

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/020153 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 中澤 千代茂 (NAKAZAWA, Chiyoshige) [JP/JP];
〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064126

(22) 国際出願日: 2008年8月6日 (06.08.2008)

(74) 代理人: 布施 行夫, 外(FUSE, Yukio et al.); 〒1670051
東京都杉並区荻窪5丁目2番13号 荻窪TMビル
2階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-208561 2007年8月9日 (09.08.2007) JP
特願2007-208640 2007年8月9日 (09.08.2007) JP
特願2007-240669 2007年9月18日 (18.09.2007) JP
特願2008-197978 2008年7月31日 (31.07.2008) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小柳 崇 (OY-ANAGI, Takashi) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 中野 景多郎 (NAKANO, Keitaro) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 板野 雅明 (ITANO, Masaaki) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PHOTOCURABLE INK COMPOSITION, INKJET RECORDING METHOD, RECORDED MATTER, INK SET, INK CARTRIDGE, AND INKJET RECORDING APPARATUS

(54) 発明の名称: 光硬化型インク組成物、インクジェット記録方法、記録物、インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置

(57) Abstract: Disclosed is a photocurable ink composition containing a polymerizable compound, a radical photopolymerization initiator, a hindered amine compound and a metal pigment. The polymerizable compound has a functional group containing an active hydrogen.

(57) 要約: 本発明にかかる光硬化型インク組成物は、重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、ヒンダードアミン化合物と、金属顔料と、を含有し、前記重合性化合物は、活性水素を含む官能基を有する。



WO 2009/020153 A1

明 細 書

光硬化型インク組成物、インクジェット記録方法、記録物、インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化型インク組成物、インクジェット記録方法、記録物、インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から、光などの活性エネルギー線照射によって硬化するインク組成物の開発が種々行われている。このようなインク組成物は、保存安定性および硬化性を同時に求められる。すなわち、保管中に活性エネルギー線を受けない状態では重合が進行せず、かつ、硬化の際には活性エネルギー線の照射によって速やかに、かつ十分に重合し硬化する性能が求められる。インク組成物には、このような性能の両立が求められているが、未だ技術的に不十分な状況である。

[0003] たとえば、特開2006-241194号公報には、重合性化合物、顔料、含窒素複素環を有する重合体、および重合開始剤を含有することを特徴とするインク組成物が提案されている。同公報では、熱重合禁止剤として、ハイドロキノン系やHALS(ヒンダードアミン化合物)系の基を導入した重合体等を配合している。同公報のインク組成物は、保存安定性に優れ、活性エネルギー線の照射による硬化性が良好との記載がある。その理由として、同公報には、インク組成物中に暗反応で発生するラジカルを、含窒素複素環を有する重合体が捕獲して、保存中の粘度上昇(重合)等を抑えることができるとの記載がある。

[0004] このように保存安定性を付与すべく暗反応によるラジカルの発生を抑えるために、熱重合禁止剤が添加されることがある。しかしながら、ハイドロキノン系の熱重合禁止剤は、ラジカルを不活性化する過程で消費されてしまうので効果が持続しない。また、ヒンダードアミン系の熱重合禁止剤でも酸化還元サイクルを回さないと、ハイドロキノン系と同様に消費されてしまい効果が持続しないといわれている。したがって、活性エネルギー線硬化型インク組成物には熱重合禁止剤が大量に配合されることとなる

。これにより、光硬化反応の際にもラジカルを不活性化する効果が大きくなってしまい、インク組成物の硬化性が損なわれることがあった。

[0005] また、ラジカル重合系の光硬化型インク組成物では、一般に、空気中の酸素によっても重合が阻害される。これを抑える一般的な方法として、アミン化合物を添加することが考えられるが、その場合アミン化合物が変質し、硬化膜が黄色く変色する問題があった。

[0006] また、保存安定性と硬化性の両立を試みている例としては、たとえば、特開2003-342499号公報に、ポリエン化合物およびポリチオール化合物を含有することを特徴とする活性光線硬化型インク組成物の提案がある。しかし、該公報に記載の光硬化型のインク組成物は、重合反応がエネーチオール反応のみからなるため、重合速度が遅く実用的ではなかった。更に、これら反応は暗反応を起こしゲル化する傾向が高く、保存安定性にも劣る。

[0007] 一方、印刷面に金属光沢面が形成された印刷物の需要が高まっている。金属光沢面を有する印刷物は、従来は、たとえば、平坦性の高い印刷面を有する記録媒体を準備して、これに金属箔を用いて印刷する箔押し印刷法、印刷面が平滑なプラスチックフィルムに対して金属を真空蒸着する方法、および、記録媒体に金属顔料インキを塗布し、さらにプレス加工を行う方法などによって印刷されてきた。

