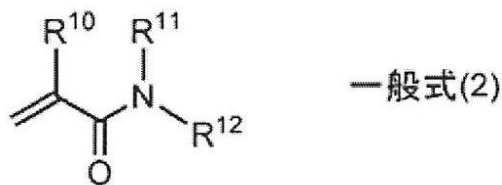
〔一般式 (1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、炭素原子数 2～4 の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。但し、 R^2 において、 R^2 の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが R^2 の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 R^3 は 2 価の連結基を表す。 k は 2 又は 3 を表す。 x 、 y 、 z は各々独立に 0～6 の整数を表し、 $x + y + z$ は 0～18 を満たす。〕

【請求項 10】

更に、下記一般式 (2) で表される (メタ) アクリルアミド化合物を含む請求項 9 に記載の硬化性組成物。

20

【化 3】



〔一般式 (2) 中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{11} は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R^{12} は置換又は無置換のアルキル基を表す。 R^{11} と R^{12} は互いに結合して 5～8 員環を形成してもよく、当該 5～8 員環はさらに $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^b-$ から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい。 R^b は、水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す。〕

30

【請求項 11】

更に、ガラス転移温度が 90℃ 以上であるポリマー粒子を含有する請求項 1～請求項 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物と、
前記硬化性組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液と、
を有する硬化性組成物セット。

40

【請求項 13】

請求項 12 に記載の硬化性組成物セットが用いられ、
前記処理液を記録媒体に付与する処理液付与工程と、
前記硬化性組成物をインクジェット法によって記録媒体に付与して画像を形成する付与工程と、
を有する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、硬化性組成物セット、及び画像形成方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

画像形成に用いられる組成物（例えばインク）としては、溶媒として溶剤を用いた溶剤系の組成物のほか、地球環境や作業環境に配慮する点から、溶媒として水を用いた水系の組成物が注目されている。

また、組成物に重合性化合物や重合開始剤を含ませて硬化性組成物とし、この硬化性組成物を硬化させることにより、擦り傷など擦過耐性（以下、「耐擦性」ともいう）の高い画像を形成する技術が検討されている。

【0003】

例えば、硬化性、耐擦過性に優れ、インクジェットインクとして用いたとき、インク射出性に優れる紫外線硬化インクとして、水、水溶性溶媒、エチレン性不飽和基を有する化合物、及び光開始剤として特定のベンゾフェノン化合物または特定のチオキサントン化合物を含有する紫外線硬化インクが知られている（例えば、特許文献1参照）。

また、特に、印刷紙、上質紙、普通紙等のいわゆる低吸収及び吸収性メディアに対する印刷に適した、十分な硬化性を有し且つ高速印刷が可能な紫外線硬化型のインクジェット用硬化性組成物として、色材と、水と、光重合性開始剤と、紫外線硬化性樹脂と、水溶性有機溶剤とを含み、前記水溶性有機溶剤が、3～10員環の複素環式化合物であって環構造中に特定の構造を含む複素環式化合物を含み、前記光重合性開始剤が、380nm未満の波長領域に吸収をもつ第一の光重合開始剤と、380nm以上の波長領域に吸収をもつ第二の光重合開始剤の少なくとも二種からなるインクジェット用硬化性組成物が知られている（例えば、特許文献2参照）。

また、帯電防止性を有すると共に、ハードコートとして十分な耐擦傷性、透明性を備え、防水性にも応える耐久性に優れた光硬化性のコーティング用組成物として、分子中に4級アンモニウム塩基を有する帯電防止性共重合体（A）、3つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（B）、水への溶解性が0.2g/L以下の光重合開始剤（c-1）及び水への溶解性が1.0g/L以上の光重合開始剤（c-2）を含む光重合開始剤（C）、アルコール（d-1）を含む溶剤（D）を含む帯電防止用コーティング組成物が知られている（例えば、特許文献3参照）。

また、水系ではなく溶剤系の組成物に関する技術であるが、吐出安定性に優れ、かつ、印刷物の耐摩耗性、耐スクラッチ性等の印刷被膜性能に優れる紫外線硬化型インクジェット記録用硬化性組成物として、紫外線硬化性化合物、光重合開始剤、およびメチルフェニルシリコンオイルを含有する紫外線硬化型インクジェット記録用硬化性組成物が知られている（例えば、特許文献4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-280427号公報

【特許文献2】特開2010-229181号公報

【特許文献3】特開2011-225797号公報

【特許文献4】特開2011-111522号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に、重合性化合物及び重合開始剤を含有する硬化性組成物では、重合開始剤として、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（以下、「重合開始剤Ia」ともいう）が用いられることがある。この重合開始剤（重合開始剤Ia）の市販品として、イルガキュア2959（商品名）（BASFジャパン（株）製）が挙げられる。

【0006】

しかしながら、上述した重合開始剤Iaを含有し、溶媒として水を含有する硬化性組成

10

20

30

40

50

物（水系の硬化性組成物）では、低温環境下で、上述した重合開始剤 I a に起因する析出物（上述した重合開始剤 I a 自体である析出物を含む）が発生する場合がある。上記水系の硬化性組成物に、更に水溶性溶剤を含有させても、依然として、低温環境下で析出物が発生する場合がある。

ここで、低温環境下には、低温環境での保存時、低温環境での運搬時、低温環境での使用時等が含まれる。

【0007】

一方、重合性化合物及び重合開始剤を含有する水系の組成物を用いて画像を形成する場合には、形成された画像の耐擦性を高く維持することが求められる。

【0008】

本発明は上記に鑑みなされたものであり、低温環境下での析出物の発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成できる硬化性組成物、硬化性組成物セット、及び画像形成方法を提供することを目的とし、かかる目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

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> 水と、水溶性溶剤と、重合性化合物と、重合開始剤 I a として 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンと、重合開始剤 I b として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン-1-オンと、を含有し、前記重合開始剤 I a と前記重合開始剤 I b との合計含有量が硬化性組成物全量に対して 0.8 質量%~10.0 質量%であり、前記重合開始剤 I a に対する前記重合開始剤 I b の含有量比が質量基準で 0.2 倍~1.5 倍である硬化性組成物である。

<2> 前記合計含有量が、1.0 質量%~7.0 質量%である<1>に記載の硬化性組成物である。

<3> 前記含有量比が、質量基準で 0.3 倍~0.9 倍である<1>又は<2>に記載の硬化性組成物である。

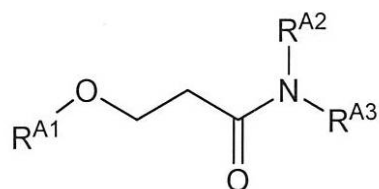
<4> 更に、色材を含有する<1>~<3>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

<5> インクジェット用硬化性組成物である<1>~<4>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

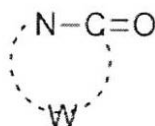
<6> 前記水溶性溶剤が、下記一般式 (A) で表される化合物及び下記一般式 (B) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含む<1>~<5>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

【0010】

【化1】



一般式 (A)



一般式 (B)

【0011】

〔一般式 (A) 中、 R^{A1} は、炭素原子数 1~6 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 R^{A2} 及び R^{A3} は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素原子数 1~4 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。〕

一般式 (B) 中、W は、該一般式 (B) 中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形

成する 2 価の連結基を表す。]

【0012】

<7> 前記水溶性溶剤が、3-n-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミドを含む<1>~<6>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

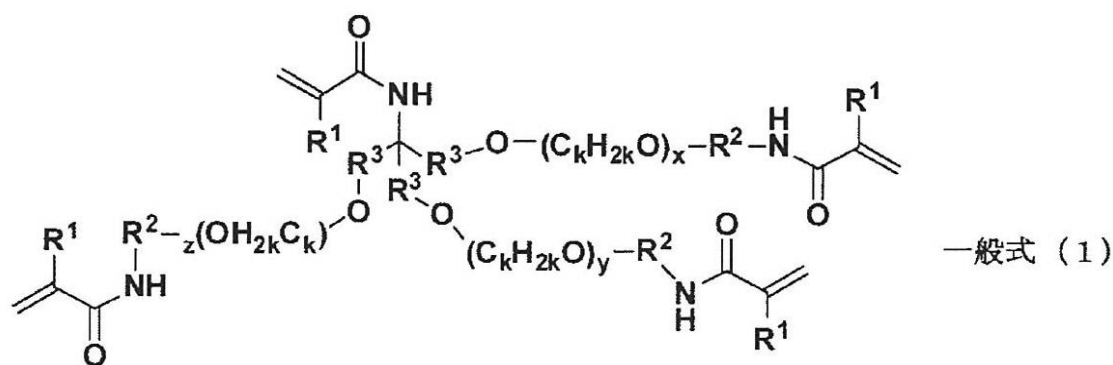
<8> 前記水溶性溶剤が、2-ピロリドンを含む<1>~<7>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

【0013】

<9> 前記重合性化合物の少なくとも一種が、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物である<1>~<8>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

【0014】

【化2】



10

20

【0015】

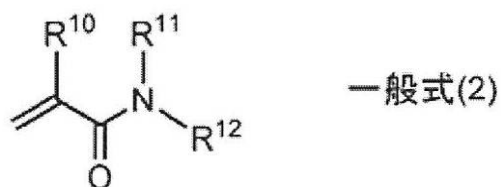
〔一般式(1)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²は、炭素原子数2~4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。但し、R²において、R²の両端に結合する酸素原子と窒素原子とがR²の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。R³は2価の連結基を表す。kは2又は3を表す。x、y、zは各々独立に0~6の整数を表し、x+y+zは0~18を満たす。〕

【0016】

<10> 更に、下記一般式(2)で表される(メタ)アクリルアミド化合物を含む<9>に記載の硬化性組成物である。

【0017】

【化3】



30

40

〔一般式(2)中、R¹⁰は水素原子又はメチル基を表し、R¹¹は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、R¹²は置換又は無置換のアルキル基を表す。R¹¹とR¹²は互いに結合して5~8員環を形成してもよく、当該5~8員環はさらに-O-、-S-、及び-NR^b-から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい。R^bは、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。〕

【0018】

<11> 更に、ガラス転移温度が90℃以上であるポリマー粒子を含有する<1>~<10>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物である。

<12> <1>~<11>のいずれか 1 つに記載の硬化性組成物と、前記硬化性組成物

50

と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液と、を有する硬化性組成物セットである。

< 1 3 > < 1 2 > に記載の硬化性組成物セットが用いられ、前記処理液を記録媒体に付与する処理液付与工程と、前記硬化性組成物をインクジェット法によって記録媒体に付与して画像を形成する画像形成工程と、を有する画像形成方法である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、低温環境下での析出物の発生が抑制され、耐擦性に優れた画像を形成できる硬化性組成物、硬化性組成物セット、及び画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0020】

【図1】画像形成の実施に用いるインクジェット記録装置の構成例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の硬化性組成物、並びに、これを用いた硬化性組成物セット及び画像形成方法について詳細に説明する。

本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

【0022】

20

＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物は、水と、水溶性溶剤と、重合性化合物と、重合開始剤 I a として 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンと、重合開始剤 I b として 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オンと、を含有し、前記重合開始剤 I a 及び前記重合開始剤 I b の合計含有量が硬化性組成物全量に対して 0.8 質量%～10.0 質量%であり、前記重合開始剤 I a に対する前記重合開始剤 I b の含有量比が質量基準で 0.2 倍～1.5 倍である。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じその他の成分を含有していてもよい。

【0023】

30

以下、重合開始剤 I a に対する重合開始剤 I b の質量基準での含有量比、即ち、質量比〔重合開始剤 I b の含有量／重合開始剤 I a の含有量〕を、「質量比〔重合開始剤 I b／重合開始剤 I a〕」ということがある。

また、重合開始剤 I a に対する重合開始剤 I b の含有量比が質量基準で X 倍であることを、「質量比〔重合開始剤 I b／重合開始剤 I a〕が X である。」ということがある。

【0024】

即ち、本発明の硬化性組成物では、水、水溶性溶剤、重合性化合物、重合開始剤 I a、及び重合開始剤 I b を含有し、重合開始剤 I a と重合開始剤 I b との合計含有量が 0.8 質量%～10.0 質量%となっており、質量比〔重合開始剤 I b／重合開始剤 I a〕が 0.2～1.5 となっている。

40

【0025】

一般に、重合性化合物及び重合開始剤を含有する硬化性組成物では、活性エネルギー線（例えば紫外線）に対する感度（以下、単に「感度」ともいう）に優れた重合開始剤として、上記重合開始剤 I a が用いられることがある。この重合開始剤 I a の市販品としては、イルガキュア 2959（商品名）（BASF ジャパン（株）製）が挙げられる。

しかしながら、この重合開始剤 I a を含有し、溶媒として水を含む硬化性組成物（水系の硬化性組成物）では、低温環境下で、重合開始剤 I a に起因する析出物（重合開始剤 I a 自体である析出物を含む）が発生する場合がある。上記水系の硬化性組成物に、更に水溶性溶剤を含有させても、依然として、低温環境下で析出物が発生する場合がある。

一方、重合性化合物及び重合開始剤を含有する水系の硬化性組成物を用いて画像を形成

50

する場合には、画像の耐擦性を高く維持することが求められる。

【0026】

以上の点に関し、本発明の硬化性組成物では、重合開始剤として、重合開始剤 I a と、重合開始剤 I a と構造が類似する重合開始剤 I b と、を併用し、質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a〕を 0.2～1.5 とし、更に、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b の合計含有量を硬化性組成物全量に対して 0.8 質量%～10.0 質量%とすることにより、低温環境下での析出物の発生を抑制でき、かつ、耐擦性に優れた画像を形成できる。

質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a〕が 0.2 未満であると、低温環境下で析出物が発生する。

一方、質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a〕が 1.5 を超えると、画像の耐擦性が低下する。

本発明において、低温環境下での析出物の発生抑制と、画像の耐擦性向上と、をより高いレベルで両立させる観点から、質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a〕は、0.3～1.2 が好ましく、0.3～0.9 がより好ましく、0.4～0.9 が特に好ましい。

【0027】

また、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b の合計含有量が 0.8 質量%未満であると、感度が不足するため画像の耐擦性が低下する。

一方、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b の合計含有量が 10.0 質量%を超えると、低温環境下で析出物が発生する。更に、この合計含有量が 10.0 質量%を超えると、不揮発分の総量が多くなることにより、画像の耐擦性が低下する。

本発明において、低温環境下での析出物の発生抑制と、画像の耐擦性向上と、をより高いレベルで両立させる観点から、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b の合計含有量は、1.0 質量%～7.0 質量%が好ましく、1.0 質量%～5.0 質量%がより好ましく、1.5 質量%～4.5 質量%が特に好ましい。

【0028】

上述したとおり、本発明の硬化性組成物は、画像形成に用いられる組成物である。

画像形成の特に好ましい形態は、本発明の硬化性組成物をインクジェット法によって記録媒体上に付与して画像を形成する形態である。この形態の画像形成に用いられる硬化性組成物を、以下、「インクジェット用硬化性組成物」や「インク」ということがある。

インクジェット用硬化性組成物（インク）には、インクジェットノズルからの優れた吐出性（以下、「吐出安定性」ともいう）が要求されることがある。

以下の説明中において、単に、「吐出性」（又は「吐出安定性」）というときは、インクジェットノズルからの吐出性（又は吐出安定性）を指す。

【0029】

以下、本発明の硬化性組成物の各成分について説明する。

【0030】

<重合開始剤>

本発明の硬化性組成物は、重合開始剤として、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（重合開始剤 I a）、及び、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（重合開始剤 I b）を含有する。

重合開始剤 I a の市販品としては、上述したとおり、イルガキュア 2959（商品名）（BASF ジャパン（株）製）が挙げられる。

重合開始剤 I b の市販品としては、ダロキュア 1173（商品名）（BASF ジャパン（株）製）が挙げられる。

質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a〕、並びに、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b の合計含有量については前述のとおりである。

【0031】

本発明において、重合開始剤 I a の含有量は、上記合計含有量及び質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a〕が上述した範囲内であれば特に制限はない。

しかし、以下の観点から、重合開始剤 I a の含有量は、硬化性組成物全量に対し、0.6 質量%以上が好ましく、0.7 質量%以上がより好ましく、1.0 質量%以上が更に好ましく、1.5 質量%以上が特に好ましい。

