

(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2007-146086

(P2007-146086A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04 1O1Y	4J039
	B41J 3/04 1O1Z	
	B41M 5/00 A	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 50 頁)		

(21) 出願番号	特願2005-346098 (P2005-346098)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成17年11月30日(2005.11.30)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
		(72) 発明者	長瀬 久人 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 武彦 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA13 EC14 EC72 FC02 HA44 2H186 AB11 BA08 DA09 FA18 FB03 FB04 FB08 FB30 FB34 FB44 FB45 FB46 FB54
			最終頁に続く

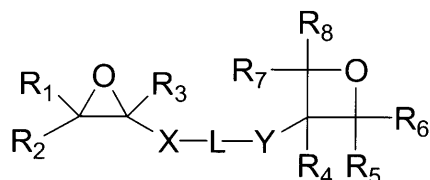
(54) 【発明の名称】 インク組成物、並びにこれを用いた画像形成方法および記録物

(57) 【要約】

【課題】硬化性に優れ、各種基材に記録・硬化後に折り曲げても脆性破壊の生じないインク組成物を提供する。

【解決手段】下記一般式(I)で表される化合物を含有するインク組成物。

一般式 (I)



(式中、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 L は炭素以外の2価の連結基を表す。 X 及び Y はそれぞれ独立にアルキレン基または単結合を表す。)

【選択図】なし

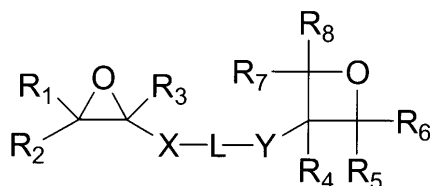
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

【化 1】

一般式 (I)



10

(式中、R₁ ~ R₈はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、Lは炭素以外の2価の連結基を表す。X及びYはそれぞれ独立にアルキレン基または単結合を表す。)

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表される化合物において、X - L - Y で表される基の主鎖を構成する原子の数が3又は4であることを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

前記一般式 (I) で表される化合物の 25 における粘度が 1 ~ 10 mPa · s であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

【請求項 4】

更にオキシラン環含有化合物、オキセタン環含有化合物、ビニルエーテル化合物のいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

20

【請求項 5】

更に少なくとも1種の重合開始剤および少なくとも1種の光増感剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 6】

25 での粘度が 3 ~ 30 mPa · s であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 7】

インク組成物中の含水率が 0.01 ~ 5.0 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

30

【請求項 8】

インクジェット記録に用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を吐出するインクジェット記録によって画像を記録する画像記録工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を用いて被記録材に画像を記録する画像記録工程と、前記画像記録工程において前記被記録材に記録された画像に活性エネルギー線を照射して硬化させる画像硬化工程とを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の画像形成方法。

40

【請求項 11】

前記活性エネルギー線の照射光源が発光ダイオード又は半導体レーザーであることを特徴とする請求項 10 に記載の画像形成方法。

【請求項 12】

前記活性エネルギー線の中心波長が 365 ± 20 nm であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の画像形成方法。

【請求項 13】

前記画像硬化工程により硬化した画像の厚みが 2 ~ 30 μm であることを特徴とする請

50

求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の記録物。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を用いて形成されたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物、並びにこれを用いた画像形成方法及び記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地域広告や、大型ポスターのような部数の限られた記録物の製造には、版を利用しないインクジェットプリンタによる印刷が利用されるようになってきた。インクジェットプリント用のインクとしては、一般的に水性インク、溶剤系インク、紫外線硬化型インクが用いられている。水性のインクジェット用インクは、普通紙に印字した場合に耐水性が劣り、滲みが生じやすく、さらに、プラスチックなど非吸水性の被記録媒体に印字した場合には、インク液滴の付着が悪いために画像形成不良が発生しやすく、また、溶剤の乾燥が極めて遅いために印字直後には記録物を重ねずに乾燥させる必要がある等の欠点があった。

一方、溶剤系インクでは、プラスチックなどの非吸水性の被記録媒体への印字適性はあるが、溶剤を乾燥させる必要があるため、乾燥に時間がかかるだけでなく、有機溶剤を揮発させるため、廃棄設備や、溶剤回収機構を設けなければならないという欠点があった。

【0003】

これらの問題点を解決するために、インク溶媒の揮発ではなく放射線によって硬化し固着するインクジェット用インクが開発されている。例えば、特許文献 1 ~ 3 には、重合性を有するモノマーと油溶性染料とを含むインクが開示されている。また、特許文献 4 には、光重合可能な化合物と光重合開始剤とを含む光重合性組成物が開示されている。しかし、これらのインクはラジカル重合系であるため、酸素により重合が阻害を受け、空気中では硬化不良が発生しやすく、改善が望まれていた。

そのため、酸素により重合の阻害を受けないカチオン重合を用いたインクが開示されている。例えば、特許文献 5、6 には、オキシラン、オキセタンを有する活性エネルギー線硬化型組成物が開示されているが、硬化性が十分ではなく、脆く、密着性も不十分であった。また、特許文献 7 には、オキシラン、オキセタン、ビニルエーテルを有する活性エネルギー線硬化型組成物が開示されているが、硬化性は比較的良好であるが、脆く、密着性も不十分であり、また、臭気が発生するため、ビニルエーテルを用いずに高感度化させる素材の開発が望まれていた。

また、オキシランとオキセタンの両方を同一分子内に有する化合物を含有するインク組成物も開示されているが、脆く、密着性も不十分であり、改良が望まれていた（例えば、特許文献 8 参照）。

【特許文献 1】特開 2003 - 221528 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 221532 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 221530 号公報

【特許文献 4】特開 2001 - 222105 号公報

【特許文献 5】特開 2000 - 169552 号公報

【特許文献 6】特開 2001 - 220526 号公報

【特許文献 7】特開 2002 - 317139 号公報

【特許文献 8】特開 2005 - 2191 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、硬化性に優れ、各種基材に記録・硬化後に折り曲げ

10

20

30

40

50

ても脆性破壊の生じないインク組成物を提供することである。またそのようなインク組成物を用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

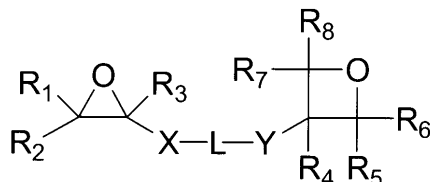
本発明の課題は、下記的手段によって解決された。

[1] 下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

【0006】

【化1】

一般式(I)



10

【0007】

(式中、R₁ ~ R₈はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、Lは炭素以外の2価の連結基を表す。X及びYはそれぞれ独立にアルキレン基または単結合を表す。)

[2] 前記一般式(I)で表される化合物において、X-L-Yで表される基の主鎖を構成する原子の数が3又は4であることを特徴とする[1]項に記載のインク組成物。

20

[3] 前記一般式(I)で表される化合物の25における粘度が1~10 mPa·sであることを特徴とする[1]又は[2]項に記載のインク組成物。

[4] 更にオキシラン環含有化合物、オキセタン環含有化合物、ビニルエーテル化合物のいずれかを含むことを特徴とする[1]~[3]のいずれか1項に記載のインク組成物。

[5] 更に少なくとも1種の重合開始剤および少なくとも1種の光増感剤を含むことを特徴とする[1]~[4]のいずれか1項に記載のインク組成物。

[6] 25での粘度が3~30 mPa·sであることを特徴とする[1]~[5]のいずれか1項に記載のインク組成物。

[7] インク組成物中の含水率が0.01~5.0質量%であることを特徴とする[1]~[6]のいずれか1項に記載のインク組成物。

30

[8] インクジェット記録に用いられることを特徴とする[1]~[7]のいずれか1項に記載のインク組成物。

[9] [1]~[8]のいずれか1項に記載のインク組成物を吐出するインクジェット記録によって画像を記録する画像記録工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

[10] [1]~[8]のいずれか1項に記載のインク組成物を用いて被記録材に画像を記録する画像記録工程と、前記画像記録工程において前記被記録材に記録された画像に活性エネルギー線を照射して硬化させる画像硬化工程とを含むことを特徴とする[9]項に記載の画像形成方法。

[11] 前記活性エネルギー線の照射光源が発光ダイオード又は半導体レーザーであることを特徴とする[10]項に記載の画像形成方法。

40

[12] 前記活性エネルギー線の中心波長が365±20 nmであることを特徴とする[10]又は[11]項に記載の画像形成方法。

[13] 前記画像硬化工程により硬化した画像の厚みが2~30 μmであることを特徴とする[10]~[12]のいずれか1項に記載の記録物。

[14] [1]~[8]のいずれか1項に記載のインク組成物を用いて形成されたことを特徴とする記録物。

【発明の効果】

【0008】

本発明のインク組成物では、カチオン重合性化合物として反応性の高いオキシランとオキセタンを同一分子内に有する化合物を用いるため、硬化性が特に優れたインク組成物を

50

得ることができる。一般的なカチオン重合性化合物は、重合部位を複数導入する際に、エステル結合などを介して複数個の重合性部位を導入するため分子量が大きくなりやすく、粘度の上昇を招きやすい。本発明に用いられるカチオン重合性化合物は、反応性の高いオキシランとオキセタンを同一分子内に有する化合物であり、連結基を比較的短くすることで分子量の増加を小さくでき、低粘度のインクを得ることができる特徴がある。また、硬化後の柔軟性にすぐれており、フィルムに記録した記録物に曲げ変形を与えても割れを生じない。インクの粘度が低いため吐出安定性にも優れ、良好な文字又は画像を被記録媒体に記録することができる。

本発明によれば、インク粘度が低く、且つ少ない露光エネルギーで硬化し、硬化後に折り曲げても脆性破壊の生じないインク組成物を提供することができる。また、そのようなインク組成物を用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

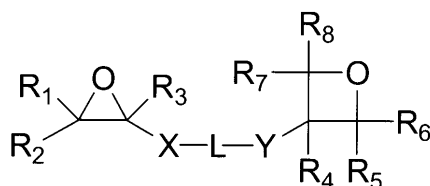
以下、本発明の詳細について説明する。

本発明のインク組成物は、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするインク組成物である。

【0010】

【化2】

一般式(I)



20

【0011】

(式中、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 L は炭素以外の2価の連結基を表す。 X 及び Y はそれぞれ独立にアルキレン基または単結合を表す。)

【0012】

前記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、該置換基の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、複素芳香族基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルホニル基、アリーロルスルホニル基、アミノ基、ハロゲン原子、フッ化炭化水素基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基等が挙げられ、これらの置換基は、更に上述の置換基によって置換されていてもよく、また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。または、 $R_1 \sim R_8$ は各々の置換基の末端部が任意に結合して環を形成しても良く、該環は脂肪族炭化水素環であることが好ましく、該環には上述した置換基が置換していても良い。 $R_1 \sim R_8$ としては、水素原子、アルキル基であることが

30

40

【0013】

前記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_8$ で表されるアルキル基は直鎖でも分岐を有していても、環状になっていても良く、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、更に好ましくはメチル基またはエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0014】

前記一般式(I)において、 $R_1 \sim R_8$ で表されるアルケニル基としては例えば、ビニル

50

基、アリル基等、アルキニル基としては例えば、エチニル基、プロパルギル基等、芳香族炭化水素基としては例えば、フェニル基、ナフチル基等、複素芳香族基としては例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等、ヘテロ環基としては例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホリル基、オキサゾリル基等、アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等、アリーロキシ基としては例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等、アルキルチオ基としては例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等、アリーロチオ基としては例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等、アルコキシカルボニル基としては例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等、アリーロキシカルボニル基としては例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等、スルファモイル基としては例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2 - ピリジルアミノスルホニル基等、アシル基としては例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2 - エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等、アシルオキシ基としては例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等、アミド基としては例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2 - エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等、カルバモイル基としては例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2 - エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2 - ピリジルアミノカルボニル基等、ウレイド基としては例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2 - ピリジルアミノウレイド基等、アルキルスルホニル基としては例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等、アリールスルホニル基としてはフェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2 - ピリジルスルホニル基等、アミノ基としては例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2 - ピリジルアミノ基等、ハロゲン原子としては例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等、フッ化炭化水素基としては例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等、シリル基としては例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