[0008] 上述の光硬化型インクの顔料として、金属顔料を用いれば、特性の優れた金属光沢面を容易に形成できる可能性がある。ところが、従来の光硬化型インクに金属顔料を配合しても、特に塗膜の硬化性が不十分となり、優れた金属光沢面は得られなかった。たとえば、光硬化型インクの顔料として金属顔料を用いると、インク塗膜に光を照射しても該金属顔料によって光が吸収・反射され、光量が不足し塗膜の硬化が不十分となることがあった。また、塗膜の硬化性を確保するために、強力な光を照射すると、金属顔料に吸収された光によって熱が発生し記録媒体等がダメージを受けてしまうことがあった。さらにこの強い光には、反射によって光が周囲に散乱されるなど安全面で問題を生じる可能性があった。

発明の開示

[0009] 本発明の目的の1つは、保存安定性が良好で、硬化感度、重合速度、および硬化

性に優れた光硬化型インク組成物を提供することである。

[0010] 本発明の目的の1つは、硬化性インクでありながら、メタリック調を有する画像や、下地を隠蔽する画像を形成することができ、保存安定性の良好な光硬化型インク組成物を提供することである。

[0011] 本発明にかかる光硬化型インク組成物は、

重合性化合物と、

光ラジカル重合開始剤と、

ヒンダードアミン化合物と、

金属顔料と、

を含有し、

前記重合性化合物は、活性水素を含む官能基を有する。

[0012] このような光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、硬化感度、重合速度、および硬化性に優れている。

[0013] また、このような光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、硬化性の良いメタリック調を有する画像や下地の隠蔽性の良好な隠蔽画像を形成することができる。

[0014] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、

前記活性水素を含む官能基は、アミノ基、イミノ基、およびアルコール性水酸基から選ばれる少なくとも1種であることができる。

[0015] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、

前記重合性化合物は、さらに不飽和二重結合を有することができる。

[0016] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、

前記不飽和二重結合は、ビニル基およびアリル基の少なくとも1種であることができる。

[0017] 本発明にかかる光硬化型インク組成物は、

重合性化合物と、

光ラジカル重合開始剤と、

連鎖移動剤と、

ヒンダードアミン化合物と、

金属顔料と、

を含有し、

前記連鎖移動剤は、活性水素を含む官能基を有する。

[0018] このような光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、硬化感度、重合速度、および硬化性が良好である。

[0019] また、このような光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、硬化性の良いメタリック調を有する画像や下地隠蔽画像を形成することができる。

[0020] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記連鎖移動剤は、チオール化合物であることができる。

[0021] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記重合性化合物として、さらに、活性水素を含む官能基を有する化合物を含有することができる。

[0022] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記活性水素を含む官能基を有する化合物は、ビニル基またはアリル基を有することができる。

[0023] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記重合性化合物として、さらに、アクリル基またはメタアクリル基を有する化合物を含有することができる。

[0024] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記ヒンダードアミン化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン構造を有することができる。

[0025] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記金属顔料は、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることができる。

[0026] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記金属顔料は、金属蒸着膜を粉砕して作成されたものであることができる。

[0027] 本発明にかかる光硬化型インク組成物において、
前記金属顔料は、平板状粒子であって、
該平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZとした場合、

該平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径において、50%平均粒子径R50は、0.5～3 μ mであることができる。

- [0028] 本発明に係る光硬化型インク組成物において、
前記金属顔料は、光の透過率が0.4%以上であることができる。
- [0029] 本発明にかかるインクジェット記録方法は、
インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、
上述の光硬化型インク組成物を用いて、メタリック調を有する画像を形成する。
- [0030] 本発明にかかる記録物は、
上述のインクジェット記録方法によって情報が記録されたものである。
- [0031] 本発明にかかるインクセットは、
上述の光硬化型インク組成物を備えている。
- [0032] 本発明にかかるインクカートリッジは、
上述のインクセットを備えている。
- [0033] 本発明にかかるインクジェット記録装置は、
上述の光硬化型インク組成物、インクセットまたはインクカートリッジを備えている。
- [0034] 本発明にかかるヒンダードアミン化合物と活性水素を有する重合性化合物とを含有した光硬化型インク組成物は、ヒンダードアミン化合物に関して酸化還元サイクルを形成させやすいため保存安定性に優れ、かつ、活性水素を有する重合性化合物の働きによって硬化性に優れている。
- [0035] 本発明にかかるヒンダードアミン化合物と活性水素を有する連鎖移動剤とを併用した光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、組成物中で酸化還元サイクルと連鎖移動反応との両者が進行しうるため、酸素阻害の影響を受けにくく硬化性に優れている。
- [0036] これらの理由は、具体的には図1ないし図3に示すような反応スキームによって説明できる。まず、図1を用いて、酸素阻害の抑制について説明する。まず、光等の刺激により、活性水素を有するチオール(1)と開始剤由来ラジカル類(2)とでチイルラジカル(3)が発生する。発生したチイルラジカル(3)は、不飽和二重結合化合物(4)と反