重合開始剤 I a の含有量が 0.6 質量%以上であると、画像の耐擦性がより向上する。また、一般的には、重合開始剤 I a の含有量が増えるに従い、低温環境下での析出物が発生し易い傾向となる場合があるが、本発明の硬化性組成物では、前述のとおりこの析出物の発生を抑制できる。

一方、重合開始剤 I a の含有量は、低温環境下での析出物の発生を抑制する観点から、6.0 質量%以下が好ましく、5.0 質量%以下がより好ましい。

【0032】

10

本発明の硬化性組成物は、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b 以外のその他の重合開始剤を適宜含んでいてもよい。

その他の重合開始剤としては、基本的には、活性エネルギー線により重合反応を開始し得る化合物から適宜選択すればよく、例えば、放射線もしくは光、又は電子線により活性種（ラジカル、酸、塩基など）を発生する重合開始剤（例えば光重合開始剤等）を用いることができる。

その他の重合開始剤の例としては、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤、アセトフェノン系開始剤、ベンゾフェノン系開始剤、ベンゾイン系開始剤、ベンゾインエーテル系開始剤、アミノアルキルフェノン系開始剤、キサントン系開始剤、オキシム系開始剤等が挙げられる。

20

例えば、ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤の例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、特開 2000-186242 号に記載の化合物例(29)～(33)等が挙げられる。

アセトフェノン系開始剤の例としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェン等が挙げられる。

ベンゾフェノン系開始剤の例としては、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン等が挙げられる。

ベンゾイン系開始剤及びベンゾインエーテル系開始剤の例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル等が挙げられる。

30

【0033】

本発明の硬化性組成物は、上述したとおり、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b 以外のその他の重合開始剤の少なくとも一種を含んでいてもよい。

但し、本発明の効果をより効果的に奏する観点からは、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b の合計含有量が、硬化性組成物中に含まれる重合開始剤全量に対し、80 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましく、95 質量%以上であることが更に好ましく、97 質量%以上であることが特に好ましく、100 質量%であること（即ち、硬化性組成物が、重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b 以外のその他の重合開始剤を含まないこと）が最も好ましい。

40

【0034】

また、本発明の硬化性組成物が、重合開始剤として重合開始剤 I a 及び重合開始剤 I b 以外のその他の重合開始剤の少なくとも一種を含む場合、重合開始剤の総含有量（重合開始剤 I a、重合開始剤 I b、及びその他の重合開始剤の合計含有量）は、硬化性組成物の全量に対し、0.8 質量%～10.0 質量%が好ましく、1.0 質量%～7.0 質量%がより好ましく、1.0 質量%～5.0 質量%がより好ましく、1.5 質量%～4.5 質量%が特に好ましい。

上記総含有量が 0.8 質量%以上であると、画像の耐擦性がより向上する。

50

上記総含有量が 10.0 質量%以下であると、低温環境下での析出物の発生をより抑制できる。更に、不揮発分の総量を低くすることができ、これにより、画像の耐擦性がより向上する。

【0035】

<水>

本発明の硬化性組成物は、水を含む。

硬化性組成物中の水の含有量には特に制限されないが、この含有量は、50 質量%以上とすることができる。

水の含有量が 50 質量%以上である硬化性組成物では、重合開始剤 Ia に起因する析出物が発生し易い傾向となる。

しかしながら、本発明の硬化性組成物は、前述のとおり、低温環境下であっても析出物の発生を抑制できる。

従って、本発明の硬化性組成物は、水を 50 質量%以上含有することができる。

硬化性組成物中の水の好ましい含有量は、硬化性組成物の全量に対して、50 質量%～80 質量%が好ましく、より好ましくは 50 質量%～75 質量%であり、更に好ましくは 60 質量%～70 質量%である。

【0036】

<水溶性溶剤>

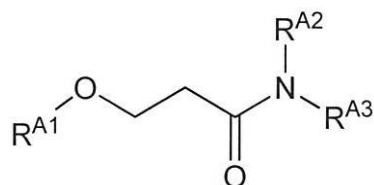
本発明の硬化性組成物は、水溶性溶剤を少なくとも一種含む。

水溶性溶剤としては公知のものを特に制限なく用いることができる。

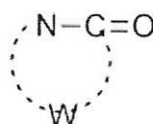
上記水溶性溶剤は、低温環境下での析出物の発生をより抑制する観点から、下記一般式 (A) で表される化合物及び下記一般式 (B) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。

【0037】

【化 4】



一般式 (A)



一般式 (B)

【0038】

一般式 (A) 中、 $\text{R}^{\text{A}1}$ は、炭素原子数 1～6 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。 $\text{R}^{\text{A}2}$ 及び $\text{R}^{\text{A}3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素原子数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。

一般式 (B) 中、W は、該一般式 (B) 中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形成する原子団を表す。

【0039】

(一般式 (A) で表される化合物)

以下、水溶性溶剤の例である、一般式 (A) で表される化合物について説明する。

一般式 (A) で表される化合物は、上記構造のとおり、 β -アルコキシプロピオンアミド化合物である。

一般式 (A) で表される化合物は、硬化性組成物中において、重合開始剤の溶解性を維持しつつ、かつ、重合開始剤と水との相溶性を高めることができる。

このため、硬化性組成物が一般式 (A) で表される化合物を含む場合には、硬化性組成物が低温環境下に置かれても、重合開始剤が析出し難くなる。また、この化合物は、環境に対する負荷が小さく、臭気も少ないため、硬化性組成物取り扱い易くなる。

【0040】

一般式 (A) において、 $\text{R}^{\text{A}1}$ で表される炭素原子数 1～6 の直鎖もしくは分岐のアル

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、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。

一般式(A)において、 R^{A2} および R^{A3} で表される炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐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、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【0041】

以上の中でも、 R^{A1} で表されるアルキル基の炭素原子数は3~6が好ましく、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、及び、*n*-ヘキシル基がより好ましい。

R^{A2} または R^{A3} で表されるアルキル基の炭素原子数は1~3が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

10

【0042】

以下に、一般式(A)で表される化合物の例示化合物A-1~A-33を示すが、一般式(A)で表される化合物は、これらに限られるものではない。

【0043】

A-1: 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-2: 3-*n*-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-3: 3-エトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

A-4: 3-メトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

A-5: 3-メトキシ-N, N-モノメチルモノエチルプロピオンアミド

20

A-6: 3-メトキシ-N, N-ジ-*n*-プロピルプロピオンアミド

A-7: 3-メトキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-8: 3-メトキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-9: 3-エトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-10: 3-エトキシ-N, N-モノメチルモノエチルプロピオンアミド

A-11: 3-エトキシ-N, N-ジ-*n*-プロピルプロピオンアミド

A-12: 3-エトキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-13: 3-*n*-ブトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

A-14: 3-*n*-ブトキシ-N, N-モノメチルモノエチルプロピオンアミド

A-15: 3-*n*-ブトキシ-N, N-ジ-*n*-プロピルプロピオンアミド

30

A-16: 3-*n*-ブトキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-17: 3-*n*-プロポキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-18: 3-*n*-プロポキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

A-19: 3-*n*-プロポキシ-N, N-モノメチルモノエチルプロピオンアミド

A-20: 3-*n*-プロポキシ-N, N-ジ-*n*-プロピルプロピオンアミド

A-21: 3-*n*-プロポキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-22: 3-*iso*-プロポキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-23: 3-*iso*-プロポキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

A-24: 3-*iso*-プロポキシ-N, N-モノメチルモノエチルプロピオンアミド

A-25: 3-*iso*-プロポキシ-N, N-ジ-*n*-プロピルプロピオンアミド

40

A-26: 3-*iso*-プロポキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-27: 3-*tert*-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-28: 3-*tert*-ブトキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

A-29: 3-*tert*-ブトキシ-N, N-モノメチルモノエチルプロピオンアミド

A-30: 3-*tert*-ブトキシ-N, N-ジ-*n*-プロピルプロピオンアミド

A-31: 3-*tert*-ブトキシ-N, N-ジ-*n*-ブチルプロピオンアミド

A-32: 3-ヘキシルオキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド

A-33: 3-ヘキシルオキシ-N, N-ジエチルプロピオンアミド

【0044】

一般式(A)で表される化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用しても

50

よい。

一般式 (A) で表される化合物の具体的な製造方法は、例えば、特開 2009-185079 号公報や国際公開第 2008/102615 号等に記載の合成方法に基づき、製造することができる。また、一般式 (A) で表される化合物は、市販品を用いてもよく、例えば、出光興産社製の「エクアミド」として入手できる。

【0045】

一般式 (A) で表される化合物としては、3-n-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド (上記例示化合物 A-2) が最も好ましい。

【0046】

(一般式 (B) で表される化合物)

次に、水溶性溶剤の例である、一般式 (B) で表される化合物について説明する。

一般式 (B) で表される化合物は、上記構造のとおり、複素環式化合物である。

一般式 (B) で表される化合物も、硬化性組成物中において、重合開始剤の溶解性を維持しつつ、かつ、重合開始剤と水との相溶性を高めることができる。

【0047】

一般式 (B) 中、W は、該一般式 (B) 中の炭素原子及び窒素原子とともに複素環を形成する原子団を表す。

W としてはアルキレン基が好ましい。

このアルキレン基は、無置換であっても、置換基によって置換されていてもよい。この置換基としては、アルキル基 (好ましくは、炭素原子数 1~6 の鎖状、分岐、又は環状のアルキル基)、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基 (好ましくは炭素原子数 1~6 のヒドロキシアルキル基) が好ましい。

アルキレン基の炭素原子数 (置換基を有する場合には置換基の炭素原子数も含む) の好ましい範囲は 1~10 である。

また、一般式 (B) における複素環の員数は、好ましくは 3~6 である。

一般式 (B) で表される化合物の具体例としては、2-ピロリドン、1-メチル-2-ピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン、1-プロピル-2-ピロリドン、1-ブチル-2-ピロリドン、1-ペンチル-2-ピロリドン、1-ヘキシル-2-ピロリドン、1-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン等が挙げられ、特に重合開始剤の溶解性の点で、2-ピロリドンが好ましい。

【0048】

本発明の硬化性組成物が、水溶性溶剤として、一般式 (A) で表される化合物及び一般式 (B) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有する場合、一般式 (A) で表される化合物及び一般式 (B) で表される化合物の総含有量は、硬化性組成物の全量に対し、2 質量%~20 質量%であることが好ましい。

上記総含有量が 2 質量%以上であることで、重合開始剤の硬化性組成物への溶解性をより高めることができる。

また、上記総含有量が 20 質量%以下であることで、重合性化合物を硬化性組成物に、十分に含有することができるため、硬化性組成物の硬化性を高めることができる。

上記総含有量は、硬化性組成物の全量に対し、3 質量%~18 質量%であることがより好ましく、5 質量%~15 質量%であることがさらに好ましく、8 質量%~12 質量%であることが特に好ましい。

【0049】

上記のうち、一般式 (A) で表される化合物及び一般式 (B) で表される化合物のうち、硬化性組成物の粘度をより低くし、硬化性組成物の吐出性をより向上させることができる点で、一般式 (B) で表される化合物が特に好ましい。

【0050】

本発明における水溶性溶剤としては、一般式 (A) で表される化合物及び一般式 (B) で表される化合物以外のその他の水溶性溶剤を用いてもよい。

また、水溶性溶剤として、一般式 (A) で表される化合物及び一般式 (B) で表される

化合物からなる群から選択される少なくとも一種と、その他の水溶性溶剤と、を併用することもできる。

【0051】

その他の水溶性溶剤としては、例えば、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類や、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、1, 2-オクタジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-ペンタジオール、4-メチル-1, 2-ペンタジオール等のアルカンジオールなどの多価アルコール類のほか、特開2011-42150号公報の段落0116に記載の、糖類や糖アルコール類、ヒアルロン酸類、炭素原子数1~4のアルキルアルコール類、グリコールエーテル類等が挙げられる。これら溶剤は、一種又は二種以上を適宜選択して用いることができる。多価アルコール類は、乾燥防止剤や湿潤剤としても有用であり、例えば、特開2011-42150号公報の段落0117に記載の例も挙げられる。また、ポリオール化合物は、浸透剤として好ましく、脂肪族ジオールとしては、例えば、特開2011-42150号公報の段落0117に記載の例が挙げられる。

10

また、その他の水溶性溶剤としては、例えば、特開2011-46872号公報の段落0176~0179に記載されている水溶性溶剤や、特開2013-18846号公報の段落0063~0074に記載されている水溶性溶剤の中から、適宜選択することもできる。

20

【0052】

本発明の硬化性組成物が水溶性溶剤を含有する場合、水溶性溶剤の含有量（二種以上である場合には総含有量）は、硬化性組成物の全量に対し、2質量%~20質量%であることが好ましい。

上記総含有量が2質量%以上であることで、重合開始剤の硬化性組成物への溶解性をより高めることができる。

また、上記総含有量が20質量%以下であることで、重合性化合物を硬化性組成物に、十分に含有することができるため、硬化性組成物の硬化性を高めることができる。

上記総含有量は、硬化性組成物の全量に対し、3質量%~18質量%であることがより好ましく、5質量%~15質量%であることがさらに好ましく、8質量%~12質量%であることが特に好ましい。

30

【0053】

<重合性化合物>

本発明の硬化性組成物は、重合性化合物を少なくとも一種含有する。

本発明の硬化性組成物は、記録媒体上に付与された際、硬化性組成物に含まれる重合性化合物が重合することにより硬化する。これにより、本発明の硬化性組成物を用いて形成された画像が強化される。

【0054】

重合性化合物は、水溶性の重合性化合物であることが好ましい。

40

ここで、「水溶性」とは、水に一定濃度以上溶解できることをいう。具体的には25℃の水に対する溶解度が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また水溶性の重合性化合物は、水性の硬化性組成物中に（望ましくは均一に）溶解し得るものであることが好ましい。また後述する水溶性溶剤を添加することにより溶解度が上昇して硬化性組成物中に（望ましくは均一に）溶解するものであってもよい。

【0055】

重合性化合物としては、特に限定はなく、単官能の重合性化合物であっても多官能の重合性化合物であってもよい。

多官能の重合性化合物は、活性エネルギー線照射により画像を硬化させる際の重合性、

50

重合効率がよく、形成画像の耐擦性や耐傷性が高められる点で好ましい。

【0056】

また、重合性化合物としては、(メタ)アクリルアミド化合物が好ましい。

なお、「(メタ)アクリルアミド化合物」とは、メタクリルアミド化合物及びアクリルアミド化合物の少なくとも一方を意味する。(メタ)アクリルアミド化合物は、分子内に(メタ)アクリルアミド構造を有し、活性エネルギー線が照射されることで重合する化合物である。

【0057】

以上の点から、多官能の(メタ)アクリルアミド化合物が好適である。

多官能の(メタ)アクリルアミド化合物の中でも、高い重合能及び硬化能を備える点で、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物(以下、単に「一般式(1)で表される化合物」ともいう)が特に好ましい。

この化合物は、分子内に重合性基として4つのアクリルアミド基又はメタクリルアミド基を有している。また、この化合物は、例えば、α線、γ線、X線、紫外線、可視光線、赤外光線、電子線等の活性エネルギー線や熱等のエネルギーの付与による重合反応に基づく硬化性を示す。一般式(1)で表される化合物は、水溶性を示し、水やアルコール等の水溶性溶剤に良好に溶解する。

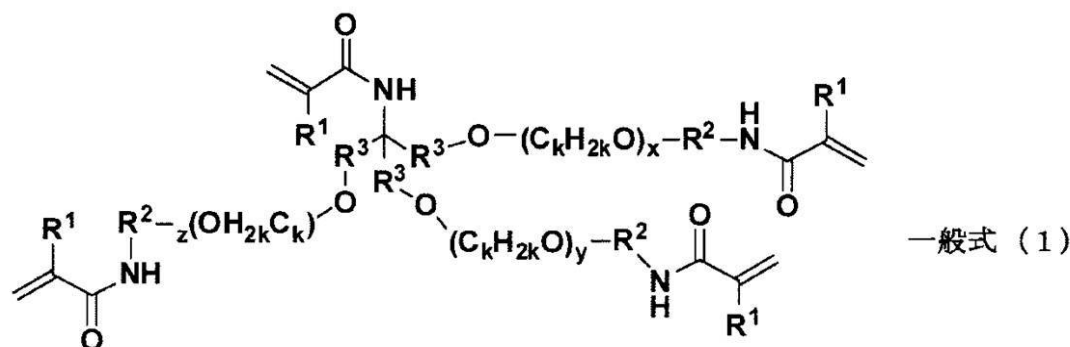
【0058】

(一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物)