L は炭素以外の 2 価の連結基を表し、例えば酸素 (- O -)、硫黄 (- S -)、窒素 (- N R -) の 2 価の連結基が挙げられる。ここで R は水素原子又はアルキル基を表す。ア

10

20

30

40

50

ルキル基の好ましい例は上記 $R_1 \sim R_8$ の場合と同義である。さらに好ましくは酸素 (- O -)、硫黄 (- S -) である。

X 及び Y はそれぞれ独立にアルキレン基または単結合を表し、該アルキレン基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基であることが特に好ましい。

X - L - Y で表される基の主鎖を構成する原子の数が 3 又は 4 であることが更に好ましい。ここで、「主鎖を構成する原子」には、X、L または Y に置換しうる置換基を構成する原子はもちろん、X、L または Y 中の水素原子をも含まない。例えばアルキレン基の場合、主鎖を構成する原子とはアルキレン基を構成する炭素原子のみをいい、アルキレン基を構成する水素原子は含まない。

10

【 0 0 1 6 】

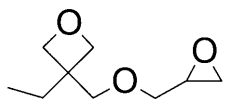
一般式 (I) で表される化合物の粘度は例えば RE 80 型粘度計 (商品名、東機産業株式会社製) を用いて測定することができる。一般式 (I) で表される化合物の 25 における粘度は 1 ~ 10 m P a · s が好ましく、1 ~ 8 m P a · s がより好ましい。

【 0 0 1 7 】

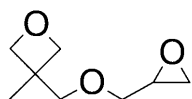
以下に、本発明に係る一般式 (I) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されない。

【 0 0 1 8 】

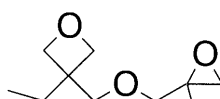
【化3】



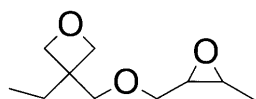
I-1



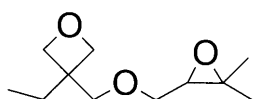
I-2



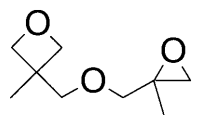
I-3



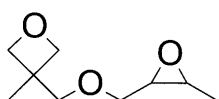
I-4



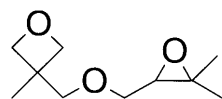
I-5



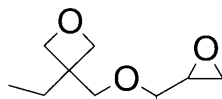
I-6



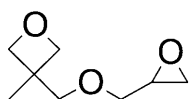
I-7



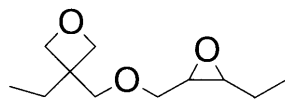
I-8



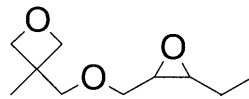
I-9



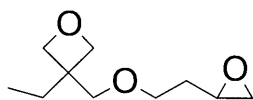
I-10



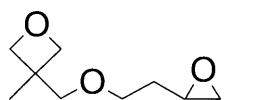
I-11



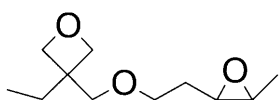
I-12



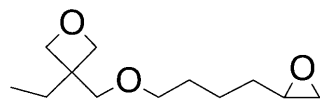
I-13



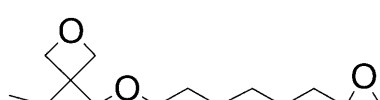
I-14



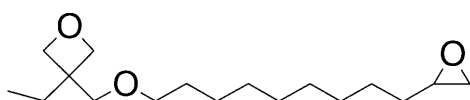
I-15



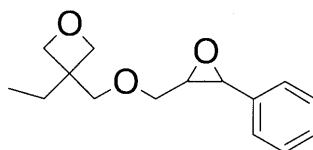
I-16



I-17



I-18



I-19

10

20

30

40

【0019】

本発明に係る上記一般式(I)で表される化合物は、公知の合成法、例えば、米国特許第3,457,193号やMacromolecules, 2003, 36, 1522-1525に記載の方法により合成可能であるが、以下に代表的な合成の一例を挙げる。

【0020】

50

(化合物 I - 1 の合成例)

48%水酸化ナトリウム水溶液1.5L、エピクロロヒドリン1.0L、テトラブチルアンモニウム硫酸水素30gを室温で攪拌し、ここへ3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン350gを2時間かけてゆっくりと滴下した。さらに室温で6時間攪拌し、反応溶液を氷水にあけて酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物を減圧蒸留にて精製した。2.5mmHgにて100 ~ 105 の留分として450gの化合物 I - 1を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 ,) : 4.47 (dd, 2H), 4.38 (d, 2H), 3.82 (dd, 1H), 3.67 (d, 1H), 3.60 (d, 1H), 3.41 (dd, 1H), 3.17 - 3.15 (m, 1H), 2.80 (dd, 1H), 2.61 (dd, 1H), 1.76 (q, 2H), 0.90 (t, 3H).

化合物 I - 1 の25における粘度をRE80型粘度計(商品名、東機産業株式会社製)を用いて測定したところ、3.5mPa・sであった。

【0021】

(化合物 I - 2 の合成例)

48%水酸化ナトリウム水溶液160mL、エピクロロヒドリン100mL、テトラブチルアンモニウム硫酸水素4.3gを室温で攪拌し、ここへ3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン25gを30分かけてゆっくりと滴下した。さらに室温で6時間攪拌し、反応溶液を氷水にあけて酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物をクロマトグラフィーにて精製し、30.5gの化合物 I - 2を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 ,) : 4.53 (dd, 2H), 4.36 (d, 2H), 3.82 (dd, 1H), 3.62 (d, 1H), 3.57 (d, 1H), 3.45 (dd, 1H), 3.17 - 3.15 (m, 1H), 2.80 (dd, 1H), 2.61 (dd, 1H), 1.35 (s, 3H).

化合物 I - 2 の25における粘度をRE80型粘度計(商品名、東機産業株式会社製)を用いて測定したところ、4.1mPa・sであった。

【0022】

(化合物 I - 3 の合成例)

48%水酸化ナトリウム水溶液150mL、エピクロロヒドリン100mL、テトラブチルアンモニウム硫酸水素3.7gを室温で攪拌し、ここへ3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン25gを30分かけてゆっくりと滴下した。さらに室温で7時間攪拌し、反応溶液を氷水にあけて酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物をクロマトグラフィーにて精製し、32.4gの化合物 I - 3を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 ,) : 4.48 (dd, 2H), 4.40 (d, 2H), 3.64 - 3.58 (m, 3H), 3.41 (d, 1H), 2.75 (dd, 1H), 2.61 (dd, 1H), 1.77 (q, 2H), 1.38 (s, 3H), 0.95 (t, 3H).

化合物 I - 3 の25における粘度をRE80型粘度計(商品名、東機産業株式会社製)を用いて測定したところ、5.9mPa・sであった。

【0023】

(化合物 I - 4 の合成例)

DMF250mLへ水素化ナトリウム13.7gを0にて加え、ここへ攪拌しながら3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン26gをゆっくりと滴下した。30分攪拌した後、クロチルクロリド22.7gを滴下し、6時間攪拌した。反応溶液を氷水にあけて酢酸エチルにて抽出し、酢酸エチル層を水洗、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物をクロマトグラフィーにて精製し38.1gを得た。

続いて得られた化合物17.0gと酢酸エチル300mL、炭酸水素ナトリウム42g、

10

20

30

40

50

水 300 mL、アセトン 58 g を室温で攪拌し、ここへ OXONE (アルドリッチ社製) 65 g を水 300 mL に溶かし、30 分かけて滴下した。室温で 10 時間攪拌した後、水層を廃棄し酢酸エチル層をチオ硫酸ナトリウム水溶液、食塩水、水で洗浄し硫酸マグネシウムにて乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物をクロマトグラフィーにて精製し、7.5 g の化合物 I - 4 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 ,) : 4.48 (dd, 2H), 4.40 (d, 2H), 3.78 - 3.42 (m, 4H), 2.95 (m, 2H), 1.77 (q, 2H), 1.38 (d, 3H), 0.95 (t, 3H) .

化合物 I - 4 の 25 における粘度を RE80 型粘度計 (商品名、東機産業株式会社製) を用いて測定したところ、6.2 mPa·s であった。

【0024】

(化合物 I - 5 の合成例)

DMF 215 mL へ水素化ナトリウム 12.9 g を 0 にて加え、ここへ攪拌しながら 3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン 25 g をゆっくりと滴下した。30 分攪拌した後、1 - クロロ - 3 - メチル - 2 - ブテン 24.8 g を滴下し、4 時間攪拌した。反応溶液を氷水にあけて酢酸エチルにて抽出し、酢酸エチル層を水洗、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物をクロマトグラフィーにて精製し 38.4 g を得た。

続いて得られた化合物 18.1 g と酢酸エチル 300 mL、炭酸水素ナトリウム 42 g、水 300 mL、アセトン 58 g を室温で攪拌し、ここへ OXONE (アルドリッチ社製) 65 g を水 300 mL に溶かし、30 分かけて滴下した。室温で 10 時間攪拌した後、水層を廃棄し酢酸エチル層をチオ硫酸ナトリウム水溶液、食塩水、水で洗浄し硫酸マグネシウムにて乾燥した。酢酸エチルを留去し、残留物をクロマトグラフィーにて精製し、11.9 g の化合物 I - 5 を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 ,) : 4.48 (dd, 2H), 4.40 (d, 2H), 3.78 - 3.52 (m, 4H), 2.98 (t, 1H), 1.77 (q, 2H), 1.35 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 0.94 (t, 3H) .

化合物 I - 5 の 25 における粘度を RE80 型粘度計 (商品名、東機産業株式会社製) を用いて測定したところ、6.9 mPa·s であった。

【0025】

一般式 (I) で表される化合物の含有量は、任意に設定できるが、粘度や、硬化性の観点から、インク組成物の総量の 5 質量% 以上 90 質量% 以下が好ましく、10 質量% 以上 80 質量% 以下がより好ましい。

本発明で用いられる一般式 (I) で表される化合物は、単独で用いるだけでなく複数混合して用いても、他のカチオン重合性化合物と混合して用いてもよい。一般式 (I) で表される化合物と他のカチオン重合性化合物の総量は、インク組成物の総量に対して 70 質量% 以上 99 質量% 以下が好ましく、75 質量% 以上 98 質量% 以下がより好ましく、80 質量% 以上 95 質量% 以下が最も好ましい。

一般式 (I) で表される化合物の重合性化合物の総量に対する割合としては、任意に設定できるが、硬化性や粘度、硬化物の物性の観点から 5 質量% 以上 90 質量% 以下が好ましく、10 質量% 以上 80 質量% 以下がより好ましく、15 質量% 以上 70 質量% 以下が特に好ましい。

【0026】

一般式 (I) で表される化合物と併用可能な他のカチオン重合性化合物としては、一般に知られているカチオン重合性基を有する化合物であれば、モノマー、オリゴマー、ポリマーの種を問わず使用することができる。カチオン重合性化合物としては、例えば、以下に例示する化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではなく、公知のカチオン重合性化合物であれば問題なく使用することができる。また、カチオン重合性化合物は反応速度や、インク物性、硬化膜物性等を調整する目的で 1 種または複数を混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

カチオン重合性化合物としては、公知のカチオン重合性化合物を用いられ、スチレン誘導体、ビニルエーテルの他に、オキシラン、オキセタン、テトラヒドロフラン、ラクタム、ラクトンなどが用いられる。中でも、オキシラン、オキセタン、ビニルエーテルまたはスチレン誘導体が好ましく用いられ、特にオキシラン、オキセタンが好ましい。