応してカーボンラジカル(5)になる。これが酸素(6)と反応する(酸素阻害を受ける)とパーオキシラジカル(7)となり、ここでラジカル重合反応は停止し、これ以上反応しなくなる。しかしながら、活性水素を有するチオール(1)が存在すれば、連鎖移動反応が生じ、パーオキシラジカル(7)と反応してチイルラジカル(3)を発生する。これにより再び不飽和二重結合化合物(4)とのラジカル反応を進行させることができる。このように、活性水素を有するチオール(1)が系内に存在すれば、連鎖移動反応が生じ、重合時の酸素阻害が抑制され、重合を停止させることなく進行させることができる。

[0037] 次に、図2を用いてヒンダードアミン化合物および活性水素を有する化合物がラジカル重合反応系内に存在する場合の反応を説明する。酸素阻害によってパーオキシラジカル(10)となって反応停止した場合において、ヒンダードアミン(9)が存在すると、両者が反応してニトロラジカル(11)が生成する。この反応は、ヒンダードアミン化合物のラジカル捕獲作用が、パーオキシラジカルに対して働く結果である。これと活性水素を有する化合物類(13)とが反応して、活性水素化合物由来ラジカル類(14)が発生し、このラジカルによって再び重合反応が進行する。そして、オキシム(12)は再びパーオキシラジカル(10)と反応してニトロラジカル(11)に戻る。このように、活性水素を有する重合性化合物およびヒンダードアミン化合物が系内に存在すれば、重合時の酸素阻害が抑制され、重合を停止させることなく進行させることができる。

[0038] また、図3を用いてヒンダードアミン化合物および連鎖移動剤がラジカル重合反応系内に存在する場合の反応を説明する。この場合は、酸素阻害によってパーオキシラジカル(10)となって反応停止したとき、ヒンダードアミン(9)が反応してニトロラジカル(11)が生成する。ニトロラジカル(11)は、活性水素を有するチオール(1)と反応してオキシム(12)となり、さらにパーオキシラジカル(10)と反応して再びニトロラジカル(11)に戻る。このとき同時にチイルラジカル(3)が発生するので、ラジカル反応が進行する。このように、活性水素を有する連鎖移動剤およびヒンダードアミン化合物が系内に存在すれば、重合時の酸素阻害が抑制され、重合を停止させることなく進行させることができる。

[0039] 上述のように、本発明の構成によれば、ヒンダードアミン化合物本来のラジカル重合禁止能を発揮しつつ、酸素阻害による反応の停止を抑制してラジカル重合反応を進

行させることができる。したがって、本発明にかかる光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、硬化感度、重合速度、および硬化性に優れる。このため、金属顔料を含むインクであっても硬化性が良好である。また、本発明にかかる光硬化型インク組成物は、保存安定性が良好で、硬化性の良いメタリック調を有する画像や下地の隠蔽性の良好な隠蔽画像を形成することができる。

[0040] 本発明によれば、保存安定性および硬化性に優れた光硬化型インク組成物を用いた、優れた画像形成ができるインクジェット記録方法、記録物、インクセット、インカートリッジ、およびインクジェット記録装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]図1は、連鎖移動反応を概略的に示す図である。

[図2]図2は、ヒンダードアミン化合物の酸化還元サイクルを概略的に示す図である。

[図3]図3は、系内に活性水素化合物が多く存在するときのヒンダードアミン化合物の酸化還元サイクルを概略的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0042] 以下、本発明の好適な実施形態について、詳細に説明する。

[0043] 1. 第1実施形態

1. 1. 光硬化型インク組成物

本実施形態の光硬化型インク組成物は、重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、ヒンダードアミン化合物と、金属顔料と、を含有する。

[0044] 本実施形態の光硬化型インク組成物は、かかる構成からなるため、保存安定性が良好で酸素阻害の影響を受けず、硬化感度および重合速度が向上したものである。また、本発明にかかる光硬化型インク組成物は、かかる構成からなるため、保存安定性が良好で、硬化性の良いメタリック調を有する画像や隠蔽画像を形成することができる。

[0045] 1. 1. 1. 重合性化合物

本実施形態の光硬化型インク組成物は、重合性化合物を含有する。そして、重合性化合物は、活性水素を含む官能基を有している。

[0046] 重合性化合物には、ラジカル重合性を有するもの、カチオン重合性を有するもの、

および両者を有するものがあるが、本実施形態の光硬化型インク組成物には、いずれでも好適に用いることができる。

[0047] 本実施形態において、重合性化合物は、活性水素を含む官能基を有し、ヒンダードアミン化合物と協働して、酸化・還元反応を円滑に進行させる機能を有する。

[0048] ここでいう活性水素とは、アミノ基、イミノ基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコール性水酸基等から生成する比較的反応性の高い水素原子を指す。