本発明の硬化性組成物では、上述のとおり、重合性化合物の少なくとも一種が、下記一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物であることが好ましい。

【0059】

【化5】



【0060】

一般式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は、炭素原子数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。但し、 R^2 において、 R^2 の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが R^2 の同一の炭素原子に結合した構造をとることはない。 R^3 は2価の連結基を表す。 k は2又は3を表す。 x 、 y 、 z は各々独立に0～6の整数を表し、 $x + y + z$ は0～18を満たす。

【0061】

一般式(1)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。複数の R^1 は互いに同じでも異なってもよい。 R^1 は、水素原子であることが好ましい。

【0062】

一般式(1)中、 R^2 は、炭素原子数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基を表す。複数の R^2 は互いに同じでも異なってもよい。 R^2 は、炭素原子数3～4のアルキレン基であることが好ましく、炭素原子数3のアルキレン基であることがより好ましく、炭素原子数3の直鎖のアルキレン基であることが特に好ましい。 R^2 のアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、当該置換基としてはアリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

但し、 R^2 において、 R^2 の両端に結合する酸素原子と窒素原子とが R^2 の同一の炭素原子に結合した構造をとることはしない。 R^2 は酸素原子と（メタ）アクリルアミド基の窒素原子とを連結する直鎖又は分岐のアルキレン基であり、当該アルキレン基が分岐構造をとる場合、両端の酸素原子と（メタ）アクリルアミド基の窒素原子とがアルキレン基中の同一の炭素原子に結合した、 $-O-C-N-$ 構造（ヘミアミナール構造）をとることも考えられる。しかし、一般式（1）で表される化合物には、このような構造の化合物は含まれない。これにより、 $-O-C-N-$ 構造の炭素原子に位置での分解が抑制され、硬化性組成物の保存安定性をより向上させることができる。

【0063】

一般式（1）中、 R^3 は2価の連結基を表す。 R^3 の2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、複素環基、又はこれらの組み合わせからなる基等が挙げられ、アルキレン基であることが好ましい。なお、2価の連結基がアルキレン基を含む場合、当該アルキレン基中にはさらに $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^a-$ から選ばれる少なくとも一種の基が含まれていてもよい。 R^a は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。

【0064】

R^3 がアルキレン基を含む場合、アルキレン基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基等が挙げられる。 R^3 のアルキレン基の炭素原子数は1～6であることが好ましく、1～3であることがさらに好ましく、1であることが特に好ましい。

R^3 のアルキレン基中にはさらに $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^a-$ から選ばれる少なくとも一種が含まれていてもよく、 $-O-$ が含まれるアルキレン基の例としては、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 等が挙げられる。

R^3 のアルキレン基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例としてはアリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0065】

R^3 がアリーレン基を含む場合、アリーレン基の例としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。 R^3 のアリーレン基の炭素原子数は6～14であることが好ましく、6～10であることがさらに好ましく、6であることが特に好ましい。

R^3 のアリーレン基はさらに置換基を有していてもよく、置換基の例としてはアルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0066】

R^3 が複素環基を含む場合、複素環基としては、5員または6員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。 R^3 が複素環基を含む場合の複素環基として具体的には、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ペペリジン、ペペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが好ましい。なお、上記で示した複素環基は、置換位置を省略した形で例示しているが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2位、3位、4位で置換することが可能で、これらの置換体を全て含むものである。上記複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0067】

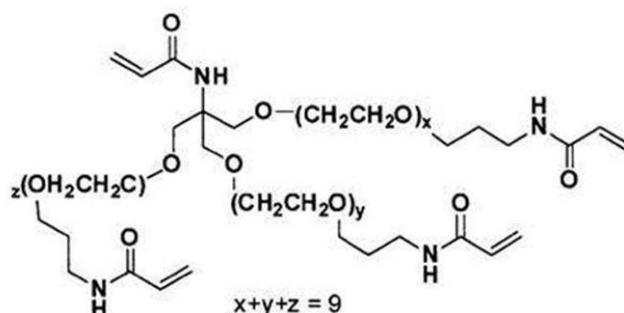
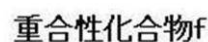
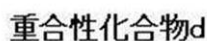
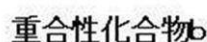
一般式（1）中、 k は2又は3を表す。複数の k は互いに同じでも異なってもよい

【 0 0 6 8 】

【 0 0 6 9 】

【 0 0 7 0 】

【化 6】



【 0 0 7 1 】

一般式（１）で表される化合物の合成方法には特に制限はないが、例えば、特開２０１３－１８８４６号公報の段落００２８～００３３及び段落０１２３～０１３９に記載され

ている方法によって合成できる。

【0072】

本発明の硬化性組成物が上述した一般式（１）で表される化合物を含有する場合、硬化性組成物は、一般式（１）で表される化合物を一種のみ含有していてもよいし、二種以上含有していてもよい。

本発明の硬化性組成物が上述した一般式（１）で表される化合物を含有する場合、一般式（１）で表される化合物の含有量は、硬化性組成物の全量に対して、０．１～４５質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましく、２～２０質量％が特に好ましい。一般式（１）で表される化合物の含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物の硬化性及び保存安定性がより向上する。

10

【0073】

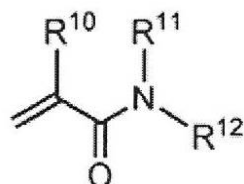
（一般式（２）で表される（メタ）アクリルアミド化合物）

本発明の硬化性組成物では、下記一般式（２）で表される（メタ）アクリルアミド化合物（以下、「一般式（２）で表される化合物」ともいう）の少ないとも一種を含有することができる。これにより、画像の柔軟性をより向上させることができる。

本発明の硬化性組成物では、例えば、上述した一般式（１）で表される化合物と、下記一般式（２）で表される化合物とを併用することも好ましい。

【0074】

【化 7】



一般式(2)

20

【0075】

一般式（２）中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{11} は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R^{12} は置換又は無置換のアルキル基を表す。 R^{11} と R^{12} は互いに結合して５～８員環を形成してもよく、当該５～８員環はさらに－Ｏ－、－Ｓ－、及び－ $N R^b$ －から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい。 R^b は、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。

30

【0076】

一般式（２）中、 R^{10} は水素原子又はメチル基を表し、水素原子が好ましい。

R^{11} は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^{12} は置換又は無置換のアルキル基を表す。 R^{12} のアルキル基としては、直鎖又は分岐の炭素原子数１～６のアルキル基（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、ヘキシル基）が好ましく、炭素原子数２～４のアルキル基がより好ましく、炭素原子数２又は３のアルキル基が特に好ましい。

40

【0077】

R^{12} のアルキル基はさらに置換されていることが好ましく、当該置換基としては、アシル基、水酸基、３級アミノ基、４級アンモニウム基又はスルホ基等が挙げられる。なかでも、 R^{12} は置換基としてアシル基、水酸基、又はジアルキルアミノ基を有することが好ましく、水酸基を有することがより好ましい。

【0078】

R^{12} が置換基としてアシル基を有する場合、当該アシル基は－ $CO-R'$ （ R' はアルキル基）で表され、炭素原子数２～４のアシル基が好ましく、炭素原子数２又は３のアシル基がより好ましく、炭素原子数２のアシル基が特に好ましい。当該アシル基の具体例としては、－ $COCH_3$ が挙げられる。

50

R^{12} が置換基として 3 級アミノ基を有する場合、当該 3 級アミノ基は、 $-NR''_2$ (R'' は置換基) で表される。 R'' としては、直鎖又は分岐の炭素原子数 1～8 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1～4 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基が特に好ましい。2 つの R'' は、互いに同じであっても異なってもよい。当該 3 級アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が挙げられる。

R^{12} が置換基として 4 級アンモニウム基を有する場合、当該 4 級アンモニウム基は、 $-N^+R'''_3$ (R''' は置換基) で表される。 R''' としては、直鎖又は分岐の炭素原子数 1～8 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1～4 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1 又は 2 のアルキル基が特に好ましい。3 つの R''' は、互いに同じであっても異なってもよい。当該 4 級アンモニウム基の具体例としては、トリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基が挙げられる。また、当該 4 級アンモニウム基の対アニオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハライドイオン、硫酸イオンなどが挙げられる。

R^{12} が置換基としてスルホ基を有する場合、当該スルホ基は、スルホ基 ($-SO_3H$) 及びその塩 ($-SO_3^-X^+$) を包含する。塩の場合、カチオン (X^+) としては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、アンモニウムカチオン、テトラメチルアンモニウムカチオン等が挙げられる。

【0079】

一般式 (2) において、 R^{11} と R^{12} は互いに結合して 5～8 員環を形成してもよく、当該 5～8 員環はさらに環構成原子又は基として $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^b-$ から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい。

R^{11} と R^{12} が互いに結合して形成する環構造は、5～6 員環であることが好ましい。 R^{11} と R^{12} が互いに結合して形成する環には、さらに $-O-$ 、 $-S-$ 、及び $-NR^b-$ から選ばれる少なくとも一種が含まれていることが好ましく、 $-O-$ を含むことがより好ましい。

R^b は、水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、水素原子又はメチル基である

ことが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【0080】

前記一般式 (2) で表される化合物の具体例として、下記例示化合物 (C-1)～(C-13) が挙げられるが、一般式 (2) で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

(C-1) : ジアセトンアクリルアミド (日本化成社製)

(C-2) : ヒドロキシエチルアクリルアミド (興人社製)

(C-3) : ヒドロキシプロピルアクリルアミド (Fluka 社製)

(C-4) : $N-[1,1\text{-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル}]$ プロペンアミド (aldrich 社製)

(C-5) : $N-(2\text{-ジメチルアミノエチル})$ アクリルアミド (aldrich 社製)

(C-6) : ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (興人社製)

(C-7) : $2-(\text{アクリロイルオキシ})-N,N,N\text{-トリメチルエタンアミニウムクロリド}$ (興人社製)

(C-8) : (3-アクリルアミドプロピル) トリメチルアンモニウムクロリド (興人社製)

(C-9) : $2\text{-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸}$ (東亜合成社製)

(C-10) : $N-[1,1\text{-ジメチル-2-(ソジオオキシスルホニル)エチル}]$ アクリルアミド (aldrich 社製)

(C-11) : $N,N\text{-ジメチルアクリルアミド}$ (興人社製)

(C-12) : $N,N\text{-ジエチルアクリルアミド}$ (興人社製)

(C-13) : 4-アクリロイルモルホリン (興人社製)

【0081】

本発明の硬化性組成物が上述した一般式（２）で表される化合物を含有する場合、硬化性組成物は、一般式（２）で表される化合物を一種のみ含有していてもよいし、二種以上含有していてもよい。

本発明の硬化性組成物が上述した一般式（２）で表される化合物を含有する場合、一般式（２）で表される化合物の含有量の好ましい範囲は、上述した一般式（１）で表される化合物の含有量の好ましい範囲と同様である。

【００８２】

本発明の硬化性組成物では、上述したとおり、一般式（１）で表される化合物と、下記一般式（２）で表される化合物とを併用することも好ましい。

この場合、両者の含有比率（質量比〔一般式（１）で表される化合物：一般式（２）で表される化合物〕）は、１０：９０～９０：１０が好ましく、３０：７０～７０：３０がより好ましく、４０：６０～６０：４０が特に好ましい。

両者の含有比率が上記範囲内であると、硬化性組成物の硬化性、保存安定性、吐出回復性、画像の柔軟性のすべてにおいて優れた性能を発現することができ好ましい。

【００８３】

本発明における重合性化合物としては、上述した一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物以外のその他の重合性化合物も挙げられる。

また、本発明では、上述した一般式（１）で表される化合物（及び、必要に応じ一般式（２）で表される化合物）と、その他の重合性化合物と、を併用してもよいことはもちろんである。

その他の重合性化合物としては、例えば、特開２０１１－４６８７２号方法の段落０１４９～０１６９に記載されている、ノニオン性の重合性モノマーやカチオン性の重合性モノマーが挙げられる。

【００８４】

本発明の硬化性組成物中における重合性化合物の含有量（二種以上である場合には総含有量）は、硬化性組成物の全量に対して、０．１～４５質量％が好ましく、１～３０質量％がより好ましく、２～２０質量％が更に好ましい。重合性化合物の含有量が上記範囲内であると、硬化性組成物の硬化性及び保存安定性がより向上する。

【００８５】

また、本発明の硬化性組成物では、一般式（１）で表される化合物及び一般式（２）で表される化合物の総含有量が、硬化性組成物に含有される全重合性化合物の総含有量に対し、５０質量％以上（より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上、特に好ましくは９０質量％以上）であることが好ましい。

この形態では、低温環境下での析出物の発生がより抑制され、かつ、画像の耐擦性がより向上する。

【００８６】

<色材>

本発明の硬化性組成物は、色材を少なくとも一種を含有してもよい。

色材としては特に制限されず、顔料であっても染料であってもよい。

【００８７】

（顔料）

顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機顔料、無機顔料のいずれであってもよい。顔料は、水に殆ど不溶であるか又は難溶である顔料であることが、着色性の点で好ましい。

【００８８】

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。

【0089】

有機顔料を用いる場合、有機顔料の平均粒子径は、透明性・色再現性の観点から小さい方がよいが、耐光性の観点からは大きい方が好ましい。これらを両立する観点から、平均粒子径は10～200nmが好ましく、10～150nmがより好ましく、10～120nmがさらに好ましい。また、有機顔料の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。また、単分散の粒径分布を持つ有機顔料を二種以上混合して使用してもよい。

【0090】

—分散剤—

本発明の硬化性組成物が色材を含有する場合には、更に、分散剤の少なくとも一種を含有することができる。

例えば、本発明の硬化性組成物において顔料を用いる場合、顔料は分散剤によって分散されていることが好ましい。

顔料の分散剤としては、ポリマー分散剤、又は低分子の界面活性剤型分散剤のいずれでもよい。また、ポリマー分散剤は、水溶性の分散剤、又は非水溶性の分散剤のいずれでもよい。

【0091】

低分子の界面活性剤型分散剤については、例えば、特開2011-178029号公報の段落0047～0052に記載された公知の低分子の界面活性剤型分散剤を用いることができる。

【0092】

ポリマー分散剤のうち、水溶性分散剤としては、親水性高分子化合物が挙げられる。例えば、天然の親水性高分子化合物では、アラビアガム、トラガンガム、グアーガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子等が挙げられる。

【0093】

また、天然物を原料に修飾した親水性高分子化合物では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維素系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子等が挙げられる。

更に、合成系の親水性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、四級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

【0094】

これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンアクリル酸のホモポリマーや、他の親水基を有するモノマーとの共重合体などのように、カルボキシル基が導入された水溶性分散剤が親水性高分子化合物として好ましい。

【0095】

ポリマー分散剤のうち、非水溶性分散剤としては、疎水性部と親水性部の両方を有するポリマーを用いることができる。例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート

ー（メタ）アクリル酸共重合体、酢酸ビニルマレイン酸共重合体、スチレンマレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0096】

ポリマー分散剤の重量平均分子量は、3,000～100,000が好ましく、より好ましくは5,000～50,000であり、更に好ましくは5,000～40,000であり、特に好ましくは10,000～40,000である。

なお、ポリマー分散剤の重量平均分子量は、後述するポリマー粒子を構成するポリマーの重量平均分子量と同様にして測定される。

【0097】

ポリマー分散剤は、自己分散性、及び処理液が接触したときの凝集速度の観点から、カルボキシル基を有するポリマーを含むことが好ましく、カルボキシル基を有し、酸価が100mg KOH/g以下のポリマーであることが好ましく、酸価は25～100mg KOH/gのポリマーがより好ましい。特に、本発明の硬化性組成物を、硬化性組成物中の成分を凝集させる処理液と共に用いる場合には、カルボキシル基を有し、かつ酸価が25～100mg KOH/gのポリマー分散剤が有効である。処理液については、後述する。