また、オキシラン環含有化合物（オキシラン化合物、即ちエポキシ化合物）及びオキセタン環含有化合物（オキセタン化合物）は、前記一般式（I）で表させる化合物の他に一つを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。硬化速度と硬化度を向上させる観点から、それぞれ少なくとも1種のオキセタン化合物とオキシラン化合物とを併用することが好ましい。この場合、オキシラン化合物とオキセタン化合物の比率はそれぞれ10：90～70：30が好ましく用いられる。この間に設定すると硬化性と硬化速度のバランスの良いインク組成物が得られる。

10

【0027】

インクを安定に吐出する観点から、本発明で用いられる他のカチオン重合性化合物としては、粘度の低いものが好ましく、単官能のカチオン重合性化合物を含むことが好ましい。単官能のカチオン重合性化合物としては、オキシラン、オキセタン、ビニルエーテルが好ましく用いられ、中でもオキシランまたはオキセタンの片方または両方を混合して用いるのが好ましい。単官能のカチオン重合性化合物が多すぎると硬化性が低下し、少ないとインク粘度が高くなる。インク組成物の総量の3質量%以上50質量%以下の割合で用いる事が好ましく、5質量%以上30質量%以下が最も好ましい。

【0028】

20

[オキシラン化合物]

オキシラン化合物としては、芳香族エポキシド、脂環式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ある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また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あるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまた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およびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0029】

30

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またはシクロペンテン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また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。

脂肪族エポキシドとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、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または1,6-ヘキサ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、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまた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ある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ある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およびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

40

これらのオキシラン化合物のなかでも、芳香族エポキシドおよ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。

【0030】

本発明で用いられる単官能エポキシドの例としては、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

50

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。

【0031】

多官能エポキシドの例としては、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 - エポキシシクロヘキシル - 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シサイド、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。

【0032】

[オキセタン化合物]

本発明における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ような、公知オキセタン化合物を任意に選択して使用できる。

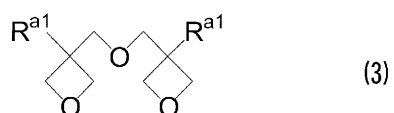
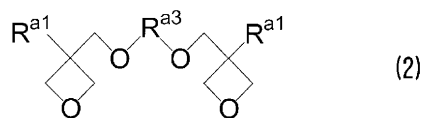
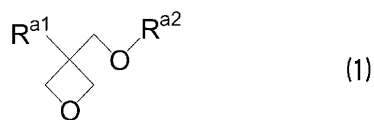
本発明のインク組成物に使用しうるオキセタン環を有する化合物としては、その構造内にオキセタン環を1~4個有する化合物が好ましく、上述したように、なかでもインク組成物の粘度と粘着性の観点から、オキセタン環を1個または2個有する化合物を使用することが好ましい。このような化合物を使用することで、インク組成物の粘度をハンドリング性の良好な範囲に維持することが容易となり、また、硬化後のインクの被記録媒体との高い密着性を得ることができる。

【0033】

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。

【0034】

【化 4】



10

【0035】

R^{a1} 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、アリアル基、フリル基またはチエニル基を表す。分子内に 2 つの R^{a1} 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。

20

R^{a2} は、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、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、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、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、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、ペンチルカルバモイル基等が挙げられる。

30

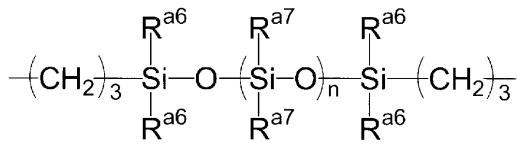
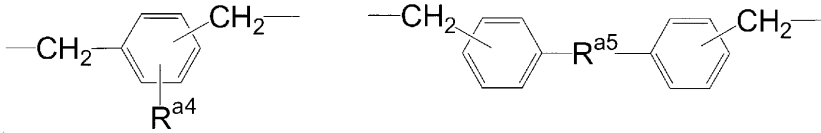
【0036】

R^{a3} は、線状または分枝状アルキレン基、線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、線状または分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ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、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、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。

40

【0037】

【化5】



10

【0038】

$\text{R}^{\text{a}3}$ が上記多価基である場合、 $\text{R}^{\text{a}4}$ 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、またはカルバモイル基を表す。

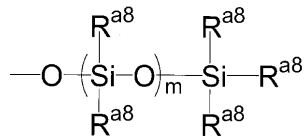
$\text{R}^{\text{a}5}$ は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂、又は、C(CH₃)₂を表す。

$\text{R}^{\text{a}6}$ は、炭素数1～4個のアルキル基、またはアリアル基を表し、 n は0～2000の整数である。 $\text{R}^{\text{a}7}$ は炭素数1～4個のアルキル基、アリアル基、又は、下記構造を有する1価の基を表す。下記式中、 $\text{R}^{\text{a}8}$ は炭素数1～4個のアルキル基、またはアリアル基であり、 m は0～100の整数である。

20

【0039】

【化6】



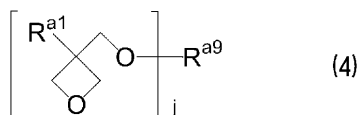
【0040】

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。

30

【0041】

【化7】



(4)

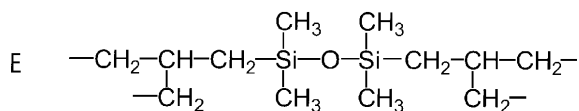
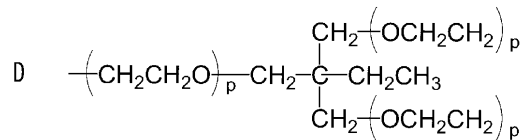
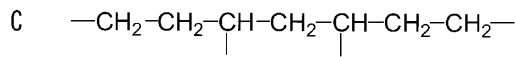
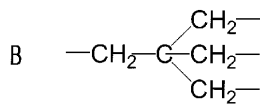
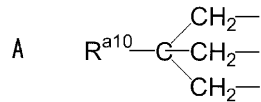
【0042】

一般式(4)において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は、前記一般式(1)におけるのと同義である。また、多価連結基である $\text{R}^{\text{a}9}$ としては、例えば、下記A～C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D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E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。

40

【0043】

【化 8】



10

【0044】

上記 A において、 R^{a10} はメチル基、エチル基又はプロピル基を表す。また、上記 D において、 p は 1 ~ 10 の整数である。

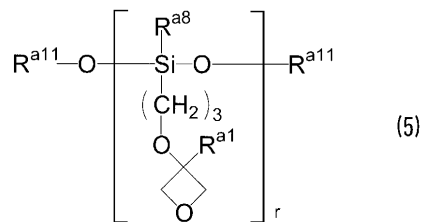
20

【0045】

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。

【0046】

【化 9】



30

【0047】

一般式 (5) において、 R^{a1} および R^{a8} は前記式におけるのと同義である。 R^{a11} 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。

【0048】

本発明で用いられるオキセタン化合物には、単官能オキセタンの例としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4-メトキシ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソプトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペン

40

50

テニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、プトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

10

【0049】

また多官能オキセタンとしては、例えば、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、3,3'-(1,3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパントテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等の多官能オキセタンが挙げられる。

20

30

40

【0050】

[ビニルエーテル]

また本発明では更に硬化度を付与するためにビニルエーテル基を有する化合物を含有させてもよい。この場合、ビニルエーテル基を有する化合物は、硬化物の表面物性やインク組成物の溶解性の調整の観点からインク組成物中に1質量%~20質量%の範囲で存在することができる。

本発明で用いられる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-ブチルビニルエーテル、t-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、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

50

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、ジシクロペンチニルビニルエーテル、2 - ジシクロペンチ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。

10

【0051】

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トラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペン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トラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペン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ンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペン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ン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。

20

【0052】

[スチレン誘導体]

スチレン誘導体としては、公知の化合物が用いられるが、ビニル基上の電子密度を向上させる観点から芳香環のp位およびo位の少なくとも一方が電子供与性官能基で置換されているスチレン誘導体が好ましく用いられる。ここで電子供与性官能基とは、Hammett則の置換基定数値が負となるものをいい、このような官能基としては、アミノ基、水酸基、アルコキシ基、アルキル基、などが挙げられる。中でも、重合中に活性末端と反応しにくいことから、アルコキシ基、アルキル基、ジメチルアミノ基が好ましく用いられる。

30

【0053】

単官能のスチレン化合物としては、スチレン、2 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、2, 6 - メチルスチレン、2 - エチルスチレン、4 - エチルスチレン、2 - エチルスチレン、4 - n - ブチルスチレン、2 - n - ブチルスチレン、4 - t - ブチルスチレン、2 - t - ブチルスチレン、4 - プテニルスチレン、4 - オクテニルスチレン等の2 - アルキルスチレン類および4 - アルキルスチレン類、4 - メトキシスチレン、2 - メトキシスチレン、4 - t - ブチルスチレンなどの2 - アルコキシスチレン、または4 - アルコキシスチレン類、4 - アセトキシスチレン、4 - ジメチルアミノスチレン、4 - ジメチルアミノメチルスチレン、4 - グリシジルメチルスチレン、4 - ヒドロキシスチレン、2, 4 - ジアルキルスチレン、2, 4, 6 - トリアルキルスチレン、2, 4 - ジアルコキシスチレン、2, 4, 6 - トリアルコキシスチレン等が挙げられる。

40

【0054】

多官能スチレンとしては、ジビニルベンゼン、ビス(4 - ビニルフェニル)メタン、ビ

50

ス(4-ビニルフェニル)エタン、ビス(4-ビニルフェニル)ブタン、ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン、ビス(4-ビニルフェニル)ヘプタン、ビス(4-ビニルフェニル)オクタン、ビス(4-ビニルフェノキシ)ヘキサン、ビス(4-ビニルベンジル)ジエチレングリコール、エチレングリコールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、プロピレングリコールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、1,6-ヘキサンジオールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、1,8-オクタンジオールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、オリゴエチレングリコールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、ポリエチレングリコール(4-ビニルフェニルエーテル)、オリゴプロピレングリコールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、ポリプロピレングリコールビス(4-ビニルフェニル)エーテル、グリセリントリス(4-ビニルフェニル)エーテル等が挙げられる。

10

【0055】

本発明のインク組成物は、硬化性の観点から少なくとも一種の重合開始剤および少なくとも一種の光増感剤を含むことが好ましい。

[重合開始剤]

本発明で好ましく用いられる重合開始剤は、光カチオン重合開始剤である。光カチオン重合開始剤とは、活性光線又は放射線の照射により酸を発生してカチオン重合を開始する化合物をいい、公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

光カチオン重合開始剤は、以下に挙げるものを1種単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。本光カチオン重合開始剤のインク組成物中の含量は0.1~20質量%が好ましく、0.5質量%~10質量%の範囲であることがより好ましい。光カチオン重合開始剤の含量が0.1%以下になると酸の発生量が低下するため硬化性が低下する恐れがあり、また光カチオン重合開始剤の含量が20%以上になると硬化物の脆性や残存開始剤による酸の発生が問題となる場合があり、それぞれ好ましくない。

20

【0056】

本発明における光カチオン重合開始剤としては、たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0057】

また、これらの光カチオン重合開始剤又は、それと同等の作用を有する基若しくは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407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。

30

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第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。

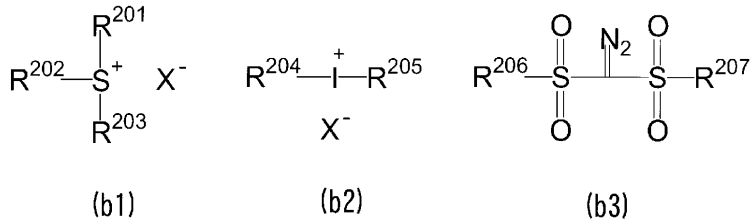
【0058】

本発明に使用しうる光カチオン重合開始剤として好ましい化合物として、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。