[0049] 重合性化合物における活性水素を含む官能基としては、特に、インク粘度を低減するという点で、アミノ基、イミノ基、またはアルコール性水酸基から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0050] このような、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物の具体例としては、N-ビニルフォルムアミド、ウレタン系オリゴマー、エチレングリコールモノアリアルエーテル、ジエチレングリコールモノアリアルエーテル、トリメチロールプロパンジアリアルエーテル、トリメチロールプロパンモノアリアルエーテル、グリセリンモノアリアルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリアルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、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アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等が挙げられる。

[0051] ウレタン系オリゴマーとしては、たとえば、市販品であるU-4HA、U-15HA(新中村化学工業株式会社製)等が挙げられる。

[0052] 重合性化合物は、活性水素を含む官能基を有するとともに、さらに不飽和二重結合を有することができる。重合性化合物が有する不飽和二重結合としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表記されるビニル基の不飽和二重結合、および $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}$ で表記されるアクリル基、メタアクリル基の不飽和二重結合、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{R}$ で表記されるアクリロイル基、メタアクリロイル基の不飽和二重結合、および $\text{R}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で表記されるアリル基の不飽和二重結合、 $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で表記されるアリルエーテル基の不飽和二重結合などが挙げられる。

[0053] 活性水素を含む官能基を有するとともに不飽和二重結合を有する重合性化合物としては、たとえば、エチレングリコールモノアリアルエーテル、アリルグリコール(たとえば

、日本乳化剤株式会社から入手可能)、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル(以上、たとえば、ダイソー株式会社から入手可能)や、ユニオックス、ユニループ、ポリセリン、ユニセーフの商品名であるアリル基を有するポリオキシアルキレン化合物(日油株式会社から入手可能)、活性水素を含む官能基を有するとともに(メタ)アクリロイル基を有する樹枝状ポリマー、ウレタン系オリゴマー等が挙げられる。

- [0054] 本実施形態の光硬化型インク組成物において、アクリル基またはメタクリル基を有する化合物、およびビニル基またはアリル基を有する化合物は、両者を併用することができ、このようにすれば、高い重合速度を得る観点から特に好ましい。
- [0055] 本実施形態の光硬化型インク組成物において、活性水素を含む官能基を有するとともに不飽和二重結合を有する重合性化合物を使用する場合には、硬化性の点から、活性水素を含む官能基を有するとともに(メタ)アクリロイル基を有する樹枝状ポリマー、およびウレタン系オリゴマーの少なくとも1種であることがより好ましい。
- [0056] 以上例示した活性水素を含む官能基を有する重合性化合物は、複数種が光硬化型インク組成物に含有されてもよい。
- [0057] なお、本実施形態の光硬化型インク組成物においては、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物とともに、活性水素を含まない他の重合性化合物を用いることもできる。活性水素を含まない重合性化合物としては、たとえば、トリプロピレングリコールジアクリレート、(メタ)アクリロイル基を有する樹枝状ポリマー[ビスコート#1000(大阪有機化学工業株式会社製)等]が挙げられる。
- [0058] 活性水素を含まない重合性化合物のうち単官能モノマーとしては、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メトキシジエチレングリコールモノアクリレート、アクリロイルモルホリン、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、オキセタンメタアクリレート等を挙げるができる。
- [0059] 活性水素を含まない重合性化合物のうち、二官能モノマーとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレ

ート、ポリエチレングリコール #400ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート等を挙げることができる。

[0060] 活性水素を含まない重合性化合物のうち、多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリメチロールプロパンEO付加物トリアクリレート、トリメチロールプロパンPO付加物トリアクリレート、グリセリンEO付加物トリアクリレート、グリセリンPO付加物トリアクリレート、ジペンタエリストールヘキサアクリレート、ジペンタエリストールポリアクリレート、アクリロイル基を有する樹枝状ポリマー等が挙げられる。

[0061] 活性水素を含まない他の重合性化合物としては、さらに汎用的なラジカル重合性を有する化合物を挙げることができる。ラジカル重合性を有する化合物としては、環状オレフィン、鎖状オレフィン、共役ジエン、ビニル化合物、アリル化合物などが挙げられる。これらのうち、保存安定性、インク粘度低減の点で、ビニル化合物またはアリル化合物が好ましく、更にはアリルエーテル化合物であることが好ましい。

[0062] 環状オレフィンとしては、たとえば、シクロヘキセン、シクロオクテン等が挙げられる。なお、環状オレフィンとは、環が炭素または炭素多重結合からなる環状化合物をいう。

[0063] 鎖状オレフィンとしては、たとえば、アルケン類が挙げられる。

[0064] 共役ジエンとしては、たとえば、1, 2-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン等が挙げられる。