【0098】

顔料（p）と分散剤（s）との混合質量比（p：s）としては、1：0.06～1：3の範囲が好ましく、1：0.125～1：2の範囲がより好ましく、更に好ましくは1：0.125～1：1.5である。

【0099】

本発明の硬化性組成物は、画像の耐光性や品質などの観点から、顔料と分散剤と含むことが好ましく、有機顔料とポリマー分散剤（好ましくはカルボキシル基を含むポリマー分散剤）とを含むことがより好ましい。

更に、硬化性組成物は、顔料表面の少なくとも一部がポリマー分散剤で被覆されたポリマー被覆顔料を含有することが好ましい。更には、硬化性組成物は、顔料表面の少なくとも一部がカルボキシル基を有するポリマー分散剤で被覆されたポリマー被覆顔料を含むことが特に好ましい。更には、硬化性組成物は、凝集性の観点から、顔料表面の少なくとも一部がカルボキシル基を有するポリマー分散剤で被覆された、水不溶性のポリマー被覆顔料を含有することが特に好ましい。

【0100】

分散状態での顔料の平均粒子径（例えばポリマー被覆顔料の平均粒子径）としては、10nm～200nmが好ましく、10nm～150nmがより好ましく、10nm～100nmがさらに好ましい。平均粒子径が200nm以下であると、色再現性が良好になり、インクジェット法で打滴する際の打滴特性が良好になる。平均粒子径が10nm以上であると、耐光性が良好になる。また、色材の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布又は単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ色材を二種以上混合して使用してもよい。ここで、分散状態での顔料の平均粒子径は、インク化した状態での平均粒子径を示すが、インク化する前段階のいわゆる濃縮インク分散物についても同様である。

なお、分散状態での顔料の平均粒子径は、後述のポリマー粒子の平均粒子径及び粒径分布と同様にして求められるものである。

【0101】

顔料は、一種単独で又は二種以上を組み合わせて使用してもよい。

顔料の硬化性組成物中における含有量としては、画像濃度の観点から、硬化性組成物に対して、1質量%～20質量%が好ましく、2質量%～10質量%がより好ましい。

【0102】

（染料）

染料としては公知の染料を特に制限なく用いることができ、例えば、特開2001-115066号公報、特開2001-335714号公報、特開2002-249677号公報等に記載の染料を本発明においても好適に用いることができる。

また、染料を用いる場合には、染料を水不溶性の担体に保持したものを用いてもよい。染料を保持した担体（水不溶性着色粒子）は、分散剤を用いて水系分散物として用いることができる。担体としては、水に不溶または水に難溶であれば特に制限なく、無機材料、有機材料及びこれらの複合材料を用いることができる。具体的には、特開 2001-181549 号公報、特開 2007-169418 号公報等に記載の担体を本発明においても好適に用いることができる。

【0103】

<ポリマー粒子>

本発明の硬化性組成物は、画像の耐擦性をより向上させる観点から、ポリマー粒子を少なくとも一種含有することが好ましい。

ポリマー粒子は、後述するポリマー分散剤（顔料の少なくとも一部を被覆するポリマー分散剤）とは異なり、顔料とは別に存在している、ポリマーからなる粒子である。

例えば、硬化性組成物を後述する処理液とともに記録媒体上に付与して画像を形成する場合には、ポリマー粒子は、該処理液又はこれを乾燥させた領域と接触した際に、硬化性組成物中において分散不安定化して凝集し、増粘することにより硬化性組成物を固定化する機能を有する。これにより、画像の耐擦性がより向上する。更に、硬化性組成物の記録媒体への密着性がより向上する。

【0104】

一方、一般的に、上述の重合開始剤 I a とポリマー粒子と水とを含有する組成物では、低温環境下で析出物が発生しやすい傾向となる。

しかし本発明の硬化性組成物では、質量比〔重合開始剤 I b / 重合開始剤 I a 〕、及び、重合開始剤 I a と重合開始剤 I b との総含有量を特定したことにより、ポリマー粒子を含む場合であっても、低温環境下での析出物の発生を抑制できる。

【0105】

上記ポリマー粒子としては、ガラス転移温度が 90℃ 以上であるポリマー粒子（以下、「特定ポリマー粒子」ともいう）が好ましい。

ポリマー粒子のガラス転移温度が 90℃ 以上であることにより、画像の耐擦性がより向上する。

ガラス転移温度は、100℃ 以上であることがより好ましい。

また、ポリマー粒子のガラス転移温度は 250℃ 以下が好ましく、230℃ 以下がより好ましい。ポリマー粒子のガラス転移温度が 250℃ 以下であると、ポリマー粒子が乾燥過程で融着し、画像強度及び耐擦性がより向上する。

【0106】

ポリマー粒子のガラス転移温度（ T_g ）は、通常用いられる方法によって適宜制御することができる。例えば、ポリマー粒子を構成するモノマー（重合性化合物）の種類やその構成比率、ポリマー粒子を構成するポリマーの分子量等を適宜選択することで、ポリマー粒子のガラス転移温度（ T_g ）を所望の範囲に制御することができる。

【0107】

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

具体的には、測定 T_g としては、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の示差走査熱量計（DSC）EXSTAR 6220 を用いて通常の測定条件で測定された値を意味する。但し、ポリマーの分解等により測定が困難な場合には、下記の計算式で算出される計算 T_g を適用する。計算 T_g は下記の式（1）で計算されるものである。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{g_i}) \quad \cdots (1)$$

ここで、計算対象となるポリマーは $i = 1$ から n までの n 種のモノマー成分が共重合しているとする。 X_i は i 番目のモノマーの重量分率（ $\sum X_i = 1$ ）、 T_{g_i} は i 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。但し、 $\sum$ は $i = 1$ から n までの和をとる。尚、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（ T_{g_i} ）は、*Polymer Handbook (3rd Edition)*（J. Brandrup, E

10

20

30

40

50

．H．Immergut 著（Wiley-Interscience、1989））の値を採用する。

【0108】

前記ポリマー粒子としては、転相乳化法により得られたポリマー粒子であることが好ましく、下記の自己分散性ポリマーの粒子（自己分散性ポリマー粒子）がより好ましい。

ここで、自己分散性ポリマーとは、界面活性剤の不存在下、転相乳化法により分散状態としたとき、ポリマー自身が有する官能基（特に酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性ポリマーをいう。

ここで、分散状態とは、水性媒体中に水不溶性ポリマーが液体状態で分散された乳化状態（エマルション）、及び、水性媒体中に水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。

また、「水不溶性」とは、水100質量部（25℃）に対する溶解量が5.0質量部以下であることを指す。

【0109】

前記転相乳化法としては、例えば、ポリマーを溶媒（例えば、水溶性溶剤等）中に溶解又は分散させた後、界面活性剤を添加せずにそのまま水中に投入し、ポリマーが有する塩生成基（例えば、酸性基）を中和した状態で、攪拌、混合し、前記溶媒を除去した後、乳化又は分散状態となった水性分散物を得る方法が挙げられる。

【0110】

前記自己分散性ポリマー粒子としては、特開2010-64480号公報の段落0090～0121や、特開2011-068085号公報の段落0130～0167に記載されている自己分散性ポリマー粒子の中から、ガラス転移温度が90℃以上であるものを選択して用いることができる。

【0111】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマー（特定ポリマー。以下同じ。）は、芳香族基を有する構造単位及び脂環族基を有する構造単位の少なくとも一方を有することが好ましい。ここで、脂環族基は、環状脂肪族基と同義である。

これにより、形成された画像の強度をより向上（例えば耐傷性や耐ブロッキング性）させることができる。

なお、本明細書中では、特定ポリマーに含まれる構造単位を、「構成成分」ということがある。

【0112】

（芳香族基を有する構造単位）

前記芳香族基を有する構造単位としては、フェニル基を有する構造単位、ベンジル基を有する構造単位、フェノキシ基を有する構造単位、フェネチル基を有する構造単位等が挙げられるが、中でも、ベンジル基を有する構造単位、フェノキシ基を有する構造単位（好ましくはフェノキシエチル基を有する構造単位）が好ましい。

【0113】

前記芳香族基を有する構造単位は、芳香族基を有するモノマー（以下、「芳香族基含有モノマー」ともいう）に由来する構造単位であることが好ましい。

前記芳香族基含有モノマーは、芳香族炭化水素に由来する芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましい。前記芳香族基含有モノマーは、一種単独でも、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0114】

前記芳香族基含有モノマーとしては、例えば、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマー（例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、等）、スチレン系モノマー等が挙げられる。中でも、ポリマー鎖の親水性と疎水性のバランスと定着性の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種がより

好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートが更に好ましい。

なお、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0115】

（脂環族基を有する構造単位）

前記脂環族基を有する構造単位は、脂環族基を有するモノマー（以下、「脂環族基含有モノマー」ともいう）に由来する構造単位であることが好ましい。

前記脂環族基含有モノマーは、脂環族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましく、脂環族基を有する（メタ）アクリレート（以下、「脂環式（メタ）アクリレート」ともいう）がより好ましい。

脂環式（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリル酸に由来する構造部位と、アルコールに由来する構造部位とを含み、アルコールに由来する構造部位に、無置換又は置換された脂環式炭化水素基を少なくとも1つ含む構造を有しているものである。尚、前記脂環式炭化水素基は、アルコールに由来する構造部位そのものであっても、連結基を介してアルコールに由来する構造部位に結合していてもよい。

【0116】

脂環式炭化水素基としては、環状の非芳香族炭化水素基を含むものであれば特に限定はなく、単環式炭化水素基、2環式炭化水素基、3環式以上の多環式炭化水素基が挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基や、シクロアルケニル基、ビスシクロヘキシル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基、デカヒドロナフタレニル基、ペルヒドロフルオレニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、及びビスシクロ[4.3.0]ノナン等を挙げることができる。

前記脂環式炭化水素基は、更に置換基を有してもよい。該置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、水酸基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アルキル又はアリールカルボニル基、及びシアノ基等が挙げられる。また、脂環式炭化水素基は、さらに縮合環を形成していてもよい。本発明における脂環式炭化水素基としては、粘度や溶解性の観点から、脂環式炭化水素基部分の炭素原子数が5～20であることが好ましい。

【0117】

脂環式（メタ）アクリレートの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

単環式（メタ）アクリレートとしては、シクロプロピル（メタ）アクリレート、シクロブチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘプチル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート、シクロノニル（メタ）アクリレート、シクロデシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル基の炭素原子数が3～10のシクロアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

2環式（メタ）アクリレートとしては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

3環式（メタ）アクリレートとしては、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらは、それぞれ単独で又は二種以上を混合して用いることができる。

【0118】

これらのうち、自己分散性ポリマー粒子の分散安定性と、定着性、ブロッキング耐性の観点から、2環式（メタ）アクリレート、又は3環式以上の多環式（メタ）アクリレートを少なくとも一種であることが好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンタニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。

【0119】

本発明における特定ポリマー粒子を構成するポリマーにおいて、上述の芳香族基を有する構造単位及び上述の脂環族基を有する構造単位の総含有量としては、3質量%～95質量%であることが好ましい。前記総含有量がこの範囲であると、自己乳化又は分散状態の安定性が向上し、更に硬化性組成物の粘度の上昇を抑制することができる。

【0120】

また、ノズルからの硬化性組成物の除去性（メンテナンス性）や除去後の再吐出性も考慮すると、前記特定ポリマー粒子は、芳香族基を有する構造単位を有することがより好ましい。

【0121】

前記特定ポリマー粒子の更に好ましい形態は、前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーが前記芳香族基を有する構造単位を含み、前記芳香族基を有する構造単位の含有量が、該ポリマー全量に対し、3質量%～45質量%（より好ましくは3～40質量%、特に好ましくは5～30質量%）である形態である。

この形態であると、前記特定ポリマー粒子のガラス転移温度を90℃以上に調整することがより容易となる。

【0122】

（親水性の構造単位）

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーは、硬化性組成物中での分散性（自己分散性ポリマー粒子である場合には自己分散性）の観点から、親水性の構成単位を含むことが好ましい。

前記親水性の構成単位は、親水性基を有するモノマー（以下、「親水性基含有モノマー」ともいう）に由来する構造単位であることが好ましい。

この場合、前記親水性の構成単位は、一種の親水性基含有モノマーに由来するものであっても、二種以上の親水性基含有モノマーに由来するものであってもよい。

前記親水性基としては、特に制限はなく、解離性基であってもノニオン性親水性基であってもよい。

前記親水性基は、自己分散促進の観点、形成された乳化又は分散状態の安定性の観点から、解離性基であることが好ましく、アニオン性の解離性基であることがより好ましい。前記解離性基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などが挙げられ、中でも、硬化性組成物を構成した場合の定着性の観点から、カルボキシル基が好ましい。

【0123】

前記親水性基含有モノマーは、自己分散性と凝集性の観点から、解離性基含有モノマーであることが好ましく、解離性基とエチレン性不飽和結合とを有する解離性基含有モノマーであることが好ましい。

前記解離性基含有モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

【0124】

前記不飽和カルボン酸モノマーとして、具体的には、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

前記不飽和スルホン酸モノマーとして、具体的には、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等が挙げられる。

前記不飽和リン酸モノマーとして具体的には、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

前記解離性基含有モノマーの中では、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましい。

【0125】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマー中における親水性の構造単位の含有量には特に制限はないが、分散安定性の観点から、前記含有量は、前記特定ポリマー粒子の全量に対し、2質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましく、5質量%～15質量%が特に好ましい。

【0126】

(アルキル基を有する構造単位)

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーは、ポリマー骨格の柔軟性やガラス転移温度(T_g)制御の容易さの観点から、アルキル基を有する構造単位を含むことが好ましい。

アルキル基を有する構造単位におけるアルキル基の炭素原子数は、1～4が好ましい。

アルキル基を有する構造単位は、アルキル基を有するモノマー(以下、「アルキル基含有モノマー」ともいう)に由来する構造単位であることが好ましい。

【0127】

前記アルキル基含有モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド；N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(n-, イソ)ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(n-, イソ)ブトキシエチル(メタ)アクリルアミド等のN-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

中でも、アルキル(メタ)アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素原子数が1～4であるアルキル(メタ)アクリレートがより好ましく、メチル(メタ)アクリレート又はエチル(メタ)アクリレートが更に好ましく、メチル(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0128】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマー中におけるアルキル基を有する構造単位の含有量には特に制限はないが、分散安定性の観点から、前記含有量は、前記特定ポリマー粒子の全量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、30質量%～90質量%がより好ましく、40質量%～90質量%が更に好ましく、50質量%～90質量%が特に好ましく、60質量%～85質量%が最も好ましい。

【0129】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーは、必要に応じ、上述した構造単位以外の構造単位を含んでいてもよい。

【0130】

前記特定ポリマー粒子を構成するポリマーの共重合比率の好ましい形態は、ガラス転移温度を90℃以上に調整し易く、かつ、分散安定性を良好に維持する観点からみて、以下の形態である。

即ち、上記観点からみた好ましい形態は、特定ポリマー粒子を構成するポリマーが、前記芳香族基(好ましくは、ベンジル基、フェノキシ基)を有する構造単位を共重合比率として3質量%～45質量%(より好ましくは3～40質量%、特に好ましくは5～30質

10

20

30

40

50

量%)と、親水性の構造単位を共重合比率として2質量%~30質量(より好ましくは5質量%~20質量%、特に好ましくは5質量%~15質量%)と、アルキル基を有する構造単位を共重合比率として5質量%~90質量%(より好ましくは30質量%~90質量%、更に好ましくは50質量%~90質量%、特に好ましくは60質量%~85質量%)と、を含む形態である。