40

【0059】

【化10】



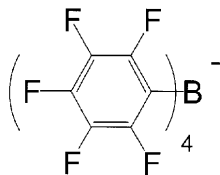
【0060】

一般式(b1)において、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} は、各々独立に有機基を表す。

X^- 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_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 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。

【0061】

【化11】

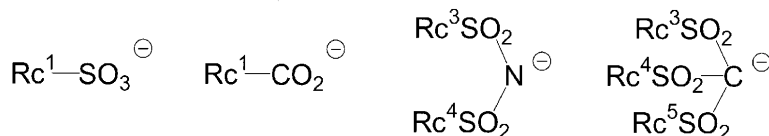


【0062】

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。

【0063】

【化12】



【0064】

Rc^1 は、有機基を表す。

Rc^1 における有機基として炭素数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、またはこれらの複数が、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}^1)-$ などの連結基で連結された基を挙げることができる。

【0065】

Rd^1 は、水素原子、アルキル基を表す。 Rc^3 、 Rc^4 、 Rc^5 は、各々独立に、有機基を表す。 Rc^3 、 Rc^4 、 Rc^5 の有機基として、好ましくは Rc^1 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。 Rc^3 と Rc^4 が結合して環を形成していてもよい。 Rc^3 と Rc^4 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。

【0066】

Rc^1 、 Rc^3 ~ Rc^5 の有機基として、最も好ましくは1位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によっ

10

20

30

40

50

て発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

【0067】

R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} としての有機基の炭素数は、好ましくは1~30、より好ましくは1~20である。

また、 $R^{201} \sim R^{203}$ 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。 $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

【0068】

R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物（b1-1）10
（b1-2）、（b1-3）における対応する基を挙げることができる。

なお、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 $R^{201} \sim R^{203}$ 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の $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

【0069】

更に好ましい（b1）成分として、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。

【0070】

化合物（b1-1）は、上記一般式（b1）の $R^{201} \sim R^{203}$ の少なくともひとつがアリー20
ル基である、アリールスルホニウム化合物、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。

【0071】

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}
~ 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。

【0072】

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30
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。

【0073】

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40
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。アリールスルホニウム化合物が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もよい。

【0074】

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。 40

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40
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。

【0075】

$R^{201} \sim R^{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭40
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 50

～ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R^{201} \sim R^{203}$ のうちのいずれか 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、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。

【0076】

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。

$R^{201} \sim R^{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20 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、分岐または環状の 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又は分岐の 2 - オキソアルキル基である。

【0077】

$R^{201} \sim R^{203}$ としてのアルキル基は、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) を挙げることができ、直鎖又は分岐の 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。

【0078】

$R^{201} \sim R^{203}$ としての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、環状 2 - オキソアルキル基がより好ましい。

【0079】

$R^{201} \sim R^{203}$ の直鎖、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。

$R^{201} \sim R^{203}$ としての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。

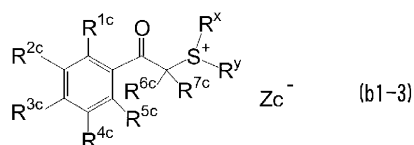
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ～ 5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0080】

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。

【0081】

【化13】



【0082】

一般式 (b1 - 3) に於いて、 $R^{1c} \sim R^{5c}$ 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^{6c} 及び R^{7c} 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^x 及び R^y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はビニル基を表す。 $R^{1c} \sim R^{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R^{6c} と R^{7c} 、及び R^x と R^y は、それぞれ結合して環構造を形成してもよい。 Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (b1) に於ける 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。

【0083】

$R^{1c} \sim R^{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば炭

10

20

30

40

50

素数 1 ~ 20、好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐のプロピル基、直鎖又は分岐のブチル基、直鎖又は分岐のペンチル基）を挙げることができる。

【0084】

$R^{1c} \sim R^{7c}$ の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。

【0085】

$R^{1c} \sim R^{5c}$ としてのアルコキシ基は、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 の直鎖及び分岐のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐のプロポキシ基、直鎖又は分岐のブトキシ基、直鎖又は分岐のペントキシ基）、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

【0086】

$R^{1c} \sim R^{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R^{6c} と R^{7c} 、及び R^x と R^y が結合して形成する基としては、プチレン基、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。

【0087】

好ましくは $R^{1c} \sim R^{5c}$ 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 $R^{1c} \sim R^{5c}$ 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。

20

【0088】

R^x 及び R^y としてのアルキル基、シクロアルキル基は、 $R^{1c} \sim R^{7c}$ としてのアルキル基、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、 $R^{1c} \sim R^{5c}$ としてのアルキル基、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。

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、 $R^{1c} \sim R^{5c}$ 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。

30

【0089】

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。

【0090】

一般式 (b2)、(b3) 中、 $R^{204} \sim R^{207}$ 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、一般式 (b1) に於ける 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。

【0091】

$R^{204} \sim R^{207}$ の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。

40

$R^{204} \sim R^{207}$ としてのアルキル基は、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）を挙げることができる。 $R^{204} \sim R^{207}$ としての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。

$R^{204} \sim R^{207}$ 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。

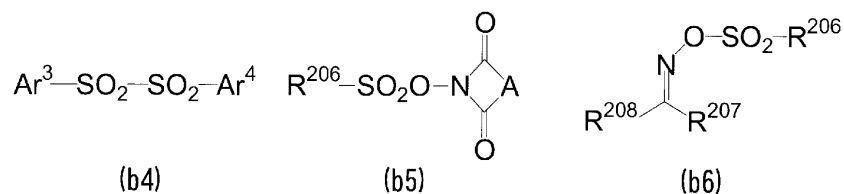
【0092】

50

使用してもよい光カチオン重合開始剤として、更に、下記一般式 (b 4)、 (b 5)、 (b 6) で表される化合物を挙げるができる。

【 0 0 9 3 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 9 4 】

一般式 (b 4) ~ (b 6) 中、 Ar^3 及び Ar^4 は、各々独立に、アリール基を表す。 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。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 0 9 5 】

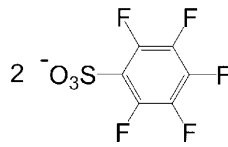
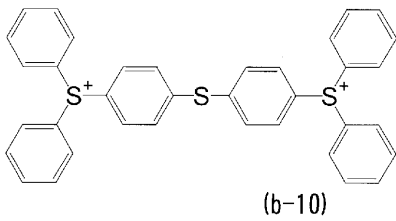
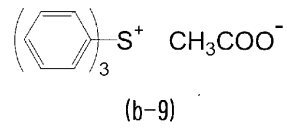
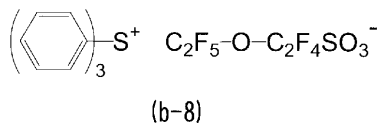
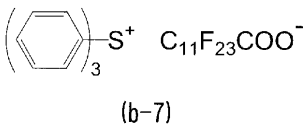
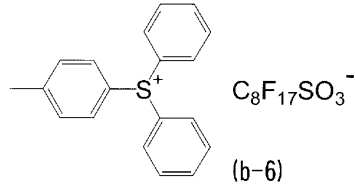
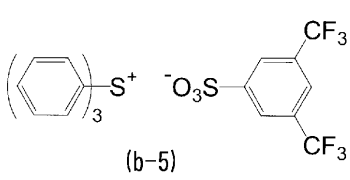
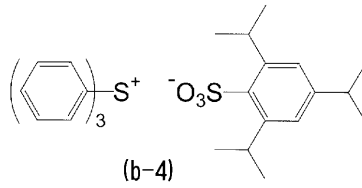
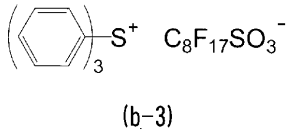
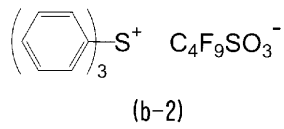
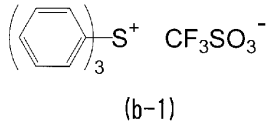
前記光カチオン重合開始剤のなかでも好ましいものとしては、一般式 (b 1) ~ (b 3) で表される化合物を挙げるができる。

本発明に用いる光カチオン重合開始剤の特に好ましいものの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

20

【 0 0 9 6 】

【化 1 5】



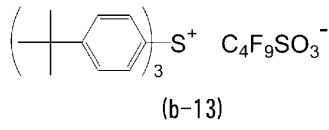
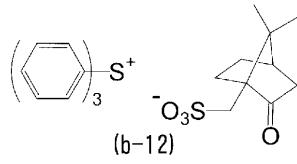
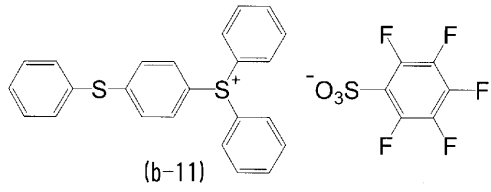
10

20

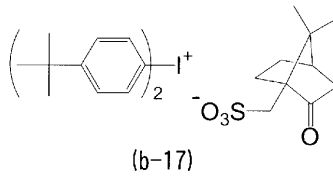
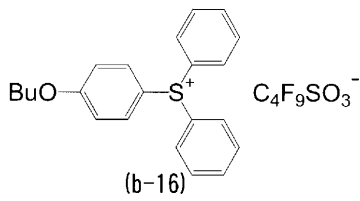
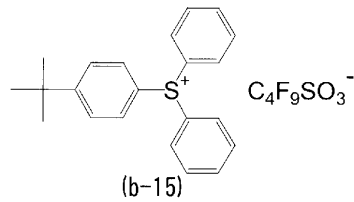
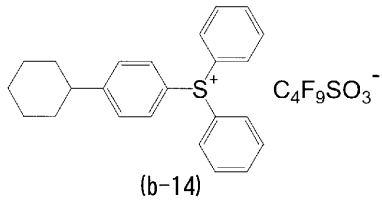
30

【 0 0 9 7 】

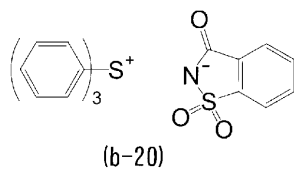
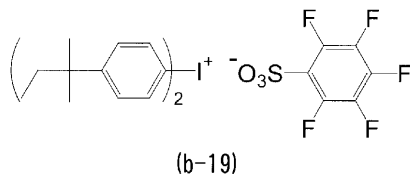
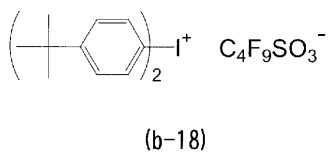
【化 1 6】



10



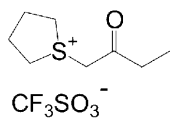
20



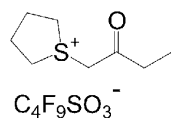
30

【 0 0 9 8 】

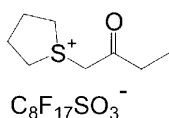
【化 1 7】



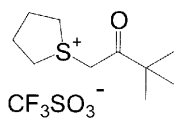
(b-21)



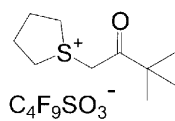
(b-22)



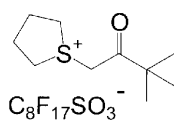
(b-23)



(b-24)

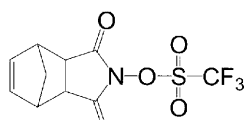


(b-25)

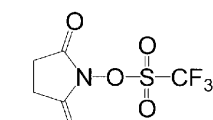


(b-26)