[0065] ビニル化合物としては、たとえば、N-ビニル化合物、ビニルエーテル等が挙げられ、たとえば、N-ビニルカプロラクタム、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ルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキ

シエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、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、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類、トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペ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、ジペンタエリスリールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペ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。

[0066] アリル化合物としては、たとえば、エチレングリコールモノアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル等が挙げられる。

[0067] 樹枝状ポリマーには、活性水素を含む官能基を有するものと、活性水素を含む官能基を有さないものがある。本実施形態では、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物として、活性水素を含む官能基を有する樹枝状ポリマーを用いることができる。また、本実施形態では、活性水素を含む官能基を有さない樹枝状ポリマーを、上述したような活性水素を含む官能基を有さない重合性化合物として任意的に含有することができる。

[0068] 樹枝状ポリマーは、以下に示すように大きく6つの構造体に分類される（「デンドリティック高分子ー多分岐構造が広げる高機能化の世界ー」青井啓吾／柿本雅明監修、株式会社エヌ・ティー・エス参照）。

- [0069] I デンドリマー
II リニアデンドリティックポリマー
III デンドリグラフトポリマー
IV ハイパーブランチポリマー
V スターハイパーブランチポリマー
VI ハイパーグラフトポリマー

この中でもI～IIIは分岐度（DB:degree of branching）が1であり、欠陥の無い構造を有しているのに対し、IV～VIは欠陥を含んでも良いランダムな分岐構造を有している。特にデンドリマーは、一般的に用いられている直線状の高分子に比べて、反応性の官能基をその最外面に高密度かつ集中的に配置する事が可能であり、機能性高分子材料として期待が高い。また、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーもデンドリマーほどではないにせよ、その最外面に反応性の官能基を数多く導入する事が可能であり、硬化性に優れている。

[0070] これら樹枝状ポリマーは、従来の直線状高分子や分岐型高分子とは異なり、3次元的に枝分かれ構造を繰り返し、高度に分岐している。その為、同一分子量の直線状高分子と比較して粘度を低く抑える事が可能である。

[0071] 本実施形態で使用可能なデンドリマーの合成法には、中心から外に向かって合成するDivergent法と外から中心に向かって行うConvergent法を挙げることができる。

- [0072] 本実施形態においてデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーを使用する場合は、室温で固体であって、数平均分子量が1000から100000の範囲のものが望ましく、特に2000～50000の範囲のものが好ましく使用される。室温で固体でない場合は、形成される画像の維持性が悪くなる。また、分子量が上記の範囲より低い場合には定着画像がもろくなり、また、分子量が上記の範囲より高い場合には、添加量を下げてもインクの粘度が高くなりすぎて飛翔特性の点で実用的ではなくなる。
- [0073] また、本実施形態においてデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーを使用する場合は、最外面にラジカル重合可能な官能基を有するデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーであることが好ましい。最外面にラジカル重合可能な構造とすることにより、重合反応を速やかに進行させることができる。
- [0074] デンドリマー構造を有するポリマーの例としては、アミドアミン系デンドリマー（米国特許第4, 507, 466号、同4, 558, 120号、同4, 568, 737号、同4, 587, 329号、同4, 631, 337号、同4, 694, 064号明細書）、フェニルエーテル系デンドリマー（米国特許第5, 041, 516号明細書、Journal of the American Chemical Society 112巻（1990年、7638～7647頁））等が挙げられる。アミドアミン系デンドリマーについては、末端アミノ基とカルボン酸メチルエステル基を持つデンドリマーが、Aldrich社より「Starburst™ (PAMAM)」として市販されている。また、そのアミドアミン系デンドリマーの末端アミノ基を、種々のアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体と反応させ、対応する末端をもったアミドアミン系デンドリマーを合成して、それらを使用することもできる。
- [0075] アミドアミン系デンドリマーの末端アミノ基と反応させるアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体としては、メチル、エチル、n-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、パルミチル、ステアシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アミド、イソプロピルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸アルキルアミド類が挙げられるが、これに限られるものではない。
- [0076] また、フェニルエーテル系デンドリマーについては、たとえば、上記Journal of th

e American Chemical Society 112巻(1990年、7638～7647頁)には種々のものが記載され、たとえば、3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールを用い、3, 5-ジフェノキシベンジルブロミドと反応させて第2世代のベンジルアルコールを合成し、そのOH基を CBr_4 およびトリフェニルホスフィンを用いてBrに変換した後、同様に3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールと反応させて次世代のベンジルアルコールを合成し、以下、上記反応を繰り返して所望のデンドリマーを合成することが記載されている。フェニルエーテル系デンドリマーについても、末端ベンジルエーテル結合の代わりに、末端を種々の化学構造をもつもので置換することができる。たとえば、上記Journal of the American Chemical Society 112巻に記載のデンドリマーの合成に際して、上記ベンジルブロミドの代わりに種々のアルキルハライドを用いれば、相当するアルキル基を有する末端構造を有するフェニルエーテル系デンドリマーが得られる。その他ポリアミン系デンドリマー(Macromol. Symp. 77、21(1994))およびその末端基を変性した誘導体を使用することができる。