前記特定ポリマー粒子の更に好ましい形態は、ベンジル(メタ)アクリレートに由来する構造単位またはフェノキシエチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位の少なくとも一方を共重合比率として3質量%~45質量%(より好ましくは3~40質量%、特に好ましくは5~30質量%)と、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位を共重合比率として2質量%~30質量(より好ましくは5質量%~20質量%、特に好ましくは5質量%~15質量%)と、アルキル(メタ)アクリレートに由来する構造単位を共重合比率として40質量%~90質量%(より好ましくは50質量%~90質量%、特に好ましくは60質量%~85質量%)と、を含む形態である。

【0131】

特定ポリマー粒子を構成するポリマーの分子量範囲は、重量平均分子量で3000~20万であることが好ましく、5000~15万であることがより好ましく、10000~10万であることが更に好ましい。重量平均分子量を3000以上とすることで水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、重量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

【0132】

なお、特定ポリマー粒子を構成するポリマーの重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)で測定される。GPCは、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとして、TSKgel、Super Multipore HZ-H(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を3本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40℃とし、IR検出器を用いて行なう。また、検量線は、東ソー(株)製「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

【0133】

本発明における特定ポリマー粒子(特に自己分散性ポリマー粒子)の平均粒子径は、体積平均粒子径で10~400nmの範囲が好ましく、10~200nmの範囲がより好ましく、10~100nmの範囲が更に好ましく、特に好ましくは10~50nmの範囲である。体積平均粒子径が10nm以上であると製造適性が向上する。また、体積平均粒子径が400nm以下であると保存安定性が向上する。また、前記ポリマー粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。また、前記ポリマー粒子を二種以上混合して使用してもよい。

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

【0134】

本発明の硬化性組成物がポリマー粒子(好ましくは特定ポリマー粒子)を含有する場合、ポリマー粒子の含有量(二種以上である場合には総含有量。以下同じ。)には特に制限はないが、硬化性組成物の全量に対し、0.1質量%~10.0質量%が好ましく、0.2質量%~7.0質量%がより好ましく、0.2質量%~7.0質量%が更に好ましく、0.5質量%~5.0質量%が特に好ましい。

上記含有量が0.1質量%以上であると、画像の耐擦性をより向上させることができる。

上記含有量が10.0質量%以下であると、低温環境下での析出物の発生をより抑制で

10

20

30

40

50

きる。また、硬化性組成物の吐出性をより向上させることができる。

【0135】

また、本発明の硬化性組成物がポリマー粒子（好ましくは特定ポリマー粒子）を含有する場合、ポリマー粒子の含有量と重合開始剤 I a の含有量との比（質量比〔ポリマー粒子／重合開始剤 I a〕）は、0.05～10.0が好ましく、0.1～5.0であることが特に好ましい。

【0136】

<ワックス粒子>

本発明における硬化性組成物は、ワックス粒子の少なくとも一種を含有することができる。これにより、耐擦性をより向上させることができる。

10

【0137】

ワックス粒子としては、例えば、カルナバワックス、キャンデリワックス、みつろう、ライスワックス、ラノリン等の植物系、動物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト等の鉱物系ワックス、カーボンワックス、ヘキストワックス、ポリオレフィンワックス、ステアリン酸アミド等の合成ワックス、 α -オレフィン・無水マレイン酸共重合体、等の天然ワックス又は合成ワックスの粒子あるいはこれらの混合粒子等が挙げられる。

【0138】

ワックスは、分散物の形で添加されることが好ましく、例えば、エマルジョンなどの分散物として硬化性組成物中に含有することができる。分散物とする場合の溶媒としては水が好ましいが、これに限定されるものではなく、例えば通常用いられている有機溶媒を適宜選択して分散時に使用することができる。有機溶媒については、特開2006-91780号公報の段落番号〔0027〕の記載を参照することができる。

20

ワックス粒子は、一種単独であるいは複数種を混合して用いることができる。

【0139】

ワックス粒子は上市されている市販品を用いてもよい。市販品の例として、ノブコート PEM17（サンノブコ（株）製）、ケミパール W4005（三井化学（株）製）、AQUACER515、AQUACER593（いずれもビックケミー・ジャパン（株）製）等が挙げられる。

30

【0140】

上記のうち、好ましいワックスとしては、カルナバワックス、ポリオレフィンワックスが好ましく、耐擦性の点で、特に好ましくはカルナバワックスである。

【0141】

本発明における硬化性組成物がポリマー粒子とワックス粒子とを含有する場合、ポリマー粒子とワックス粒子との含有比率としては、ポリマー粒子：ワックス粒子＝1：5～5：1の範囲（固形分比）であることが好ましい。含有比率がこの範囲内であると、画像の耐擦性に優れる。

【0142】

<界面活性剤>

40

本発明における硬化性組成物は、必要に応じて、界面活性剤の少なくとも一種を含むことができる。界面活性剤は、例えば表面張力調整剤として用いることができる。

前記界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ペタイン系界面活性剤のいずれも使用することができる。更に、上記の水溶性ポリマー（高分子分散剤）を界面活性剤としても用いてもよい。

【0143】

本発明においては、打滴干渉抑制の観点から、ノニオン性界面活性剤が好ましく、中でもアセチレングリコール誘導体（アセチレングリコール系界面活性剤）がより好ましい。

前記アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2，4，7，9-テトラメ

50

チルー５－デシン－４，７－ジオール及び２，４，７，９－テトラメチルー５－デシン－４，７－ジオールのアルキレンオキシド付加物等を挙げることができ、これから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。これらの化合物の市販品としては例えば、日信化学工業社のオルフィンＥ１０１０などのＥシリーズを挙げることができる。

【０１４４】

前記界面活性剤（表面張力調整剤）を硬化性組成物に含有する場合、界面活性剤はインクジェット方式により硬化性組成物の吐出を良好に行う観点から、硬化性組成物の表面張力を２０～６０ｍＮ／ｍに調整できる範囲の量を含有するのが好ましく、表面張力の点からはより好ましくは２０～４５ｍＮ／ｍであり、更に好ましくは２５～４０ｍＮ／ｍである。

10

【０１４５】

本発明の硬化性組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の具体的な量には特に限定はないが、硬化性組成物の全量に対し、０．１質量％以上が好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％であり、更に好ましくは０．２～３質量％である。

【０１４６】

<水溶性高分子化合物>

本発明における硬化性組成物は、必要に応じて、水溶性高分子化合物を少なくとも一種含むことが好ましい。水溶性高分子化合物としては特に限定はなく、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の公知の水溶性高分子化合物を用いることができる。

20

また、水溶性高分子化合物としては、後述する処理液に含まれることがある特定高分子化合物や、特開２０１３－００１８５４号公報の段落００２６～００８０に記載された水溶性高分子化合物も好適である。

【０１４７】

<消泡剤>

本発明の硬化性組成物は、必要に応じ、消泡剤を少なくとも一種含有していてもよい。

消泡剤としては、例えばシリコン系化合物（シリコン系消泡剤）、プルロニック系化合物（プルロニック系消泡剤）等が挙げられ、これらの中でも、シリコン系消泡剤が好ましい。

シリコン系消泡剤としては、ポリシロキサン構造を有するシリコン系消泡剤が好ましい。

30

【０１４８】

消泡剤としては、市販品を用いることができる。

市販品としては、ＢＹＫ－０１２、０１７、０２１、０２２、０２４、０２５、０３８、０９４（以上、ビッケミー・ジャパン（株）製）、ＫＳ－５３７、ＫＳ－６０４、ＫＭ－７２Ｆ（以上、信越化学工業（株）製）、ＴＳＡ－７３９（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）、オルフィンＡＦ１０４（日信化学工業（株）製）等が挙げられる。

中でも、シリコン系消泡剤である、ＢＹＫ－０１７、０２１、０２２、０２４、０２５、０９４、ＫＳ－５３７、ＫＳ－６０４、ＫＭ－７２Ｆ、ＴＳＡ－７３９が好ましく、中でも、硬化性組成物の吐出安定性の点でＢＹＫ－０２４が最も好ましい。

40

【０１４９】

本発明の硬化性組成物が消泡剤を含有する場合、消泡剤の含有量は、硬化性組成物全量に対し、０．０００１質量％～１質量％が好ましく、０．００１質量％～０．１質量％がより好ましい。

【０１５０】

<コロイダルシリカ>

本発明の硬化性組成物は、必要に応じ、コロイダルシリカを含有していてもよい。

これにより、硬化性組成物の連続吐出時の安定性をより向上させることができる。

コロイダルシリカは、平均粒子径が数１００ｎｍ以下のケイ素を含む無機酸化物の微粒

50

子からなるコロイドである。コロイダルシリカは、主成分として二酸化ケイ素（その水和物を含む）を含み、少量成分としてアルミン酸塩（アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウムなど）を含んでいてもよい。

またコロイダルシリカには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等の無機塩類やテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機塩類が含まれていてもよい。これらの無機塩類および有機塩類は、例えば、コロイドの安定化剤として作用する。

コロイダルシリカについては、例えば、特開 2011-202117 号公報の段落 0043~0050 の記載を適宜参照することができる。

また、本発明の硬化性組成物は、必要に応じ、コロイダルシリカに代えて、または、コロイダルシリカに加えて、ケイ酸アルカリ金属塩を含有してもよい。ケイ酸アルカリ金属塩については、特開 2011-202117 号公報の段落 0052~0056 の記載を適宜参照することができる。

【0151】

本発明の硬化性組成物がコロイダルシリカを含む場合、コロイダルシリカの含有量は、硬化性組成物の全量に対し、0.0001質量%~10質量%が好ましく、0.01質量%~3質量%がより好ましく、0.02質量%~0.5質量%が更に好ましく、0.03質量%~0.3質量%が特に好ましい。

【0152】

< pH調整剤 >

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、pH調整剤を少なくとも一種を含有していてもよい。

pH調整剤としては、調合される硬化性組成物に悪影響を及ぼさずに pHを所望の値に調整できるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物など）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

本発明の硬化性組成物が pH調整剤を含有する場合、pH調整剤の含有量は、硬化性組成物の pHが 5~10（より好ましくは 8.0~9.5）となる量が好ましい。

【0153】

< その他の成分 >

本発明の硬化性組成物は、必要に応じ、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、例えば、重合禁止剤、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0154】

酸凝集によって滲みを抑制し高解像度を得るために、本発明の硬化性組成物は、塩基性であることが好ましく、硬化性組成物の高温経時安定性の面では、中性付近が好ましい。

具体的には、硬化性組成物の液性（pH）は pH5~pH10であることが好ましい。また、硬化性組成物は、pH8.0~pH9.5であることがより好ましい。さらには、画像形成に用いる部材への負荷抑制の観点からは、硬化性組成物は、pH9.5未満であることが好ましい。

【0155】

《硬化性組成物セット》

本発明の硬化性組成物セットは、既述の本発明の硬化性組成物（好ましくはインクジェット用硬化性組成物。以下同じ。）と、硬化性組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液と、を有する。

本発明の硬化性組成物セットは、本発明の硬化性組成物が用いられるので、低温環境下

10

20

30

40

50

での析出物の発生を抑制でき、かつ、耐擦性に優れた画像を形成できる。

特に、本発明の硬化性組成物セットは、処理液を有することにより、画像の耐擦性がより向上する。

【0156】

<処理液>

以下、処理液について詳述する。

記録媒体に付与された処理液は、硬化性組成物と接触したときに、硬化性組成物中の分散粒子（顔料及びポリマー粒子など）を凝集させ、記録媒体上に画像を固定化する。処理液は、硬化性組成物中の成分を凝集させる凝集成分を少なくとも含有し、更に重合開始剤を含んでもよく、必要に応じて、更に他の成分を用いて構成することができる。また、硬化性組成物と共に処理液を用いることで、インクジェット記録を高速化でき、高速記録しても濃度、解像度の高い描画性（例えば細線や微細部分の再現性）に優れた画像が得られる。

10

【0157】

（凝集成分）

処理液は、凝集成分を少なくとも一種含有する。

凝集成分としては、硬化性組成物のpHを変化させることができる化合物であっても、多価金属塩であっても、ポリアリルアミン類などの4級もしくは3級アミンを有するカチオン性ポリマーであってもよい。本発明においては、硬化性組成物の凝集性の観点から、硬化性組成物のpHを変化させることができる化合物が好ましく、硬化性組成物のpHを低下させ得る化合物がより好ましい。

20

【0158】

硬化性組成物のpHを低下させ得る化合物としては、酸性物質を挙げることができる。

酸性物質としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフエンカルボン酸、ニコチン酸、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等が好適に挙げられる。

酸性物質は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

30

【0159】

本発明における処理液が酸性物質を含む場合、処理液のpH（25℃）は、6以下が好ましく、より好ましくは、pHは4以下である。中でも、pH（25℃）は1～4の範囲が好ましく、特に好ましくは、pHは1～3である。このとき、硬化性組成物のpH（25℃）は、7.5以上（より好ましくは8.0以上）であることが好ましい。

中でも、画像濃度、解像度、及びインクジェット記録の高速化の観点から、硬化性組成物のpH（25℃）が8.0以上であって、処理液のpH（25℃）が0.5～4である場合が好ましい。

【0160】

中でも、本発明における凝集成分としては、水溶性の高い酸性物質が好ましく、凝集性を高め、インク全体を固定化させる点で、有機酸が好ましく、2価以上の有機酸がより好ましく、2価以上3価以下の酸性物質が特に好ましい。2価以上の有機酸としては、その第1pKaが3.5以下の有機酸が好ましく、より好ましくは3.0以下の有機酸である。具体的には、例えば、リン酸、シュウ酸、マロン酸、クエン酸などが好適に挙げられる。

40

【0161】

多価金属塩やカチオン性ポリマーについては、例えば、特開2011-042150号公報の段落0155～0156に記載されている多価金属塩やカチオン性ポリマーを用いることができる。

【0162】

50

凝集成分は、一種単独で又は二種以上を混合して用いることができる。

硬化性組成物を凝集させる凝集成分の処理液中における含有量としては、1～50質量%が好ましく、より好ましくは3～45質量%であり、更に好ましくは5～40質量%の範囲である。

【0163】

(水溶性高分子化合物)

処理液は、水溶性高分子化合物を少なくとも一種含むことが好ましい。

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

また、水溶性高分子化合物としては、後述する特定高分子化合物や、特開2013-001854号公報の段落0026～0080に記載された水溶性高分子化合物も好適である。

【0164】

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

【0165】

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

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

【0166】

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

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

イオン性基（好ましくはアニオン性基）を有する親水性の構造単位としては、イオン性基（好ましくはアニオン性基）を有する（メタ）アクリルアミド化合物に由来する構造単位が好ましい。

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

【0167】

特定高分子化合物としては、上述のイオン性基（好ましくはアニオン性基、特に好ましくはスルホン酸基）を有する親水性の構造単位の少なくとも1種に加え、疎水性の構造単位の少なくとも1種を含むことがより好ましい。疎水性の構造単位を含むことにより、特定高分子化合物が処理液表面に更に存在しやすくなるため、記録媒体に付与された硬化性組成物の液滴の広がりがより促進され、画像のざらつきが更に抑制される。

疎水性の構造単位としては、（メタ）アクリル酸エステル（好ましくは、（メタ）アク

10

20

30

40

50

リル酸の炭素原子数 1～4 のアルキルエステル) に由来する構造単位が好ましい。

【0168】

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

【0169】

(水)

処理液は、水を含んで構成することができる。

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

10

【0170】

(有機溶剤)

処理液は、有機溶剤から選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

前記有機溶剤としては、前記硬化性組成物に含まれる水溶性溶剤と同様のものを用いることができる。中でも、カール抑制の観点から、ポリアルキレングリコールまたはその誘導体であることが好ましく、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールから選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。

20

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

【0171】

(消泡剤)

処理液は、必要に応じ、消泡剤を少なくとも一種含有していてもよい。

処理液に含有させることができる消泡剤としては、硬化性組成物に含有させることができる消泡剤と同様のものが挙げられる。

処理液が消泡剤を含有する場合、消泡剤の含有量は、処理液の全量に対し、0.0001 質量%～1 質量%が好ましく、0.001 質量%～0.1 質量%がより好ましい。

30

【0172】

(重合開始剤)

処理液には、前述の硬化性組成物に含有すると共に、活性エネルギー線により硬化性組成物中の重合性化合物の重合を開始する重合開始剤の少なくとも一種を含有することができる。重合開始剤は、一種単独で又は二種以上を混合して、あるいは増感剤と共に使用することができる。