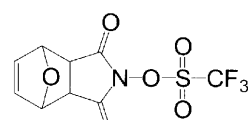
10



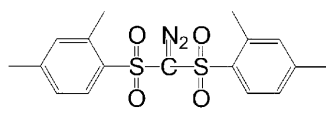
(b-27)



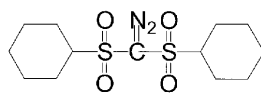
(b-28)



(b-29)

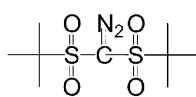


(b-30)

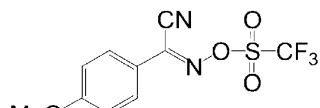


(b-31)

20



(b-32)



(b-33)

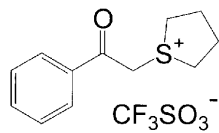


(b-34)

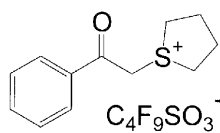
30

【 0 0 9 9 】

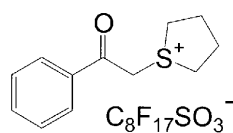
【化 1 8】



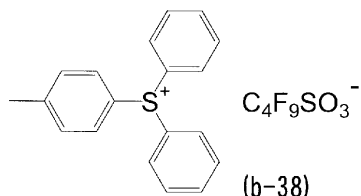
(b-35)



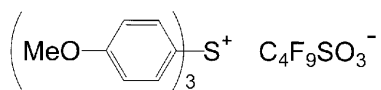
(b-36)



(b-37)

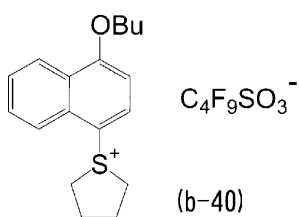


(b-38)

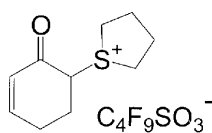


(b-39)

10

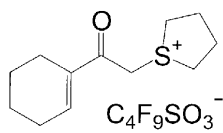


(b-40)

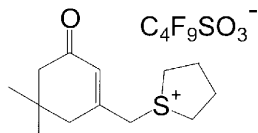


(b-41)

20



(b-42)

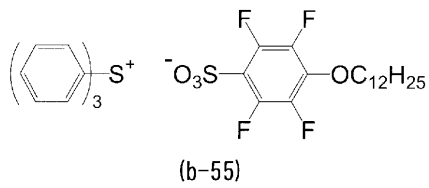
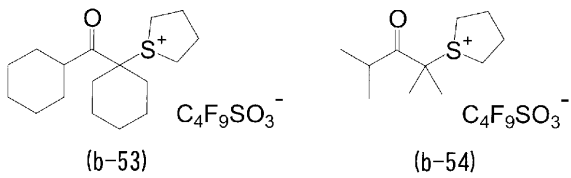
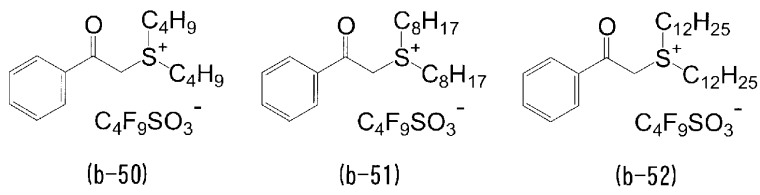
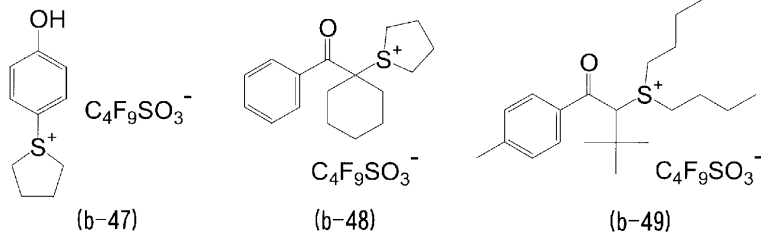
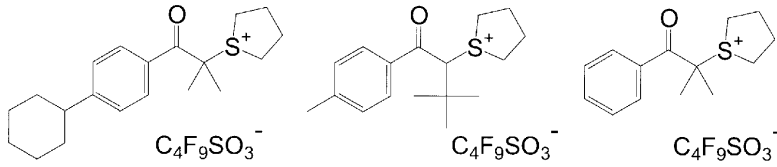


(b-43)

【 0 1 0 0 】

30

【化 1 9】



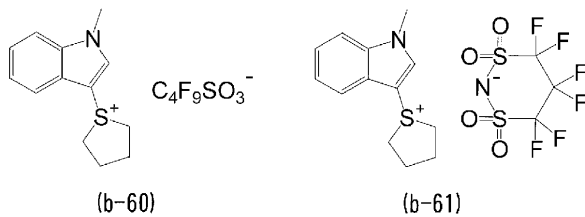
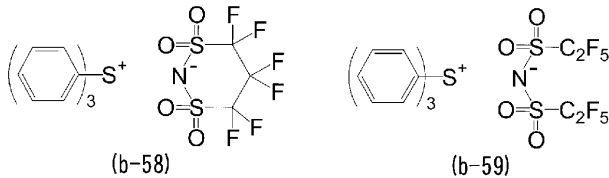
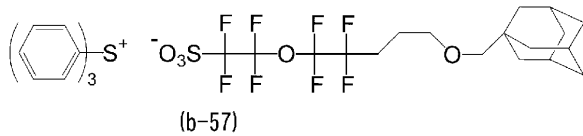
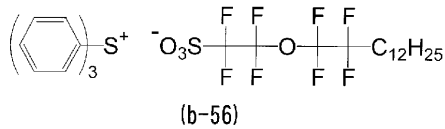
【 0 1 0 1 】

10

20

30

【化 2 0】



10

20

【 0 1 0 2】

また、特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 9 4 号公報、段落番号〔 0 0 2 9 〕乃至〔 0 0 3 0 〕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。

特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 9 4 号公報、段落番号〔 0 0 3 7 〕乃至〔 0 0 6 3 〕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好適に使用しうる。

【 0 1 0 3】

〔 重合禁止剤 〕

本発明においては、光カチオン重合開始剤による重合を効果的に進行させるために、カチオン性重合以外の重合の進行を禁止する重合禁止剤を併用することが好ましい。

適当な重合禁止剤としてはフェノール系水酸基含有化合物およびキノン類、N - オキシド化合物類、ピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル化合物類、ピロリジン 1 - オキシル フリーラジカル化合物類、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、及びカチオン染料類からなる群より選択される化合物である。好ましい重合禁止剤としてはハロイドキノン、p - メトキシフェノール、ジ - t - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、レゾルシノール、カテコール、t - ブチルカテコール、ハイドロキノン、ベンゾキノン、4, 4 - チオビス(3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンおよびその誘導体、ジ - t - ブチルニトロキシド、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシドおよびその誘導体等、ピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、4 - アセトアミド - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、4 - マレイミド - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、4 - ホスホノキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン 1 - オキシル フリーラジカル、3 - カルボキシ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジン 1 - オキシル フリーラジカル、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩

30

40

50

、N-ニトロソフェニルヒドロキシアルミニウム塩、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット及びピクトリアピュアブルーBOH等が挙げられる。重合禁止剤の添加量は、組成物の全固形分の質量に対して約0.01質量%～約5質量%が好ましい。

【0104】

[光増感剤]

本発明においては、光重合開始剤の感度を向上させる目的で、光増感剤を添加することが好ましい。好ましい光増感剤としては、以下の化合物類に属する増感色素であり、かつ350nm～450nm域に吸収波長を有するものを挙げるができる。

多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンプルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）。

10

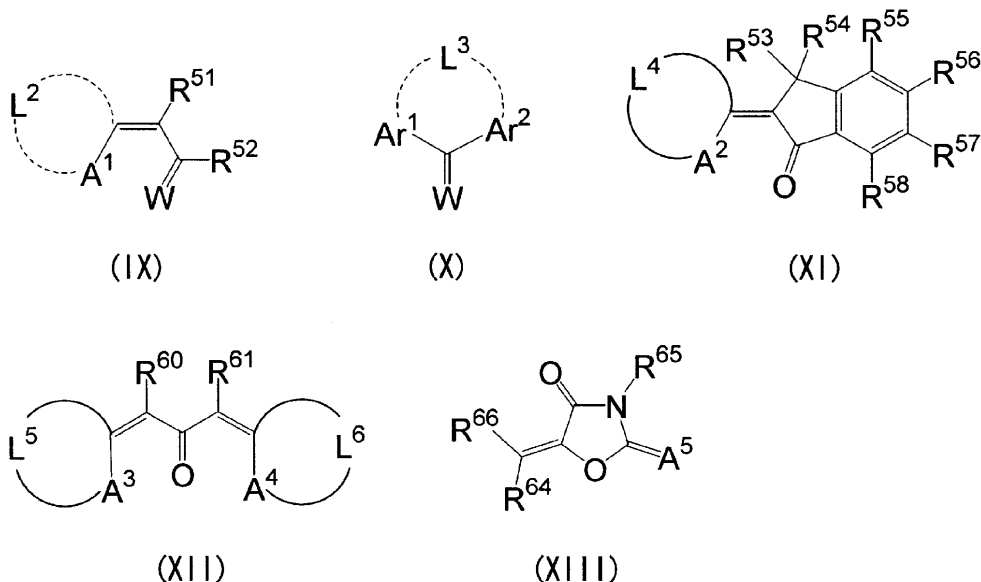
【0105】

より好ましい増感色素の例としては、下記一般式(I X)～(X I I I)で表される化合物が挙げられる。

20

【0106】

【化21】



30

【0107】

式(I X)中、A¹は硫黄原子またはNR⁵⁰を表し、R⁵⁰はアルキル基またはアリール基を表し、L²は隣接するA¹及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。Wは酸素原子または硫黄原子を表す。

40

式(X)中、Ar¹及びAr²はそれぞれ独立にアリール基を表し、-L³-による結合を介して連結している。ここでL³は-O-または-S-を表す。また、Wは一般式(I X)に示したものと同義である。

式(X I)中、A²は硫黄原子またはNR⁵⁹を表し、L⁴は隣接するA²及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷及びR⁵⁸はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、R⁵⁹はアルキル基またはアリ

50

ール基を表す。

【0108】

式(XII)中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ独立に-S-または $-NR^{62}$ -または $-NR^{63}$ -を表し、 R^{62} 、 R^{63} はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表し、 L^5 、 L^6 はそれぞれ独立に、隣接する A^3 、 A^4 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{60} 、 R^{61} はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団であるか又は互いに結合して脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

式(XIII)中、 R^{66} は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、 A^5 は酸素原子、硫黄原子または $-NR^{67}$ -を表す。 R^{64} 、 R^{65} 及び R^{67} はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団を表し、 R^{67} と R^{64} 、及び R^{65} と R^{67} はそれぞれ互いに脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合することができる。

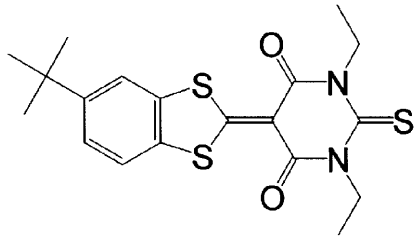
10

【0109】

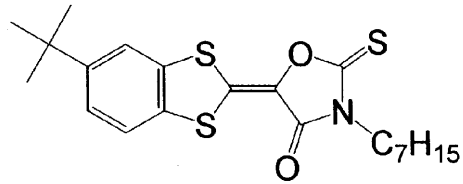
一般式(IX)~(XIII)で表される化合物の好ましい具体例としては、以下に示す例示化合物(A-1)~(A-20)などが挙げられる。