[0077] ハイパーブランチポリマーとしては、たとえば、ハイパーブランチポリエチレングリコール等が使用できる。ハイパーブランチポリマーは、1分子内に分岐部分に相当する2つ以上の一種の反応点とつなぎ部分に相当する別種のただ1つの反応点とをもち合わせたモノマーを用い、標的ポリマーを1段階で合成することにより得られるものである(Macromolecules、29巻(1996)、3831-3838頁)。たとえば、ハイパーブランチポリマー用モノマーの一例として、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸誘導体が挙げられる。ハイパーブランチポリマーの製造例をあげると、1-ブロモ-8-(*t*-ブチルジフェニルシロキシ)-3, 6-ジオキサオクタンと3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルとから得られた3, 5-ビス[[8'-(*t*-ブチルジフェニルシロキシ)-3', 6'-ジオキサオクチル]オキシ]安息香酸メチルの加水分解物である3, 5-ビス[(8'-ヒドロキシ-3', 6'-ジオキサオクチル)オキシ]安息香酸メチルをジブチル錫ジアセテートと窒素雰囲気下で加熱して、ハイパーブランチポリマーであるポリ[ビス(トリエチレングリコール)ベンゾエート]を合成することができる。

[0078] また、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸を用いた場合、ハイパーブランチポリマー末端基は水酸基となるため、この水酸基に対して、適当なアルキルハライドを用いることによ

り、種々の末端基を有するハイパーブランチポリマーを合成することができる。

[0079] デンドリマー構造を有する単分散ポリマーまたはハイパーブランチポリマー等は、主鎖の化学構造とその末端基の化学構造によりその特性が支配されるが、特に末端基や化学構造中の置換基の相違によりその特性が大きく異なるものとなる。特に末端に重合性基を有するものは、その反応性ゆえに、光反応後のゲル化効果が大きく有用である。重合性基を有するデンドリマーは、末端にアミノ基、置換アミノ基、ヒドロキシル基等の塩基性原子団を有するものの末端に、重合性基を有する化合物で化学修飾して得られる。

[0080] 重合性基を有するデンドリマーは、たとえば、アミノ系デンドリマーに活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物をマイケル付加させてなる多官能化合物に、たとえば、イソシアネート基含有ビニル化合物を付加させて合成される。また、アミノ系デンドリマーにたとえば、(メタ)アクリル酸クロライド等を反応させることで末端に重合性基を有するデンドリマーが得られる。このような重合性基を与えるビニル化合物としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられ、その例としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびそれらの塩等、後述する種々のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。

[0081] さらに重合性基としては、カチオン重合性基を有する末端基も挙げられる、エポキシ基、オキシタニル基等のカチオン重合により高分子化の起こる重合性基を有する、たとえば、オキシラン、オキシタン類等の環状エーテル化合物類、また、脂環式ポリエポキシド類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類等の化合物を前記アミノ系デンドリマーと反応させることで導入することができる。たとえば、クロロメチルオキシランをアミノ系デンドリマーと反応させ、末端にエポキシタイプのカチオン重合性基を導入できる。そのほか、末端基としては、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、ビニルエーテル類およびN-ビニル化合物類等から選ばれるカチオン重合基がある。

[0082] 本実施形態において、上記のデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーは、いずれも好適に用いることができ、

1種のみを単独で用いてもよいし、他の種類のデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーと併用してもよい。

[0083] 市販されている(メタ)アクリロイル基を有する樹枝状ポリマーとしては、たとえば、ビスコート#1000(大阪有機化学工業株式会社製)が挙げられる。この「ビスコート#1000」、は、ジペンタエリスリトールをコアとして官能基を分岐させていったハイパーブランチポリマーであり、活性水素を含む官能基を有さず最外面にアクリロイル基を有しており、好適に使用可能である。

[0084] 本実施形態の光硬化型インク組成物に対する、重合性化合物の含有量は、好ましくは10～90質量%、更に好ましくは25～75質量%である。

[0085] 1. 1. 2. 光ラジカル重合開始剤

本実施形態の光硬化型インク組成物は、光ラジカル重合開始剤を含有する。光ラジカル重合開始剤は、照射される活性光線、たとえば、400～200nmの紫外線、遠紫外線、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームなどに感度を有するものを適宜選択して使用することができる。