処理液に用いられる重合開始剤は、硬化性組成物と同様に、活性エネルギー線により重合性化合物の重合反応を開始し得る化合物から適宜選択することができる。重合開始剤の例としては、放射線もしくは光、又は電子線により活性種（ラジカル、酸、塩基など）を発生する重合開始剤（例えば光重合開始剤等）が挙げられる。

40

重合開始剤等の詳細については、硬化性組成物の項で説明した通りである。

【0173】

また、処理液には、本発明の効果を損なわない範囲内で、更にその他の成分として他の添加剤を含有することができる。他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH 調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0174】

《画像形成方法》

50

本発明の画像形成方法は、既述の本発明の硬化性組成物をインクジェット法により記録媒体に付与し、画像を形成する付与工程を有する。

本発明の画像形成方法は、本発明の硬化性組成物が用いられるので、低温環境をはじめ種々の温度環境下において、耐擦性が良好で精細な画像が形成される。

【0175】

<付与工程>

付与工程は、既述の本発明の硬化性組成物を記録媒体にインクジェット法で付与する工程である。本工程では、記録媒体上に選択的に硬化性組成物を付与でき、所望の可視画像を形成できる。なお、硬化性組成物の詳細及び好ましい態様など硬化性組成物の詳細については、硬化性組成物に関する説明で既述した通りである。

10

【0176】

インクジェット法による画像形成は、エネルギーを供与することにより、所望とする記録媒体上に既述の硬化性組成物を吐出し、着色画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット法として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法が適用できる。

【0177】

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

20

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

【0178】

インクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とがある。ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に記録媒体を走査させることで記録媒体の全面に画像記録を行なうことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、記録媒体だけが移動するので、シャトル方式に比べて記録速度の高速化が実現できる。本発明の画像形成方法は、これらのいずれにも適用可能であるが、一般にダミージェットを行なわないライン方式に適用した場合に、吐出精度及び画像の耐擦性の向上効果が大きい。

30

【0179】

インクジェットヘッドから吐出されるインクの液滴量としては、高精細な画像を得る観点で、1～10 p l（ピコリットル）が好ましく、1.5～6 p lがより好ましい。また、画像のムラ、連続諧調のつながりを改良する観点で、異なる液適量を組み合わせて吐出することも有効であり、このような場合でも本発明は好適に使用できる。

40

【0180】

<処理液付与工程>

本発明の画像形成方法では、更に、硬化性組成物と接触したときに凝集体を形成する凝集成分を含む処理液を記録媒体に付与する処理液付与工程を有することが好ましい。

これにより、画像の耐擦性がより向上し、画像ムラがより低減される。

【0181】

処理液付与工程は、硬化性組成物中の成分を凝集させる凝集成分を含む処理液を記録媒

50

体に付与し、処理液を硬化性組成物と接触させて画像化する。この場合、硬化性組成物中のポリマー粒子をはじめとする分散粒子が凝集し、記録媒体上に画像が固定化される。なお、処理液は凝集成分を少なくとも含有してなり、各成分の詳細及び好ましい態様については、既述した通りである。

【0182】

処理液の付与は、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用して行なうことができる。塗布法としては、バーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーター等を用いた公知の塗布方法によって行なうことができる。インクジェット法の詳細については、既述の通りである。

10

【0183】

処理液付与工程は、硬化性組成物を用いた付与工程の前又は後のいずれに設けてもよい。本発明においては、処理液付与工程の後に付与工程を設けた態様が好ましい。

具体的には、記録媒体上に、硬化性組成物を付与する前に、予め硬化性組成物中の成分（上述の分散粒子）を凝集させるため処理液を付与しておき、記録媒体上に付与された処理液に接触するように硬化性組成物を付与して画像化する態様が好ましい。これにより、インクジェット記録を高速化でき、高速記録しても濃度、解像度の高い画像が得られる。

【0184】

処理液の付与量としては、硬化性組成物を凝集可能であれば特に制限はないが、好ましくは、凝集成分の付与量が 0.1 g/m^2 以上となる量とすることができる。中でも、凝集成分の付与量が $0.2 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ となる量が好ましい。凝集成分の付与量が 0.1 g/m^2 以上であると、硬化性組成物の種々の使用形態に応じ良好な高速凝集性が保てる。また、凝集成分の付与量が 0.7 g/m^2 以下であることは、付与した記録媒体の表面性に影響（光沢の変化等）を与えない点で好ましい。

20

【0185】

また、本発明においては、処理液付与工程後に付与工程を設け、処理液を記録媒体上に付与した後、硬化性組成物が付与されるまでの間に、記録媒体上の処理液を加熱乾燥する加熱乾燥工程を更に設けることが好ましい。付与工程前に予め処理液を加熱乾燥させることにより、滲み防止などのインク着色性が良好になり、色濃度及び色相の良好な可視画像を記録できる。

30

【0186】

加熱乾燥は、ヒータ等の公知の加熱手段やドライヤ等の送風を利用した送風手段、あるいはこれらを組み合わせた手段により行なえる。加熱方法としては、例えば、記録媒体の処理液の付与面と反対側からヒータ等で熱を与える方法や、記録媒体の処理液の付与面に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒータを用いた加熱法などが挙げられ、これらの複数を組み合わせて加熱してもよい。

【0187】

<記録媒体>

本発明の画像形成方法は、記録媒体に上に画像を記録するものである。記録媒体には、特に制限はないが、一般のオフセット印刷などに用いられる、いわゆる上質紙、コート紙、アート紙などのセルローズを主体とする一般印刷用紙を用いることができる。セルローズを主体とする一般印刷用紙は、水性インクを用いた一般のインクジェット法による画像記録においては比較的インクの吸収、乾燥が遅く、打滴後に色材移動が起こりやすく、画像品質が低下しやすいが、本発明の画像形成方法によると、色材移動を抑制して色濃度、色相に優れた高品位の画像の記録が可能である。

40

【0188】

記録媒体としては、一般に市販されているものを使用することができ、例えば、王子製紙（株）製の「OKプリンス上質」、日本製紙（株）製の「しらおい」、及び日本製紙（株）製の「ニューNPI上質」等の上質紙（A）、王子製紙（株）製の「OKエバーライトコート」及び日本製紙（株）製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙（株）製の「

50

「OKコートL」及び日本製紙（株）製の「オーロラL」等の軽量コート紙（A3）、王子製紙（株）製の「OKトップコート+」及び日本製紙（株）製の「オーロラコート」等のコート紙（A2、B2）、王子製紙（株）製の「OK金藤+」及び三菱製紙（株）製の「特菱アート」等のアート紙（A1）等が挙げられる。また、インクジェット記録用の各種写真専用紙を用いることも可能である。

【0189】

記録媒体の中でも、一般のオフセット印刷などに用いられるいわゆる塗工紙が好ましい。塗工紙は、セルロースを主体とした一般に表面処理されていない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものである。塗工紙は、通常の水性インクジェットによる画像形成においては、画像の光沢や擦過耐性など、品質上の問題を生じやすいが、本発明の画像形成方法では、光沢ムラが抑制されて光沢性、耐擦性の良好な画像を得ることができる。特に、原紙と無機顔料を含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましく、原紙とカオリン及び重炭酸カルシウムの少なくとも一方を含むコート層とを有する塗工紙を用いるのがより好ましい。具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙がより好ましい。

10

【0190】

<インクジェット記録装置>

本発明の画像形成方法に用いることができる画像形成装置には、特に制限はなく、特開2010-83021号公報、特開2009-234221号公報、特開平10-175315号公報等に記載の公知の画像形成装置を用いることができる。

20

画像形成装置は、活性エネルギー線（例えば紫外線）照射手段を備えることが好ましい。活性エネルギー線照射手段をはじめとするその他の手段の構成については、例えば、特開2011-184628号公報等に記載の公知の構成を適宜参照することができる。

【0191】

以下、本発明の画像形成方法に用いることができる画像形成装置の一例について、図1を参照して説明する。

次に、本発明の画像形成方法を実施するのに好適なインクジェット記録装置の一例を図1を参照して具体的に説明する。図1は、インクジェット記録装置全体の構成例を示す概略構成図である。

以下の説明では、硬化性組成物をインクと称する。

30

【0192】

図1に示すように、インクジェット記録装置は、記録媒体の搬送方向（図中の矢印方向）に向かって順次、処理液を吐出する処理液吐出用ヘッド12Sを備えた処理液付与部12と、付与された処理液を乾燥させる加熱手段（不図示）を備えた処理液乾燥ゾーン13と、各種インクを吐出するインク吐出部14と、吐出されたインクを乾燥させるインク乾燥ゾーン15とが配設されている。また、記録媒体の搬送方向におけるインク乾燥ゾーン15の下流側には、紫外線照射ランプ16Sを備えた紫外線照射部16が配設されている。

【0193】

このインクジェット記録装置に供給された記録媒体は、記録媒体が装填されたケースから記録媒体を給紙する給紙部から、搬送ローラによって、処理液付与部12、処理液乾燥ゾーン13、インク吐出部14、インク乾燥ゾーン15、紫外線照射部16と順に送られて集積部に集積される。搬送は、搬送ローラによる方法のほか、ドラム状部材を用いたドラム搬送方式やベルト搬送方式、ステージを用いたステージ搬送方式などを採用してもよい。

40

【0194】

複数配置された搬送ローラのうち、少なくとも1つのローラはモータ（不図示）の動力が伝達された駆動ローラとすることができる。モータで回転する駆動ローラを定速回転することにより、記録媒体は所定の方向に所定の搬送量で搬送されるようになっている。

【0195】

50

処理液付与部 1 2 には、処理液を貯留する貯留タンクに繋がる処理液吐出用ヘッド 1 2 S が設けられている。処理液吐出用ヘッド 1 2 S は、記録媒体の記録面と対向配置された吐出ノズルから処理液を吐出し、記録媒体の上に処理液を液滴付与できるようになっている。なお、処理液付与部 1 2 は、ノズル状のヘッドから吐出する方式に限らず、塗布ローラを用いた塗布方式を採用することもできる。この塗布方式は、下流側に配置されたインク吐出部 1 4 で記録媒体上にインク滴が着弾する画像領域を含むほぼ全面に処理液を容易に付与することができる。記録媒体上の処理液の厚みを一定にするために、例えば、エアナイフを用いたり、あるいは尖鋭な角を有する部材を、処理液の規定量に対応するギャップを記録媒体との間に設けて設置する等の方法を設けてもよい。

【0196】

処理液付与部 1 2 の記録媒体搬送方向の下流側には、処理液乾燥ゾーン 1 3 が配置されている。処理液乾燥ゾーン 1 3 は、ヒータ等の公知の加熱手段やドライヤ等の送風を利用した送風手段、あるいはこれらを組み合わせた手段を用いて構成することができる。加熱手段は、記録媒体の処理液付与面とは反対側（例えば、記録媒体を自動搬送する場合は記録媒体を載せて搬送する搬送機構の下方）にヒータ等の発熱体を設置する方法や、記録媒体の処理液付与面に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒータを用いた加熱法などが挙げられ、これらの複数を組み合わせて加熱してもよい。

【0197】

また、記録媒体の種類（材質、厚み等）や環境温度等によって、記録媒体の表面温度は変化するため、記録媒体の表面温度を計測する計測部と計測部で計測された記録媒体の表面温度の値を加熱制御部にフィードバックする制御機構を設けて温度制御しながら処理液を付与することが好ましい。記録媒体の表面温度を計測する計測部としては、接触又は非接触の温度計が好ましい。

また、溶媒除去ローラ等を用いて溶媒除去を行なってもよい。他の態様として、エアナイフで余剰な溶媒を記録媒体から取り除く方式も用いられる。

【0198】

インク吐出部 1 4 は、処理液乾燥ゾーン 1 3 の記録媒体搬送方向下流側に配置されている。インク吐出部 1 4 には、ブラック（K）、シアン（C）、マゼンダ（M）、イエロー（Y）の各色のインクを貯留するインク貯留部の各々と繋がる記録用ヘッド（インク吐出用ヘッド）30 K、30 C、30 M、30 Y が配置されている。不図示の各インク貯留部には、各色相に対応するインクが貯留されており、画像の記録に際して必要に応じて各インク吐出用ヘッド 30 K、30 C、30 M、30 Y に供給されるようになっている。また、インク吐出用ヘッド 30 K、30 C、30 M、及び 30 Y の搬送方向下流側には、図 1 に示すように、必要に応じて特色インクを吐出可能なように、特色インク吐出用の記録ヘッド 30 A、30 B を更に配設することもできる。

【0199】

インク吐出用ヘッド 30 K、30 C、30 M、30 Y は、記録媒体の記録面と対向配置された吐出ノズルから、それぞれ画像に対応するインクを吐出する。これにより、記録媒体の記録面上に各色インクが付与され、カラー画像が記録される。

【0200】

処理液吐出用ヘッド 1 2 S、並びにインク吐出用ヘッド 30 K、30 C、30 M、30 Y、30 A、及び 30 B はいずれも、記録媒体上に記録される画像の最大記録幅（最大記録幅）にわたって多数の吐出口（ノズル）が配列されたフルラインヘッドとなっている。記録媒体の幅方向（記録媒体搬送面において搬送方向と直交する方向）に短尺のシャトルヘッドを往復走査しながら記録を行なうシリアル型のものに比べて、記録媒体に高速に画像記録を行なうことができる。本発明においては、シリアル型での記録、又は比較的高速記録が可能な方式、例えば 1 回の走査で 1 ラインを形成するシングルパス方式での記録のいずれを採用してもよいが、本発明の画像記録方法によればシングルパス方式でも再現性の高い高品位の画像が得られる。

【0201】

ここでは、処理液吐出用ヘッド 12S、並びにインク吐出用ヘッド 30K、30C、30M、30Y、30A、及び 30B は、全て同一構造になっている。

【0202】

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

【0203】

インク乾燥ゾーン 15 は、インク吐出部 14 の記録媒体搬送方向下流側に配置されている。インク乾燥ゾーン 15 は、処理液乾燥ゾーン 13 と同様に構成することができる。

【0204】

紫外線照射部 16 は、インク乾燥ゾーン 15 の記録媒体搬送方向のさらに下流側に配置されており、紫外線照射部 16 に設けられた紫外線照射ランプ 16S により紫外線を照射し、画像乾燥後の画像中のモノマー成分を重合硬化させるようになっている。紫外線照射ランプ 16S は、記録媒体の記録面と対向配置されたランプにより記録面の全体を照射し、画像全体の硬化が行なえるようになっている。なお、紫外線照射部 16 は、紫外線照射ランプ 16S に限らず、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー、LED、電子線照射装置などを採用することもできる。

紫外線照射部 16 は、インク乾燥ゾーン 15 の前後のいずれに設置されていてもよく、インク乾燥ゾーン 15 の前後両方に設置してもよい。

【0205】

また、インクジェット記録装置には、給紙部から集積部までの搬送路に、記録媒体に加熱処理を施す加熱手段を配置することもできる。例えば、処理液乾燥ゾーン 13 の上流側や、インク吐出部 14 とインク乾燥ゾーン 15 との間、などの所望の位置に加熱手段を配置することで、記録媒体を所望の温度に昇温させることにより、乾燥、定着を効果的に行なうようにすることが可能である。

【実施例】

【0206】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」および「%」は質量基準である。

また、以下の実施例では、硬化性組成物としてインクを作製し、各種の評価を行った。

【0207】

<ポリマー分散剤 1 溶液の調製>

反応容器に、スチレン 6 部、ステアリルメタクリレート 11 部、スチレンマクロマー AS-6（東亜合成（株）製）4 部、ブレンマー PP-500（日油（株）製）5 部、メタクリル酸 5 部、2-メルカプトエタノール 0.05 部、及びメチルエチルケトン 24 部を加え、混合溶液を調液した。一方、滴下ロートに、スチレン 14 部、ステアリルメタクリレート 24 部、スチレンマクロマー AS-6（東亜合成（株）製）9 部、ブレンマー PP-500（日油（株）製）9 部、メタクリル酸 10 部、2-メルカプトエタノール 0.13 部、メチルエチルケトン 56 部、及び 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.2 部を加え、混合溶液を調液した。