【0110】

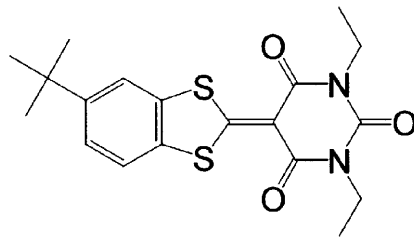
【化 2 2】



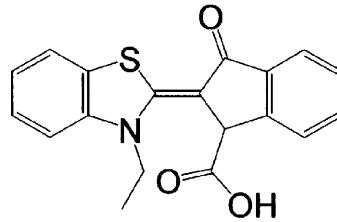
(A-1)



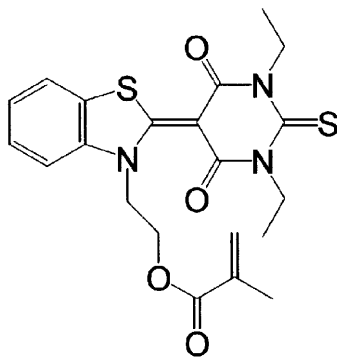
(A-2)



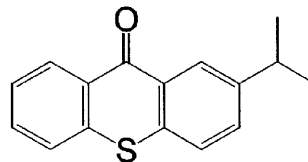
(A-3)



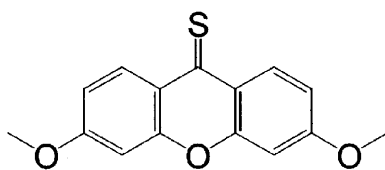
(A-4)



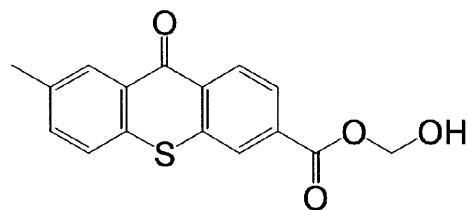
(A-5)



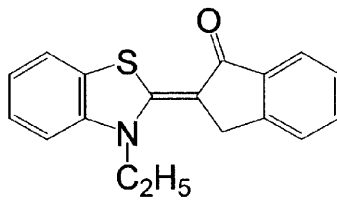
(A-6)



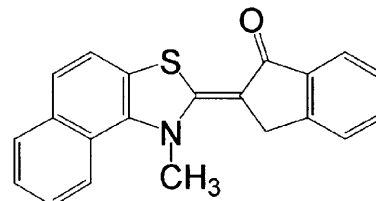
(A-7)



(A-8)



(A-9)



(A-10)

【 0 1 1 1 】

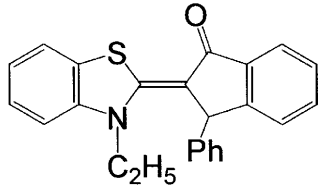
10

20

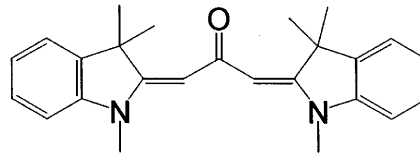
30

40

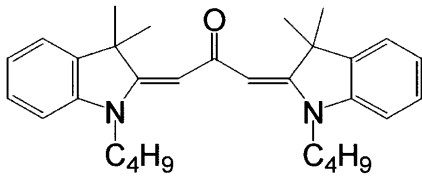
【化 2 3】



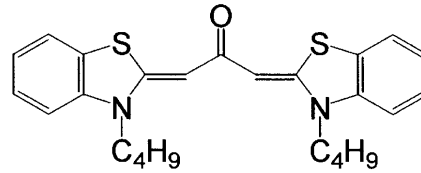
(A-11)



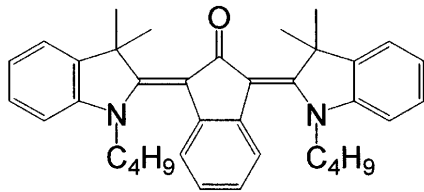
(A-12)



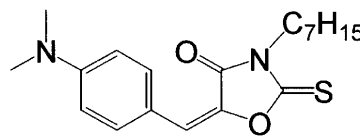
(A-13)



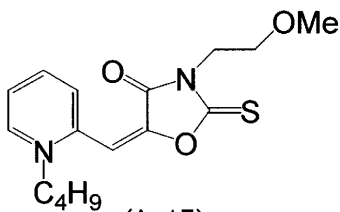
(A-14)



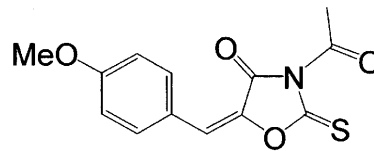
(A-15)



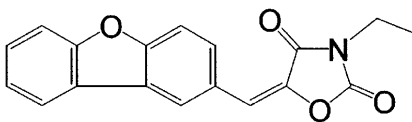
(A-16)



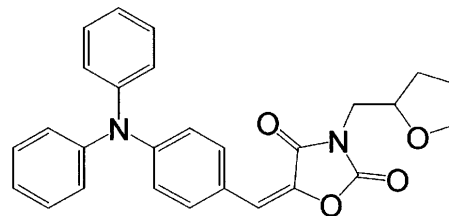
(A-17)



(A-18)



(A-19)



(A-20)

【0112】

〔着色剤〕

本発明のインク組成物には、可視画像を形成させるために着色剤を好ましく添加することができる。

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、重合性化合物に溶解し得る染料であれば、水溶性染料及び油溶性染料のいずれも使用できる。本発明において、画像または文字を形成するためには、本発明のインク組成物は、顔料又は油溶性染料を着色剤として含むものとするのが好ましい。

10

20

30

40

50

これらの着色剤はインク組成物中、0.5～20質量%添加されることが好ましく、1～15質量%がより好ましく、5～15質量%が更に好ましい。

【0113】

本発明に好ましく使用される顔料について述べる。

〔顔料〕

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、または顔料を、分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、ある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。

【0114】

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(銅アゾメチンイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

【0115】

赤ある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(プ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(フロキシニンレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントレッド81(ローダミン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。

【0116】

青ある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(ジアニシジンプルー等)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B0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。

【0117】

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。

【0118】

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。

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛($2PbCO_3Pb(OH)_2$ 、いわゆるシルバーホワイト)、酸化亜鉛(ZnO 、いわゆるジンクホワイト)、酸化チタン(TiO_2 、いわゆるチタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$ 、いわゆるチタンストロンチウムホワイト)などが利用可能である。

【0119】

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

【0120】

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、アジテータ、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מיד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、高分子共重合体、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燐酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。また、Zenecca社のSolisperseシリーズ(商品名)などの市販の高分子分散剤を用いることも好ましい。

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。これらの分散剤および分散助剤は、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。

【0121】

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カチオン重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、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、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC(Volatile Organic Compound)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、カチオン重合性化合物を用い、なかでも、最も粘度が低いカチオン重合性モノマー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。

【0122】

ここで用いる顔料の平均粒径は、微細なほど発色性に優れるため、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲である。最大粒径は $3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下となるよう、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、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

インク組成物中における顔料の粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザ回折・散乱法、動的光散乱法、透過型電子顕微鏡による計数法により測定することができる。本発明においては、透過型電子顕微鏡による計数法により得られた値を採用する。

顔料はインク組成物中、固形分換算で $1 \sim 20$ 質量%添加されることが好ましく、 $2 \sim 10$ 質量%がより好ましい。 10

【0123】

〔染料〕

次に、本発明における着色剤として好ましく使用される染料について述べる。

染料としては、従来公知の化合物（染料）から適宜選択して使用することができる。具体的には、特開2002-114930号公報の段落[0023]～[0089]に記載されている染料などが挙げられる。

【0124】

イエロー染料としては、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリー 20
ル若しくはヘテリルアゾ染料、例えば、カップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物を有するアゾメチン染料、例えば、ベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料、例えば、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料等のキノロン系染料などがあり、これ以外の染料としては、キノフタロン染料、ニトロ、ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げられる。

【0125】

マゼンタ染料としては、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、ピラゾロトリアゾール類、閉環型活性メチ 30
レン化合物類（例えば、ジメドン、バルピツール酸、4-ヒドロキシクマリン誘導体）、電子過剰ヘテロ環（例えば、ピロール、イミダゾール、チオヘン、チアゾール誘導体）、を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、例えば、カップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料、例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントレン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノロン、アントラキノロン、アントラピリドンなどのキノロン系染料、例えばジオキサジン染料などのような縮合多環系染料等を挙げることができる。

【0126】

シアン染料としては、例えば、インドアニリン染料、インドフェノール染料のようなア 40
ゾメチン染料、シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントレン染料のようなカルボニウム染料、フタロシアニン染料、アントラキノロン染料、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピロロピリミジン-オン、ピロロトリアジン-オン誘導体を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

【0127】

前記各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンは、アルカリ金属やアンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機カチオンであってもよく、更にそれらの部分構造を有するカチオンポリマーであってもよい。

【0128】

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。

【0129】

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、分岐アシルオキシ基、長鎖、分岐アルコキシカルボニル基、長鎖、分岐アシル基、長鎖、分岐アシルアミノ基長鎖、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、アリーロキシ基、アリーロキシカルボニル基、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、アリーロキシカルボニル基、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。

【0130】

前記油溶性染料としては、融点が200 以下のものが好ましく、融点が150 以下であるものがより好ましく、融点が100 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。

【0131】

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、酸化電位が少なくとも1.0V（vs SCE）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2.0V以下のものがより好ましく、1.15V（vs SCE）以上2.0V以下のものが特に好ましい。

【0132】

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]～[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良い。

【0133】

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]～[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]～[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良い。

【0134】

10

20

30

40

50

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]~[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]~[0066]、特開2002-121414号公報の段落番号[0079]~[0081]に記載の化合物が挙げられる。

【0135】

特に好ましい染料は、特開2002-121414号公報の段落番号[0133]~[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]~[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良い。

【0136】

(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。

【0137】

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、各種ポルタンメトリー(滴下水銀電極を用いるポーログラフィー、サイクリックポルタンメトリー、回転ディスク電極を用いた方法等)を用いて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(例えばヒドロキノン)を入れて電位の再現性を保証することができる。

【0138】

なお、本発明では、 0.1 mol/l の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中(染料の濃度は 0.001 mol/l)で、参照電極としてSCE(飽和カロメル電極)、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用して測定した値(v_{sSCE})を染料の酸化電位とした。

【0139】

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表し、その値が大きい(酸化電位が貴である)ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

【0140】

[その他の成分]

以下に、本発明のインク組成物に、必要に応じて含有可能な種々の添加剤について述べる。

[紫外線吸収剤]

10

20

30

40

50

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。

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No. 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。

10

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成分の0.01~10質量%程度である。

【0141】

〔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。

20

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の0.001~1質量%程度である。

【0142】

〔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に引用された特許文献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。

30

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の0.001~5質量%程度である。

【0143】

〔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、チオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩などの導電性塩類を添加することができる。

40

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の0.001~1.0質量%程度である。

【0144】

50

〔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0.1~5質量%が好ましく、より好ましくは0.1~3質量%の範囲である。

【0145】

〔高分子化合物〕

インク組成物には、膜物性を調整するため、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、スチレン系重合体、アクリル系重合体、環状エーテル重合体、ポリビニルブチラル樹脂、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、スチレン系モノマー、アクリル系のモノマー、環状エーテルの共重合が好ましい。さらに、高分子結合材の共重合組成として、「環状エーテル基含有モノマー」、「ビニルエーテル基含有モノマー」を構造単位として含む共重合体も好ましく用いられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の0.01~10.0質量%程度である。

【0146】

〔界面活性剤〕

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コ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。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の0.001~5.0質量%程度である。

【0147】

この他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マツト剤、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ヤーなどを含有させることができる。

タッキファイヤーとしては、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の脂環族アルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と炭素数6~14の芳香族アル

10

20

30

40

50

コールとのエステルからなる共重合体)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。

【0148】

[インク組成物の好ましい物性]