[0086] 具体的な光ラジカル重合開始剤は当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、たとえば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Revue, 93, 435(1993). や、R. S. Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A : Chemistry, 73. 81(1993). や、J. P. Faussier“Photoinitiated Polymerization— Theory and Applications”:Rapra Review vol. 9, Report, Rapra Technology(1998). や、M. Tsunooka et al. , Prog. Polym. Sci. , 21, 1(1996). に多く、記載されている。また、有機エレクトロニクス材料研究会編「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187～192ページに化学増幅型フォトリジストや光カチオン重合に利用される化合物が多く、記載されている。さらには、F. D. Saeva, Topics in Current Chemistry, 156, 59(1990). 、G. G. Maslak, Topics in Current Chemistry, 168, 1(1993). 、H. B. Shuster et al , JACS, 112, 6329(1990). 、I. D. F. Eaton et al, JACS, 102, 3298(1980). 等に記載されているような、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、酸化

的もしくは還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られている。

[0087] 本実施形態において、好ましい光ラジカル重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(e)ケトオキシムエステル化合物、(f)ボレート化合物、(g)アジニウム化合物、(h)メタロセン化合物、(i)活性エステル化合物、(j)炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。

[0088] (a)芳香族ケトン類の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. FOUASSIER J. F. RABEK (1993)、p77～117記載のベンゾフェノン骨格あるいはチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。

[0089] より好ましい(a)芳香族ケトン類の例としては、特公昭47-6416記載の α -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326記載の α -置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664記載ベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の α -アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(メチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。

[0090] また、Vicure 10、30 (Stauffer Chemical社製)、Irgacure 127、184、500、651、2959、907、369、379、754、1700、1800、1850、1870、819、OXE01、OXE02、Darocur 1173、TPO、ITX (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、Quantacure CTX (Aceto Chemical社製)、Kayacure DETX-S (日本化薬社製)、ESACURE KIP150 (Lamberti社製)の商品名で入手可能な光ラジカル重合開始剤も使用することができる。

[0091] 上記例示した光ラジカル重合開始剤は、複数種を併用することができる。

[0092] 光硬化型インク組成物に対する光ラジカル重合開始剤の含有量は、光硬化型インク組成物中、1～20質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

[0093] 1. 1. 3. ヒンダードアミン化合物

本実施形態の光硬化型インク組成物は、ヒンダードアミン化合物を含有する。ヒンダードアミン化合物としては、たとえば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を構造中に有する化合物、ベンゾトリアゾール、トリアジン、テトラピペリジン化合物等を挙げることができる。

[0094] ヒンダードアミン化合物の具体的例としては、2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4, 6-bis(1-methyl-1phenylethyl)phenol($C_{30}H_{29}N_3O$)、2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-6-dodecyl-4-methylphenol($C_{25}H_{35}N_3O$)、Bis(1-octyloxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate($C_{44}H_{84}N_2O_6$)、Bis(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacate($C_{28}H_{52}N_2O_4$)、Bis(octadecyl)hydroxylamine($[CH_3(CH_2)_{17}]_2NOH$)、2-(4, 6-Diphenyl-1, 3, 5-triazin-2-yl)-5-[(hexyl)oxy]-phenol($C_{27}H_{27}N_3O_2$)、Poly(4-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidineethanol-alt-1, 4-butanedioic acid)(平均Mn～3500, 平均Mn3100-4000)($(C_{15}H_{29}NO_6)_n$)、Poly{[6-[(1, 1, 3, 3-tetramethylbutyl)amino]-s-triazine-2, 4-diyl]-[(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-hexamethylene-[(2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]}(平均Mn～2000)($(C_{35}H_{68}N_8)_n$)、1, 5, 8, 12-Tetrakis[4, 6-bis(N-butyl-N-1, 2, 2, 6, 6-pentamethyl-4-piperidylamino)-1, 3, 5-triazin-2-yl]-1, 5, 8, 12-tetraazadodecane($C_{132}H_{250}N_{32}$)等が挙げられる。

[0095] 本実施形態の光硬化型インク組成物に含有されるヒンダードアミン化合物としては、特に、熱重合禁止による保存安定性向上効果の点から、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を構造中に有する化合物が好ましい。このような化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシ、フリーラジカルやビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。またIrga

stabUV-10(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)等の市販品を用いることもできる。

[0096] ヒンダードアミン化合物の配合量は、光硬化型インク組成物中、好ましくは0.01～1.0質量%、更に好ましくは0.05～0.5質量%である。

[0097] 1.1.4. 金属顔料

本実施形態にかかる光硬化型インク組成物は、金属顔料を含有する。本実施形態にかかる光硬化型インク組成物に含有される金属顔料は、光硬化型インク組成物が記録媒体等に付着されたときに、該付着物にメタリック調の金属光沢を付与する機能を有する。