その後、窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら 75℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を 1 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から 2 時間経過後これに、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.2 部をメチルエチルケトン 12 部に溶解した溶液を 3 時間かけて滴下し、更に 75℃で 2 時間、80℃で 2 時間熟成させ、ポリマー分散剤 1 溶液を得た。

【0208】

得られたポリマー分散剤 1 溶液の一部について、前述した測定方法によって測定された重量平均分子量は、ポリスチレン換算で 25,000 であった。また、JIS 規格（JIS K0070：1992）に記載の方法により求めたポリマーの酸価は、99mg KO

10

20

30

40

50

H/gであった。

【0209】

<顔料分散液Mの調製>

得られたポリマー分散剤1溶液を固形分換算で5.0g、マゼンタ顔料(Pigment Red 122、大日精化(株)製)10.0g、メチルエチルケトン40.0g、1mol/L(リットル;以下同様)の水酸化ナトリウム8.0g及びイオン交換水82.0gを、0.1mmジルコニアビーズ300gと共にベッセルに供給し、レディーミル分散機(アイメックス社製)を用いて1000rpmで6時間分散した。得られた分散液をエバポレーターでメチルエチルケトンが十分に留去できるまで減圧濃縮し、さらに顔料濃度が10%になるまで濃縮して、ポリマー被覆マゼンタ顔料の顔料分散液Mを調製した。

10

得られた顔料分散液Mの体積平均粒子径(二次粒子)を、Microtrac粒度分布測定装置(商品名Version 10.1.2-211BH、日機装(株)製)を用いて動的光散乱法により測定したところ、84nmであった。

【0210】

<顔料分散液Yの調製>

顔料分散液Mの調製において、顔料として用いたPigment Red 122に代えてIrgalite Yellow GS(ピグメント・イエロー74、BASF・ジャパン社製)を用いたこと以外は、顔料分散液Mの調製と同様にして、ポリマー被覆イエロー顔料の顔料分散液Yを得た。顔料分散液Mと同様にして測定した顔料分散液Yの体積平均粒子径(二次粒子)は、75nmであった。

20

【0211】

<顔料分散液Kの調製>

顔料分散液Mの調製において、顔料として用いたPigment Red 122に代えてカーボンブラックMA-100(三菱化学(株)製;ブラック顔料)を用いたこと以外は、顔料分散液Mの調製と同様にして、ポリマー被覆ブラック顔料の顔料分散液Kを得た。顔料分散液Mと同様にして測定した顔料分散液Kの体積平均粒子径(二次粒子)は、80nmであった。

【0212】

<顔料分散液Cの調製>

顔料分散液Cとして、CABO-JET250C(Pigment Blue 15:4(PB15:4);CABOT(株)製のシアン顔料分散液)を用意した。顔料分散液Cは、PB15:4がポリマーで被覆されたポリマー被覆シアン顔料の顔料分散液である。顔料分散液Cの、顔料分散液Mと同様に測定した体積平均粒子径(二次粒子)は、110nmであった。

30

【0213】

<重合性化合物の合成>

一般式(1)で表される(メタ)アクリルアミド化合物の例示化合物である、重合性化合物aを合成した。

この合成は、特開2013-18846号公報の段落0123~0128に記載の方法に従って行った。

40

【0214】

<自己分散性ポリマー粒子P-1(ポリマー粒子)の合成>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた2リットル三口フラスコに、メチルエチルケトン360.0gを仕込んで、75℃まで昇温した。その後、フラスコ内温度を75℃に保ちながら、ベンジルメタクリレート151.2g、メチルメタクリレート172.8g、メタクリル酸36.0g、メチルエチルケトン72g、及び「V-601」(和光純薬工業(株)製)1.44gからなる混合溶液を、2時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、これに「V-601」0.72g及びメチルエチルケトン36.0gからなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌後、さらに「V-601」

50

0.72 g 及びイソプロパノール 36.0 g からなる溶液を加え、75℃で2時間攪拌した。その後、85℃に昇温して、さらに2時間攪拌を続け、ベンジルメタクリレート／メチルメタクリレート／メタクリル酸（＝42／48／10 [質量比]）共重合体のポリマー溶液を得た。

得られた共重合体の、上記同様に測定した重量平均分子量（ M_w ）は、58000（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算で算出）であり、酸価は32.6 mg KOH/g であった。

【0215】

次に、得られたポリマー溶液 668.3 g を秤量し、これにイソプロパノール 388.3 g 及び 1 mol/L NaOH 水溶液 145.7 ml を加え、反応容器内温度を 80℃ に昇温した。次に、蒸留水 720.1 g を 20 ml/min の速度で滴下し、水分散化した後、大気圧下にて反応容器内温度 80℃ で 2 時間、85℃ で 2 時間、90℃ で 2 時間保った。その後、反応容器内を減圧にし、イソプロパノール、メチルエチルケトン、蒸留水を合計で 913.7 g 留去し、固形分濃度（ポリマー粒子濃度）28.0 質量% の自己分散性ポリマー粒子 P-1（ポリマー粒子）の水分散物を得た。

【0216】

自己分散性ポリマー粒子 P-1 の構成成分（構造単位）のうち、ベンジルメタクリレートに由来する構成成分（構造単位）、メチルメタクリレートに由来する構成成分（構造単位）、およびメタクリル酸に由来する構成成分（構造単位）を、以下ではそれぞれ、「構成成分 A」、「構成成分 B」、「構成成分 C」ともいう。

また、構成成分 A、構成成分 B、および構成成分 C の質量比〔構成成分 A の質量／構成成分 B の質量／構成成分 C の質量〕を、以下では、構成成分の質量比〔A／B／C〕ともいう。

【0217】

上記自己分散性ポリマー粒子 P-1 のガラス転移温度（ T_g ）を以下の方法で測定したところ、90℃であった。

ーガラス転移温度（ T_g ）の測定ー

固形分で 0.5 g の自己分散性ポリマー粒子の水分散物を 50℃ で 4 時間、減圧乾燥させ、ポリマー固形分を得た。得られたポリマー固形分を用い、エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製の示差走査熱量計（DSC）EXSTAR 6220 により T_g を測定した。測定条件は、サンプル量 5 mg をアルミバンに密閉し、窒素雰囲気下、以下の温度プロファイルで 2 回目の昇温時の測定データの DSC のピークトップの値を T_g とした。

30℃→-50℃（50℃/分で冷却）

-50℃→120℃（20℃/分で昇温）

120℃→-50℃（50℃/分で冷却）

-50℃→120℃（20℃/分で昇温）

【0218】

上記自己分散性ポリマー粒子 P-1 は、下記インク 5 ほかの調製に用いるポリマー粒子である。

上記自己分散性ポリマー粒子 P-1 の合成において、構成成分 A の種類、各構成成分の質量比〔構成成分 A／構成成分 B／構成成分 C〕を後述の表 5 に示すように変更したこと以外は上記自己分散性ポリマー粒子 P-1 と同様にして、インク 51～57 に用いる自己分散性ポリマー粒子をそれぞれ合成した。

【0219】

<水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー）の合成>

処理液中の成分として用いる水溶性高分子化合物（水溶性ポリマー 1）を合成した。この合成は、特開 2013-001854 の段落 0200～0204 及び 0229 に従って行った。

水溶性ポリマー 1 の構造を下記に示す。

なお、下記に示した水溶性ポリマー 1 において、各構成単位の右下の数字は質量比（質

10

20

30

40

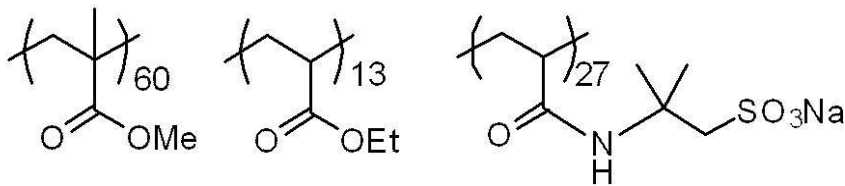
50

量%)を表し、M_wは重量平均分子量を表す。

【0220】

【化8】

水溶性ポリマー1



(M_w=45000)

10

【0221】

〔実験例1〕

実験例1として、インク（硬化性組成物）中における、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（重合開始剤I a）と、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（重合開始剤I b）と、の含有量比（質量比〔重合開始剤I b／重合開始剤I a〕）に関する実験を行った。

以下、表1中のインク5に関する実験を中心に、その詳細を説明する。

20

【0222】

<インク5の調製及び評価>

（インク5の調製）

下記組成の成分を混合し、メンブレンフィルタ（孔径0.5 μm）を通して粗大粒子を除去し、ブラックインクであるインク5（硬化性組成物）を得た。

作製されたインク5のpHは8.8であった。

ーインク5の組成ー

・顔料分散液K	…	20.0質量%	
・顔料分散液M	…	4.2質量%	
・顔料分散液C	…	4.2質量%	30
・ヒドロキシエチルアクリルアミド（興人社製）（一般式（2）で表される化合物の具体例）	…	7.0質量%	
・重合性化合物a（一般式（1）で表される化合物の具体例）	…	8.0質量%	
・重合開始剤I a（BASFジャパン（製）「イルガキュア2959」）	…	2.0質量%	
・重合開始剤I b（BASFジャパン（製）「ダロキュア1173」）	…	1.0質量%	
・3-n-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド（一般式（A）で表される化合物の例示化合物A-2）	…	5.0質量%	
・2-ピロリドン（一般式（B）で表される化合物の具体例）	…	2.0質量%	40
・グリセリン	…	1.0質量%	
・オルフィンE1010（日信化学工業（株）製、界面活性剤）	…	1.0質量%	
・自己分散性ポリマー粒子P-1	…	1.2質量%	
・スノーテックスXS（日産化学（株）製、コロイダルシリカ）	…	0.3質量%	
・BYK-024（ビッケミー・ジャパン（株）製、消泡剤）	…	0.01質量%	
・トリエタノールアミン	…	0.2質量%	
・イオン交換水	…	全体で100質量%としたときの残量	

【0223】

<低温保管後の析出物の評価>

インク5を200mlポリビンに100ml入れ、低温条件下で7日間保管した（低温

50

保管)。この低温保管後のポリビンの底部を目視で観察し、下記評価基準に従って、低温保管後の析出物（インクを低温で保管した後の析出物）の評価を行った。

この評価は、+5℃及び-5℃の2つの低温条件について、それぞれ行った。

評価結果を下記表1に示す。

【0224】

－低温保管後の析出物の評価基準－

A：低温条件下で7日間保管した後においても、全く析出物が見られない。

B：低温条件下で7日間保管した後において、析出物が僅かに見られるのみである（インクを全量ミクロフィルターでろ過し、フィルター上及びポリビンの壁面の少なくともどちらかに僅かに析出物が有ることが確認できるレベルである）。

C：低温条件下で7日間保管した後において、粉状の析出物が多く見られる。

D：低温条件下で7日間保管した後において、大きな結晶状の析出物が多く見られる。

【0225】

＜画像形成及び評価＞

（株）リコー製 G E L J E T G X 5 0 0 0 プリンターヘッドを用意した。

このプリンターヘッドは、96本のノズルが並ぶラインヘッドである。

このプリンターヘッドを、前述の図1に示すインクジェット記録装置と同様の構成のインクジェット記録装置に固定配置した。

このときの配置は、インクジェット装置のステージの移動方向と同一平面上で直交する方向に対し、96本のノズルが並ぶ方向が75.7°傾斜する配置とした。

上記プリンターヘッドに繋がる貯留タンクに、-5℃下で7日間保管したインク5の上澄み液を充填した。

【0226】

下記組成の成分を混合して処理液を調製した。

－処理液の組成－

・ジエチレングリコールモノエチルエーテル … 5.0質量%

・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル … 5.0質量%

・マロン酸 … 8.0質量%

・リンゴ酸 … 8.0質量%

・リン酸85% … 5.0質量%

・前述の水溶性ポリマー1 … 0.5質量%

・消泡剤（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製 T S A - 7 3 9（15%）；エマルジョン型シリコン消泡剤）

… シリコンオイルの量として0.01質量%

・イオン交換水 … 合計で100質量%となる残量

【0227】

処理液のpH（25℃）は1.0であった。なお、pHは、東亜D K K（株）製のpHメーターW M - 5 0 E Gにて25℃に温調しながら測定した。

【0228】

（画像形成）

記録媒体として、O K トップコート（王子製紙（株）製）を準備し、下記の処理液付与工程、乾燥工程、付与工程を順次行い、記録媒体上に画像を形成した。

【0229】

－処理液付与工程－

O K トップコートを、直線方向に500mm/秒で移動可能なステージ上に固定し、これに上記で得た処理液のそれぞれをワイヤーバーコーターで約1.7g/m²となるように塗布した。

－乾燥工程－

処理液の付与が終了した箇所において、当該箇所への処理液の付与終了時から1.5秒後に、ドライヤーを用いて50℃の条件で記録媒体の乾燥を開始し、当該箇所への処理液

10

20

30

40

50

の付与終了時から 3.5 秒後に乾燥を終了した。このときの乾燥時間は 2 秒となる。

—付与工程—

上記乾燥工程後、2 秒以内に、下記的方式でインク打滴を開始した。

【0230】

—打滴方式—

記録媒体を上記ステージの移動方向に定速移動させながら、上記プリンターヘッドからインク 5 を、インク液滴量 3.5 pL、吐出周波数 24 kHz、解像度 1200 dpi × 1200 dpi、ステージ速度 50 mm/s の吐出条件にてライン方式で吐出し、ベタ画像を印画した。インク 5 としては、脱気フィルターを通して脱気し、30℃に温調したものをを用いた。

印画直後のベタ画像を 60℃で 3 秒間乾燥させ、乾燥後のベタ画像に、UV（紫外線）を照射してベタ画像を硬化させた。

【0231】

上記 UV（紫外線）の照射は、アイグラフィックス（株）製のメタルハライドランプ（最大照射波長：365 nm）を用い、光源電力及び搬送速度を制御することにより、照度 1.5 W/cm²（積算照射量：0.75 J/cm²）の条件で行った。

【0232】

（画像の耐擦性の評価）

記録媒体上に約 6 mm 幅の 100%ベタ画像を記録した直後、記録されたベタ画像（以下、「記録画像」ともいう）上に、記録していない記録媒体（記録に用いたものと同じ記録媒体）を重ねて荷重 150 kg/m²をかけて 10 往復擦る操作を行った。この操作の後、記録画像についた傷と、上記記録していない記録媒体へのインクの転写度合いを目視で観察し、下記の評価基準に従って、画像の耐擦性を評価した。

評価結果を下記表 1 に示す。

【0233】

—画像の耐擦性の評価基準—

A：記録していない記録媒体へのインクの転写は全くなかった。

B：記録画像に傷がほとんど認められないが、記録していない記録媒体へのインクの転写が僅かではあるが認められる。

C：記録画像の傷が僅かではあるが認められ、かつ、記録していない記録媒体へのインクの転写も見られる。

D：記録画像の傷が顕著であり、かつ、記録していない記録媒体へのインクの転写も顕著である。

【0234】

<インク 1～4 及び 6～16 の調製及び評価>

自己分散性ポリマー粒子の種類及び重合開始剤の種類を、下記表 1 に示すように変更したこと以外はインク 5 の調製と同様にして、インク 1～4 及び 6～16 をそれぞれ調整し、これらのインクについて、それぞれインク 5 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 1 に示す。

【0235】

10

20

30

40

【表 1】

インク No.	インク全量に対する 含有量(質量%)			イルガキュア2959 に対する ダロキュア1173 の質量比	低温保管後 の析出物		耐擦性	備考
	イルガキュア 2959	ダロキュア 1173	合計量		+5℃	−5℃		
1	3.0	0.0	3.0	0.0	D	D	D	比較例
2	2.0	0.2	2.2	0.1	C	D	D	比較例
3	2.0	0.4	2.4	0.2	B	B	B	本発明
4	2.0	0.5	2.5	0.3	A	B	A	本発明
5	2.0	1.0	3.0	0.5	A	A	A	本発明
6	2.0	1.5	3.5	0.8	A	A	A	本発明
7	2.0	2.0	4.0	1.0	A	A	B	本発明
8	2.0	2.4	4.4	1.2	A	A	B	本発明
9	2.0	3.0	5.0	1.5	A	B	C	本発明
10	2.0	4.0	6.0	2.0	B	B	D	比較例
11	0.0	3.0	3.0	—	A	A	D	比較例
12	1.5	0.5	2.0	0.3	A	A	A	本発明
13	1.5	1.0	2.5	0.7	A	A	A	本発明
14	1.5	1.3	2.8	0.9	A	A	A	本発明
15	1.5	1.5	3.0	1.0	A	A	B	本発明
16	1.5	2.0	3.5	1.3	A	A	B	本発明