本発明のインク組成物は、インクジェット記録に適用する場合、吐出する際のインク温度を15～90の範囲でほぼ一定温度に保持し、そのときの粘度が1～20mPa・sとなるようにすることが好ましく、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でのインク粘度は、好ましくは2～100mPa・s、より好ましくは3～30mPa・sである。

【0149】

本発明のインク組成物の表面張力は、好ましくは20～30mN/m、更に好ましくは23～28mN/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、濡れ性の点では30mN/m以下が好ましい。

【0150】

本発明のインク組成物の含水率は、好ましくは0.01～5.0質量%、より好ましくは0.02～5.0質量%、更に好ましくは0.02～2.5質量%である。

一般に、各種の素材に含まれる水や、インク調製時の分散工程及びその他の工程で、インクが外気と触れて吸水してしまうことがある。インクの含水率が高い状態では様々な性能劣化を招いてしまうことがある。具体的には硬化性、基材への密着性劣化、形成した画像の耐久性、とりわけ、耐水性の劣化、インクの長期保存性、特にノズル内に滞留するインクの保存性が劣化してしまうなど多くの問題が発生する。したがって本発明では、インク組成物の含水率を上記した範囲内とすることが好ましい。

インク組成物の含水率を0.01～5.0質量%とする手段としては、化合物の疎水性を高くするなどして含水率をできる限り小さくすることが有効である。また、このように素材を選択するだけでなく、インクと外気とを遮断する方法もあるが、通常は、インク製造の最終段階において、加温処理、脱水処理、減圧処理など、物理的に脱水処理を行うことが好ましい。

【0151】

[インクジェット記録方法およびインクジェット記録装置]

本発明のインク組成物は、インクジェット記録用のインクとして好適に用いることができる。インクジェット記録方式には特に制限はなく、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出する電荷制御方式、 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する音響型インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、発生した圧力を利用するサーマル型インクジェット方式、等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

前記のうち、piezo素子を用いたドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)のインクジェット記録用インクとして好適である。

【0152】

<画像形成方法およびその記録物>

本発明のインク組成物は、該インク組成物を吐出するインクジェット記録によって被記録材に画像を記録する画像記録工程を含む画像形成方法や、本発明のインク組成物を用いて被記録材に画像を記録する画像記録工程と、前記画像記録工程において前記被記録材に記録された画像に活性エネルギー線(活性線)を照射して硬化させる画像硬化工程とを含む画像形成方法に用いることができる。

即ち、本発明の画像記録方法は、インクジェット記録によって画像を形成する画像記録工程のみを含む方法であってもよいし、これに画像硬化工程を組み合わせた方法であって

10

20

30

40

50

もよい。更には、画像記録工程においてインクジェット記録以外の方法で画像を記録し、これに画像硬化工程を組み合わせた方法であってもよい。

【0153】

本発明における画像硬化工程においては、画像硬化工程において活性エネルギー線を利用し、画像記録工程で被記録材に画像記録した後、記録された画像に活性エネルギー線を照射することによって、画像化に寄与する重合性化合物の重合硬化が進行し、良好に硬化され堅牢性の高い画像を形成することができる。

前記画像硬化工程においては、インク組成物の有する感応波長に対応する波長領域の活性エネルギー線を発する光源を用いて重合硬化を促進する露光処理を行なうことができる。光源、露光時間および光量は、本発明に係る重合性化合物の重合硬化の程度に応じて適宜選択すればよい。

画像硬化工程において硬化した画像の厚みは、2～30 μmであることが好ましい。ここで、「画像の厚み」とは、インク組成物により形成された画像を硬化した硬化物の厚みのことである。該画像の厚みが2～30 μmであることで、低濃度から高濃度の画像を表現することができる。

【0154】

本発明のインク組成物を用いて得られた記録物は、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。

【0155】

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およびインクジェット記録装置について、以下説明する。

【0156】

本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。上記インクを用いてプリントするシステムとして、特開2002-11860号公報に示すような態様が一例としてあげられるが、これに限定されるものではなく、他の態様であってもよい。

【0157】

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。

【0158】

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、熱的に遮断もしくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンタ立上げ時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

【0159】

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。W099/54415号では、照射方法として、光ファイバ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。照射する活性エネルギー線としては、一般的に用いられる水銀灯、メタルハライドランプ等を用いてもよいし、発光ダイオード（LED）、半導体レーザ、蛍光灯等の光源を用いてもよい。また熱陰極管、冷陰極管、電子線、X線等、インクの重合反応が進行する光源、電磁波等を用いることが出

10

20

30

40

50

来る。

本発明では、LED又は半導体レーザを光源として用いることが好ましい。LED又は半導体レーザは小型であることが特徴である。特にLEDは長寿命であり、発熱量が少なく、消費電力が小さい上、オゾンが発生しない、電源を入れると即時使用可能であるという長所を有する。また、 $365\text{ nm} \pm 20\text{ nm}$ の光源がコスト面でメリットがあり、既存の光重合開始系を使用できる。

メタルハライドランプを用いる場合、ランプは $10 \sim 1000\text{ W/cm}^2$ のものを使用し、メディア面で $1\text{ mW/cm}^2 \sim 100\text{ W/cm}^2$ の照度であることが好ましい。また露光エネルギーは、 $0.1\text{ mJ/cm}^2 \sim 100\text{ J/cm}^2$ であることが好ましい。

また、高圧放電を用いる水銀灯、メタルハライドランプ等では放電にともない、オゾンが発生するため、排気手段を有することが好ましい。排気手段は、インク吐出時に発生するインクミストの回収を兼ねるべく配置してあることが好適である。 10

ラジカル重合により硬化させる場合、酸素により重合が阻害されるため、酸素濃度の低い状態、すなわち窒素等のガス雰囲気下で露光させることにより低エネルギーで硬化させることができる。

これら、硬化させるための光等のエネルギーがインク吐出ノズルに照射されると、ノズル面表面に付着したインクミスト等が固化し、インク吐出の妨げとなる可能性があるため、ノズルへの照射を最小限にとどめるため、遮光等の措置を施すことが好ましい。具体的には、ノズルプレートへの照射を防止する隔壁を設ける、あるいは迷光を低減するべくメディアへの入射角を限定するための手段を設ける等が好適である。 20

【0160】

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 $0.01 \sim 0.5$ 秒とすることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.3$ 秒、更に好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 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ことが可能となる。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 $35 \sim 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 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出来、画質が向上する。なお、カラー画像を得るためには、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および臭気発生、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色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。 30

【0161】

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。 40

【0162】

[インク保持手段]

インクを保持する手段としては、公知のインクカートリッジに充填することが好ましく、特開平5-16377号公報に開示されるように変形可能な容器に収納し、タンクとなすことも可能である。また特開平5-16382号公報に開示されるように、サブタンクを有するとインクをヘッドへの供給が更に安定する。また特開平8-174860号公報に開示されるように、インク供給室の圧力が低下した場合に、弁の移動によりインクを供給する態様のカートリッジを用いることも可能である。これらのインク保持手段でヘッド内のメニスカスを適切にたもつための負圧付与方法としては、インク保持手段の高さすな 50

わち水頭圧による方法、またインク流路中にもうけたフィルタの毛細管力による方法、また、ポンプ等により圧力を制御する方法、また、特開昭50-74341号公報に開示されるようにインクをインク吸収体に保持し、この毛細管力により負圧を付与する方法等が適切である。

【0163】

[インク供給路]

インクをこれらインク保持手段からヘッドに供給する方法として、ヘッドユニットに直接保持手段を連結する方法でもよいし、チューブ等の流路により連結する方法でもよい。これらインク保持手段および流路は、インクに対して良好な濡れ性を持つような素材であること、もしくは表面処理が施されていることが好ましい。

10

【0164】

インクを打滴する方法としては、特開平5-104725号公報に開示されるように、連続的にインク滴を吐出させ、画像に応じて滴を偏向してメディアに着弾させるか、させないかを選択制御する方法であってもよいし、所謂オンデマンド方式と呼ばれる、画像として必要な部分にのみインク滴を吐出させる方式であってもよい。オンデマンド方式は、特開平5-16349号公報に開示されるように、圧電素子等を用いて構造体の変形によりインク圧を発生させ、吐出させる方式であってもよいし、特開平1-234255号公報に開示されるように、熱エネルギーによる気化にともなう膨張により発生する圧力で吐出する方式であってもよい。また特開2001-277466号公報に開示されるように、電界によりメディアへの吐出を制御する方式であってもよい。

20

【0165】

ノズルはたとえば特開平5-31908号公報に記載されるような態様が適用可能である。なお、このとき複数色のインクを吐出させるため、ノズルは特開2002-316420号公報に記載されるように、複数列に構成されることにより、高速にカラー画像を形成することが可能となり、さらに複数のノズル列を有するヘッドユニットを複数配置することにより更に高速化が可能である。

【0166】

さらにノズルを特開昭63-160849号公報に記載されるように画像の幅と同等以上の幅分配置し、所謂ラインヘッドとなし、これらのノズルからの打滴と同時にメディアを移動させることにより、高速に画像を形成することが可能となる。またノズルの表面は、特開平5-116327号公報に開示されるような表面処理を施すことにより、ノズル表面へのインク滴の飛沫の付着、およびインク滴の付着を防ぐことが可能となる。このような処理を施しても、なお汚れが付着する場合があります。このため、特開平6-71904号公報に開示されるように、ブレードにより清掃を行うことが好ましい。また、ノズルから各色のインクが均等に吐出されとは限らず、特定のインクは長時間吐出されない場合もありうる。このようなときに、メニスカスを安定に保つために、特開平11-157102号公報に開示されるように、画像領域外で適宜インクを吐出させ、ヘッドに新しいインクを補給することにより、インク物性を適性値に維持することが好ましい。また、このような処置を施してもなお気泡がヘッド内に侵入もしくはヘッド内で発生することがある。このような場合は、特開平11-334092号公報に記載されるように、ヘッド外より強制的にインクを吸引することにより、物性の变化したインクを廃棄するとともに、気泡もヘッド外に排出することができる。更に長時間打滴しない場合は特開平11-138830号公報に開示されるように、キャップでノズル表面を覆うことによりノズル表面を保護することができる。これらの措置を講じてもおお吐出しない場合があります。ノズルの一部が吐出しない状態で画像をプリントすると、画像にムラが発生する等の問題が発生する。このようなことを避けるため、特開平2000-343686号公報に開示されるように、吐出しないことを検出して処置をとることが有効である。

30

40

【0167】

インクを吐出するにあたっては、粘度を一定に維持するためにインク温度を所定精度で一定に保持することが好ましい。このためにはインク温度検出手段と、インク加熱手段、

50

および検出されたインク温度に応じて加熱を制御する制御手段を有することが好ましい。さらには、インク温度に応じてインクを吐出させる手段への印加工エネルギーを制御する手段を有することも好適である。ヘッドユニットを特開平6-115099号公報に記載されるように機械的に移動させ、これと同期してメディアを直交方向に間欠的に移動させることにより重畳打滴を行うと、メディアの間欠的な移動の精度不良にともなうムラを見えにくくする効果があり、高画質を実現することが可能となる。このとき、ヘッドの移動速度、メディアの移動量、ノズル数の関係を適宜設定することにより、画質と記録速度の関係を好ましい関係に設定することが可能となる。また、逆にヘッドを固定し、メディアを機械的に所定方向に往復移動するとともに、それと直交方向に間欠移動させることにより、同様の効果を得ることが可能である。

10

【0168】

[システムパラメータ]