【0236】

— 表 1 の説明 —

- ・イルガキュア2959は、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（重合開始剤I a）である。
- ・ダロキュア1173は、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（重合開始剤I b）である。
- ・「イルガキュア2959に対するダロキュア1173の質量比」は、重合開始剤I aに対する重合開始剤I bの質量基準での含有量比（前述の質量比〔重合開始剤I b／重合開始剤I a〕）に相当する。

【0237】

表 1 に示すように、イルガキュア2959に対するダロキュア1173の質量比が0.2～1.5である本発明のインクでは、低温保管後の析出物の発生が抑制され、画像の耐擦性に優れていた。

一方、この質量比が 0.2 未満であるインク 1 及び 2（いずれも比較例）では、低温保管後の析出物の発生が顕著であった。これらのインクでは、画像の耐擦性も顕著に低下した。この理由は、画像の耐擦性の評価において、 -5°C の条件下で 7 日間保管したインクの上澄み液を用いて画像形成を行ったことが原因と考えられる。即ち、この保管によって重合開始剤が析出したことにより、画像形成に用いたインク（上澄み液）中の実質的な重合開始剤の含有量が少なくなり、これにより画像の硬化性が低下したことが原因と考えられる。

また、この質量比が 1.5 を超えるインク 10 及び 11（いずれも比較例）では、画像の耐擦性が顕著に低下した。この理由は、重合開始剤 I b の比率が増えると、溶剤を増やした場合と同様に、この重合開始剤 I b が画像部に残り、その結果、膜強度が低下したためと考えられる。

【0238】

〔実験例 2〕

実験例 2 として、重合開始剤の種類に関する実験を行った。

詳細には、実験例 1 のインク 5 において、重合開始剤の種類を下記表 2 に示すように変更したこと以外はインク 5 と同様にしてインクを調製し、インク 5 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 2 に示す。

【0239】

【表 2】

インク No.	重合開始剤		低温保管後 の析出物		耐擦性	備考
			+5℃	-5℃		
5	イルガキュア2959	ダロキュア1173	A	A	A	本発明
21	イルガキュア2959	イルガキュア184	D	D	D	比較例
22	イルガキュア2959	イルガキュア819	D	D	D	比較例
23	イルガキュア2959	イルガキュア127	D	D	D	比較例
24	イルガキュア2959	イルガキュア907	D	D	D	比較例
25	イルガキュア2959	ダロキュアTPO	D	D	D	比較例
26	イルガキュア184	ダロキュア1173	D	D	D	比較例
27	イルガキュア819	ダロキュア1173	D	D	D	比較例
28	イルガキュア127	ダロキュア1173	D	D	D	比較例
29	ダロキュアTPO	ダロキュア1173	D	D	D	比較例
30	イルガキュア819	イルガキュア907	D	D	D	比較例

【0240】

— 表 2 の説明 —

・イルガキュア 184： BASF ジャパン（株）製のアルキルフェノン系の重合開始剤

(化合物名：1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン)

・イルガキュア 819： BASF ジャパン (株) 製のアシルフォスフィンオキサイド系の重合開始剤 (化合物名：ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキサイド)

・イルガキュア 127： BASF ジャパン (株) 製のアルキルフェノン系の重合開始剤 (化合物名：2-ヒドロキシ-1- {4- [4- (2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル) -ベンジル] フェニル} -2-メチル-プロパン-1-オン)

・イルガキュア 907： BASF ジャパン (株) 製のアルキルフェノン系の重合開始剤 (化合物名：2-メチル-1- (4-メチルチオフェニル) -2-モルフォリノプロパン-1-オン)

10

・ダロキュア TPO： BASF ジャパン (株) 製のアシルフォスフィンオキサイド系の重合開始剤 (化合物名：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)

【0241】

表 2 に示すように、重合開始剤として、イルガキュア 2959 (重合開始剤 Ia) とダロキュア 1173 (重合開始剤 Ib) との組み合わせ以外の組み合わせを用いた比較例のインクでは、低温保管時に析出物が発生し、画像の耐擦性が顕著に低下した。

【0242】

〔実験例 3〕

実験例 3 として、水溶性溶剤の種類に関する実験を行った。

20

詳細には、実験例 1 のインク 5 において、水溶性溶剤の種類を下記表 3 に示すように変更したこと以外はインク 5 と同様にしてインクを調製し、インク 5 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 3 に示す。

なお、下記表 3 では、インク 5 中の 3-n-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドを「溶剤種 1」とし、インク 5 中の 2-ピロリドン「溶剤種 2」とした。

溶剤種 1 及び溶剤種 2 の各含有量は、インク 31 及び 32 を除き、各インクに共通である。インク 31 及び 32 では、溶剤種 1 の量を、インク 5 における溶剤種 1 及び溶剤種 2 の合計量とした。

【0243】

30

【表 3】

インク No.	水溶性溶剤		低温保管後 の析出物		耐擦性	備考
	溶剤種1	溶剤種2	+5℃	-5℃		
5	S-1	S-4	A	A	A	本発明
31	S-1	無し	A	A	A	本発明
32	S-4	無し	A	A	A	本発明
33	S-1	S-2	A	B	A	本発明
34	S-2	S-3	B	B	B	本発明
35	S-5	S-4	B	B	B	本発明
36	S-1	S-6	A	B	B	本発明
37	S-1	S-7	A	B	B	本発明
38	S-1	S-8	A	B	B	本発明
39	S-1	S-9	B	B	B	本発明
40	S-8	S-9	B	C	C	本発明

【0244】

ー表3の説明ー

- ・S-1： 3-n-ブトキシ-N，N-ジメチルプロピオンアミド（一般式（A）で表される化合物の例示化合物A-2）
- ・S-2： 3-n-プロポキシ-N，N-ジメチルプロピオンアミド（一般式（A）で表される化合物の例示化合物A-17）
- ・S-3： 3-メトキシ-N，N-ジメチルプロピオンアミド（一般式（A）で表される化合物の例示化合物A-1）
- ・S-4： 2-ピロリドン（一般式（B）で表される化合物の具体例）
- ・S-5： 1-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン（一般式（B）で表される化合物の具体例）
- ・S-6： 1-エチル-2-ピロリドン（一般式（B）で表される化合物の具体例）
- ・S-7： 1-シクロヘキシル-2-ピロリドン（一般式（B）で表される化合物の具体例）
- ・S-8： サンニックスGP250（三洋化成工業（株）製；ポリオキシプロピル化グリセリン系の水溶性溶剤）
- ・S-9： ジプロピレングリコール

【0245】

表3に示すように、水溶性溶剤として、一般式（A）で表される化合物又は一般式（B）で表される化合物を含有するインク（インク5、インク31～39）は、低温保存後の析出物の発生が顕著に抑制されていた。

【0246】

〔実験例4〕

実験例4として、インク中における、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニ

10

20

30

40

50

ル]－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（重合開始剤 I a）と２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（重合開始剤 I b）との総含有量に関する実験を行った。

詳細には、実験例 1 のインク 5 において、「イルガキュア 2959 に対するダロキュア 1173 の質量比」を 0.5 に固定したまま、これらの合計量を下記表 4 に示すように変更したこと以外はインク 5 と同様にしてインクを調製し、インク 5 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 4 に示す。

【 0 2 4 7 】

【表 4】

10

インク No.	インク全量に対する 含有量(質量%)			低温保管後 の析出物		耐擦性	備考
	イルガキュア 2959	ダロキュア 1173	合計量	+5℃	−5℃		
5	2.0	1.0	3.0	A	A	A	本発明
41	0.7	0.35	1.05	A	A	B	本発明
42	0.6	0.3	0.9	A	A	C	本発明
43	0.4	0.2	0.6	A	A	D	比較例
44	3.0	1.5	4.5	A	A	A	本発明
45	4.6	2.3	6.9	A	B	B	本発明
46	6.0	3.0	9.0	B	C	C	本発明
47	7.0	3.5	10.5	D	D	D	比較例

20

30

【 0 2 4 8 】

表 4 に示すように、イルガキュア 2959 とダロキュア 1173 との合計量が 0.8 質量%～10.0 質量%（好ましくは 1.0 質量%～7.0 質量%）であるときに、低温保管後の析出物の発生が抑制されることが確認された。

一方、合計量が 0.8 質量%未満であるインク 43（比較例）では、画像の耐擦性が低下した。

また、合計量が 10.0 質量%を超えるインク 47（比較例）では、低温保管後の析出物の発生が顕著であった。

40

【 0 2 4 9 】

〔実験例 5〕

実験例 5 として、インク中に含有されるポリマー粒子のガラス転移温度に関する実験を行った。

詳細には、実験例 1 のインク 5 において、自己分散性ポリマー粒子の種類を下記表 5 に示すように変更したこと以外はインク 5 と同様にしてインクを調製し、インク 5 と同様の評価を行った。

評価結果を下記表 5 に示す。

【 0 2 5 0 】

【表 5】

インク No.	自己分散性ポリマー粒子				低温保管後の析出物		耐擦性	備考
	T _g (°C)	構成成分 A	[A/B/C] の質量比	Mw	+5°C	-5°C		
5	90	BzMA	42/48/10	58000	A	A	A	本発明
51	76	BzMA	70/20/10	58000	A	A	B	本発明
52	100	BzMA	25/65/10	60000	A	A	A	本発明
53	111	BzMA	5/85/10	63000	A	A	A	本発明
54	73	PheOEA	52/38/10	57000	A	A	B	本発明
55	90	PheOEA	30/60/10	58000	A	A	A	本発明
56	102	PheOEA	15/75/10	60000	A	A	A	本発明
57	141	IBOMA	42/48/10	61000	A	A	A	本発明

10

20

【0251】

表5に示すように、ポリマー粒子のガラス転移温度が90°C以上であると、画像の耐擦性が顕著に向上することが確認された。

【0252】

〔実験例6〕

以下のインクを調製し、調製されたインクについて実験例1のインク5と同様の評価を行ったところ、インク5と同様に、低温保管後の析出物の発生が抑制され、画像の耐擦性に優れていた。

【0253】

—実験例6のインクの組成—

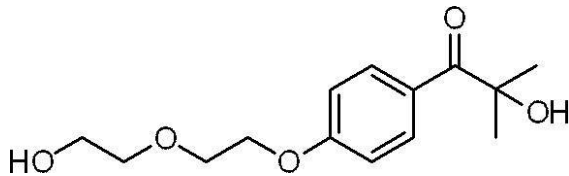
- ・顔料分散液K … 20.0質量%
- ・顔料分散液M … 4.2質量%
- ・顔料分散液C … 4.2質量%
- ・ジアセトンアクリルアミド（日本化成社製）（一般式（2）で表される化合物の具体例） … 7.0質量%
- ・重合性化合物a（一般式（1）で表される化合物の具体例） … 8.0質量%
- ・重合開始剤Ia（BASFジャパン（製）「イルガキュア2959」） … 1.5質量%
- ・重合開始剤Ib（BASFジャパン（製）「ダロキュア1173」） … 1.0質量%
- ・下記化合物X（重合開始剤） … 0.5質量%
- ・2-ピロリドン（一般式（B）で表される化合物の具体例） … 8.0質量%
- ・グリセリン … 2.0質量%
- ・オルフィンE1010（日信化学工業（株）製、界面活性剤） … 1.0質量%
- ・自己分散性ポリマー粒子P-1 … 1.2質量%
- ・スノーテックスXS（日産化学（株）製、コロイダルシリカ） … 0.3質量%
- ・イオン交換水 … 全体で100質量%としたときの残量

40

【0254】

50

【化 9】



化合物 X

【 0 2 5 5】

〔実験例 7〕

実験例 7 として、下記のマゼンタインク、シアンインク、イエローインクをそれぞれ調製し、これらのインクを用いて実験例 1 と同様の実験を行った。

ここで、マゼンタインクは、顔料分散液として顔料分散液 M のみを用いたこと以外はインク 5 と同様にして調製した。

また、シアンインクは、顔料分散液として顔料分散液 C のみを用いたこと以外はインク 5 と同様にして調製した。

また、イエローインクは、顔料分散液として顔料分散液 Y のみを用いたこと以外はインク 5 と同様にして調製した。

その結果、いずれのインクにおいても、低温保管後の析出物の発生抑制、及び、画像の耐擦性向上に関し、実験例 1 におけるインク 5 と同等の効果が得られた。

【符号の説明】

【 0 2 5 6】

1 2 . . . 処理液付与部

1 2 S . . . 処理液吐出用ヘッド

1 3 . . . 処理液乾燥ゾーン

1 4 . . . インク吐出部

1 5 . . . インク乾燥ゾーン

1 6 . . . 紫外線照射部

1 6 S . . . 紫外線照射ランプ

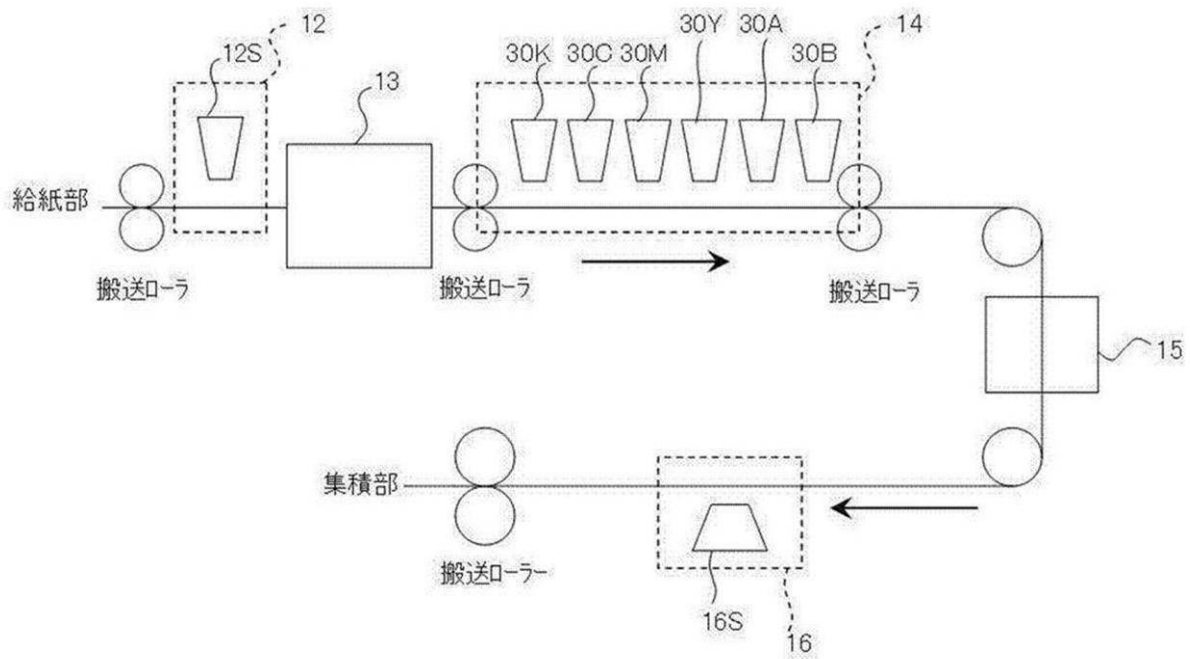
3 0 K、3 0 C、3 0 M、3 0 Y . . . インク吐出用ヘッド

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J011 JB22 KB22

4J039 AD10 AD21 BA21 BC07 BC12 BC16 BC35 BC36 BE01 BE12
BE22 BE27 CA03 EA05 EA36 EA44 EA46 EA48 GA24

4J100 AM17Q AM19Q AM21Q AM25P BA02P BA08P CA04 FA03 FA20 FA21
JA07