画像を形成するうえで、メディア上でのインク着弾径は10~500 μm の間にあることが好適であり、このためには吐出時のインク滴の直径は5~250 μm であることが好ましく、このときのノズル径は15~100 μm であることが好ましい。画像を形成するためには1インチあたりの画素数が50~2400dpiであることが好ましく、そのためには、ヘッドのノズル密度は10~2400dpiであることが好ましい。ここで、ヘッドのノズル密度は低くとも、メディアの搬送方向に対して傾ける、あるいは複数のヘッドユニットを相対的にずらして配置することにより、ノズル間隔の大きいヘッドで高密度の着弾を実現することが可能である。また上記のようにヘッドもしくはメディアの往復移動により、低ノズルピッチでヘッドが移動するごとにメディアを所定量搬送させ、インク滴を異なる位置に着弾させることにより、高密度の画像記録を実現することができる。

20

メディアへのインク打滴量としては、良好な階調を表現するためには0.05~25g/ m^2 の間で任意量に制御できることが好適であり、これを実現するためにヘッドからの吐出インク滴の大きさ、およびまたは数量を制御することが好ましい。

ヘッドとメディアの間隔に関しては、広すぎるとヘッドもしくはメディアの移動に伴う空気の流でインク滴の飛翔が乱れ、着弾位置精度が低下する。逆に間隔が狭いと、メディアの凹凸、搬送機構に起因する振動等によりヘッドとメディアが接触する危険性があり、0.5~2mm程度に維持されることが好ましい。

30

【0169】

[インクセット]

インクは単色であってもよいし、シアン、マゼンタ、イエローのカラーであってもよいし、さらにブラックを加えた4色、あるいはさらに特色と呼ばれるこれら以外の特定色のインクを用いてもよい。色材は、染料であってもよいし、顔料であってもよい。これらのインクの打滴順は、明度の低い順に着弾するように打滴させてもよいし、明度の高い順に着弾させてもよいし、画像記録品質上好適な順に打滴させることが好ましい。記録すべき画像信号は、たとえば特開平6-210905号公報に記載されるように、良好な色再現を得るべく信号処理を施すことが好ましい。

【0170】

[被記録材]

本発明のインク組成物は、公知の被記録材に好適に記録等を行うことができる。

本発明のインク組成物を適用しうる被記録材としては、特に制限はなく、通常の普通紙、非コート紙、コート紙、インクジェット専用紙、電子写真共用紙などの紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料あるいは、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(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、OPS(延伸ポリスチレン)フィルム、OPP(延伸ポリプロピレン)フィルム、ONY(二軸延伸ナイロン)フィルム、PVC(ポリ塩化ビニル)フィルム、PE(ポリエチレン)フィルム、TAC(トリアセチルセルロース)フィルム等を挙げることができる。その他、被記録材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

40

50

が挙げられる。また、金属類や、ガラス類、布帛、陶磁器等も被記録材として使用可能である。被記録材に関しては、特開 2001-181549 号公報、特開 2001-279141 号の段落番号(0228)~(0246)に記載されているものも用いることができる。

【実施例】

【0171】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例ではインク組成物の一例としてインクジェット記録用のインクを作製した例を示す。

【0172】

10

<顔料分散体の作製>

まず、表 1 に示す顔料と分散剤をボールミルに入れて、直径 0.6 mm のジルコンビーズを使用して、16 時間分散して顔料分散体を得た。顔料分散体中の顔料粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) で任意の粒子 100 個について粒子長軸の長さを測定し、その個数平均を示した。測定結果を表 1 に示す。

【0173】

【表 1】

表 1

	顔料分散体-1
顔料(質量%)	
Irgalite Blue GLVO(PB-15:4): チバスペシャリティケミカルズ製	20
Chromophatal Jet Magenta DMQ(PR-122): チバスペシャリティケミカルズ製	—
重合性化合物(質量%)	
アロンオキセタンOXT-221: 東亜合成製	72
分散剤(質量%)	
Solsperse 28000: ルーブリゾール社製	8
Solsperse 32000: ルーブリゾール社製	—
平均粒径(nm)	82

20

30

【0174】

(試料 100 の作製)

以下の成分を攪拌混合し、5.0 μm のメンブランフィルターでろ過してシアンインク試料 100 を得た。

<試料 100 インク組成物成分>

40

- ・モノマー A : セロキサイド 3000 70 g
(商品名、ダイセル・ユーシービー製)
- ・モノマー B : ビス〔1-エチル(3-オキセタンイル)〕メチルエーテル 30 g
(アロンオキセタンOXT-221、商品名、東亜合成製)
- ・顔料分散体 : 表 1 の顔料分散体 - 1 10 g
- ・光重合開始剤 : (4-イソブチルフェニル)4-メチルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファートとプロピレンカーボネートとの混合物 6.0 g
(Irgacure 250、商品名、チバスペシャリティケミカルズ製)
- ・増感剤 : 9,10-ジプトキシアントラセン 3.0 g
- ・界面活性剤 : BYK 307 (商品名、BYK Chemie 社製) 0.2 g

50

【 0 1 7 5 】

(試料 1 0 1 ~ 1 1 0 の作製)

試料 1 0 0 におけるモノマー A とモノマー B の一部を表 2 に示すように変更したこと以外は試料 1 0 0 と同様にしてシアンインク試料 1 0 1 ~ 1 1 0 を作製した。

【 0 1 7 6 】

【 表 2 】

表2

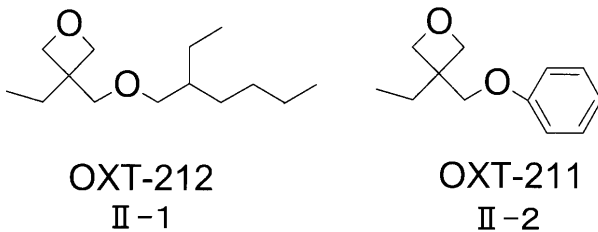
試料番号	モノマー A	モノマー B	化合物C		化合物D		備考
			種 類	添加量	種 類	添加量	
100	70%	30%	—	—	—	—	比較例
101	40%	30%	I-1	30%	—	—	本発明
102	27%	27%	I-1	27%	II-1	19%	本発明
103	22%	22%	I-1	22%	II-1	34%	本発明
104	57%	24%	—	—	II-1	19%	比較例
105	27%	27%	I-2	27%	II-1	19%	本発明
106	27%	27%	I-3	27%	II-1	19%	本発明
107	40%	30%	比較化合物 A	30%	—	—	比較例
108	27%	27%	比較化合物 A	27%	II-1	19%	比較例
109	27%	27%	I-1	27%	II-2	19%	本発明
110	22%	22%	I-1	22%	II-2	34%	本発明

10

20

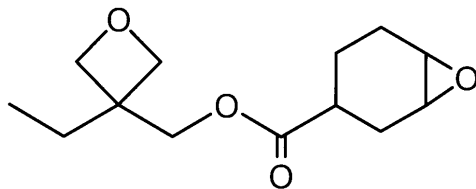
【 0 1 7 7 】

【 化 2 4 】



30

比較化合物A



40

【 0 1 7 8 】

< 評価 >

1. インク液の粘度

上記のインク液の温度 25 における粘度を RE 80 型粘度計 (商品名、東機産業 (株) 製) にて測定した。

2. 印字、露光テスト

実施例及び比較例で得られたインクをピエゾ方式のヘッドを用いて打滴を行った。ヘッドは 25 . 4 mm あたり 150 のノズル密度で、318 ノズルを有しており、これを 2 個ノズル列方向にノズル間隔の 1 / 2 ずらして固定することにより、メディア上にはノズル

50

配列方向に25.4mmあたり300滴打滴される。

【0179】

ヘッドおよびインク液の温度を25 ± 1 にして打滴を行った。

ヘッドからのインク吐出は、ヘッドに付与されるピエゾ駆動信号により制御され、一滴あたり6~42plの吐出が可能であって、本実施例ではヘッドの下1mmの位置でメディアが搬送されながらヘッドより打滴される。搬送速度は50~200mm/sの範囲で設定可能である。またピエゾ駆動周波数は最大4.6kHzまでが可能であって、これらの設定により打滴量を制御することができる。本実施例では、搬送速度90mm/s、駆動周波数1.9kHzとすることにより、24plにインク吐出量を制御し10g/m²の打滴を行い、7cm×12cmのベタ印字画像を得た。

10

【0180】

メディアは打滴された後、露光部に搬送され紫外発光ダイオード(UV-LED)により露光した。本実施例ではUV-LEDは日亜化学製NCCU033(商品名)を用いた。本LEDは1チップから波長365nmの紫外光を出力するものであって、約500mAの電流を通電することにより、チップから約100mWの光が発光される。これを7mm間隔に複数個配列し、メディア表面で0.3W/cm²のパワーが得られる。打滴後露光されるまでの時間、および露光時間はメディアの搬送速度およびヘッドとLEDの搬送方向の距離により変更可能である。本実施例では着弾後、約0.5秒後に露光した。

メディアとの距離および搬送速度の設定に応じて、メディア上の露光エネルギーを0.01~15J/cm²の間で調整することができる。本実施例では搬送速度により露光エネルギーを調整した。

20

これら露光パワー、露光エネルギーの測定にはウシオ電機製スペクトロラジオメータURS-40D(商品名)を用い、波長220nm~400nmの間を積分した値を用いた。

本実施例ではメディアとして厚み100μm、8cm×15cmのPETフィルムを使用し、印字及び露光テストは23℃、RH:60%の環境で実施した。硬化した画像の厚みはいずれも9μmであった。

【0181】

3. 硬化性評価

露光直後の印字サンプルに上質紙を重ね、圧力ローラー(50kg/cm²)を通したときの色材の上質紙への転写の程度により次のように評価した。評価結果を表3に示す。

30

○ : まったく転写せず。

△ : 一部転写する。

× : ほとんど全量転写する。

【0182】

4. 硬化膜の折り曲げ評価

各インクで最も低エネルギーで全く転写しなかった印字サンプルを23℃、相対湿度60%の条件下で1日保管した後に画面中央部分を手で180°に折り曲げて硬化膜の割れの有無を観察し、次のように評価した。評価結果を表3に示す。

○ : 変化無し

△ : 折り曲げ部分にわずかに割れが生じる。

× : 折り曲げ部分で硬化膜が剥離する。

40

【0183】

5. 含水率

インク組成物の測定はカールフィッシャー法にて測定した。結果を表3に示す。

【0184】

【表 3】
表3

インク組成物 試料番号	硬化性 (mJ/cm ²)					インク粘度 (mPa·s)	折り曲げ	含水率	備考
	10	20	30	50	100				
100	×	×	×	×	○	14	×	0.86%	比較例
101	△	○	○	○	○	8	△	0.64%	本発明
102	△	○	○	○	○	8	○	0.37%	本発明
103	△	○	○	○	○	7	○	0.31%	本発明
104	×	×	×	△	○	10	×	0.75%	比較例
105	△	○	○	○	○	8	○	0.43%	本発明
106	△	○	○	○	○	8	○	0.47%	本発明
107	×	×	×	×	○	25	×	2.48%	比較例
108	×	×	×	×	○	20	×	2.11%	比較例
109	△	○	○	○	○	8	○	0.34%	本発明
110	△	○	○	○	○	7	○	0.27%	本発明

10

【0185】

表3から明らかなように、比較例の試料100、104、107及び108はいずれもインク粘度が高く、しかも露光エネルギーが50mJ/cm²以下では十分に硬化せず、折り曲げ試験では硬化膜が剥離した。これに対し、本発明のインク組成物はインク粘度が低く、且つ発光ダイオードによる少ない露光エネルギーでも硬化し、硬化後に折り曲げても脆性破壊が生じなかった。さらに、本発明の試料101と試料102、103、105、106、109及び110との対比から、前記一般式(I)で表される化合物に加えてオキセタン化合物を含有させた場合には、より脆性破壊が生じにくくなることがわかった。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AD06 AE05 AE11 BC05 BC31 BC44 BC50 BC54 BC55 BC57
BE27 EA04 EA46 GA24