[0098] 金属顔料としては、塗布された際に金属光沢を発現できる限り任意のものを用いることができる。金属顔料としては、たとえば、金属光沢を有するものであれば特に限定されるものではないが、銀、金、白金、ニッケル、クロム、錫、亜鉛、インジウム、チタン、銅などの粒子を挙げることができ、これらの単体またはこれらの合金およびこれらの混合物から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

[0099] 本実施形態で使用される金属顔料(以下、「メタリック顔料」ともいう。)は、金属光沢の高さおよびコストの観点から、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることが好ましい。アルミニウム合金を用いる場合、アルミニウムに添加する他の金属元素または非金属元素としては、金属光沢を有するものであれば特に限定されるものではないが、銀、金、白金、ニッケル、クロム、錫、亜鉛、インジウム、チタン、銅などを挙げることができ、これらの単体またはこれらの合金およびこれらの混合物から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

[0100] 本実施形態の光硬化型インク組成物に含有される金属顔料の含有量は、光硬化型インク組成物中、好ましくは0.5～3.0質量%である。

[0101] また、金属顔料は、いわゆる平板状粒子であることがより好ましい。このような金属顔料を用いると、光硬化型インク組成物の硬化の際に、照射する光の金属顔料粒子の透過性が高まり、より容易に硬化性の高い印字面を形成することができる。

[0102] 「平板状粒子」とは、略平坦な面(X-Y平面)を有し、かつ、厚みが略均一である粒子をいう。金属顔料が、金属蒸着膜を破碎して作製されたものである場合、略平坦な

面と、略均一な厚みの粒子を得ることができる。したがって、この平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZと定義することができる。

[0103] 金属顔料を平板状粒子とする場合、該粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZにおいて、該平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径の50%平均粒子径R50は、 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。50%平均粒子径R50は、 $0.75 \sim 2 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。50%平均粒子径R50が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、金属光沢の不足した画像が形成されてしまうことがある。一方、50%平均粒子径R50が $3 \mu\text{m}$ を超えると、印字安定性が低下することがある。また、前記円相当径の50%平均粒子径R50と厚みZとの関係は、さらに、 $R50/Z > 5$ の条件を満たすことがさらに好ましい。 $R50/Z > 5$ の条件を満たすと、高い金属光沢を有する画像を形成することができる。 $R50/Z$ が5以下の場合、金属光沢が不足した画像が形成されてしまうことがある。

[0104] ここで「円相当径」とは、平板状粒子の略平坦な面(X-Y平面)を、該平板状粒子の投影面積と同じ投影面積をもつ円と想定したときの当該円の直径である。たとえば、平板状粒子の略平坦な面(X-Y平面)が多角形である場合、その多角形の投影面を円に変換して得られた当該円の直径を円相当径という。

[0105] また、平板状粒子の円相当径の50%平均粒子径R50とは、円相当径に対する粒子の個数(頻度)分布を描いたときに、測定した粒子の総個数の50%部分に相当する円相当径のことを指す。

[0106] 上記平板状粒子からなる金属顔料は、たとえば、以下のように製造することができる。シート状基材面に剥離用樹脂層と金属または金属化合物層とが順次積層された構造からなる複合化顔料原体の前記金属または金属化合物層と前記剥離用樹脂層との界面を境界として前記シート状基材より剥離し粉碎し微細化して平板状粒子を得る。

[0107] 上記金属または金属化合物層は、真空蒸着、イオンプレーティングまたはスパッタリング法により形成されることが好ましい。

[0108] 上記金属または金属化合物層の厚さは、20nm以上100nm以下で形成されることが好ましい。これにより、平均厚みが20nm以上100nm以下の顔料が得られる。20n

m以上にすることで、反射性、光沢性に優れ、メタリック顔料としての性能が高くなる。一方、100nm以下にすることで、見かけ比重の増加を抑え、メタリック顔料の分散安定性を確保することができる。

- [0109] 上記複合化顔料原体における剥離用樹脂層は、前記金属または金属化合物のアンダーコート層であるが、シート状基材面との剥離性を向上させるための剥離性層である。この剥離用樹脂層に用いる樹脂としては、たとえば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体、ポリビニルブチラール、アクリル酸重合体または変性ナイロン樹脂が好ましい。
- [0110] 上記の1種または2種以上の混合物の溶液をシート基材に塗布し乾燥させると、剥離用樹脂層を形成することができる。塗布後は粘度調整剤などの添加剤を添加することができる。
- [0111] 上記剥離用樹脂層の塗布は、一般的に用いられているグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布、ディップ塗布、スピンコート法など公知の技術を用いることができる。塗布・乾燥後、必要であれば、カレンダー処理により表面の平滑化を行うことができる。
- [0112] 剥離用樹脂層の厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.5～50 μm であり、より好ましくは1～10 μm である。0.5 μm 未満では分散樹脂としての量が不足し50 μm を超えるとロール化した場合、顔料層との界面で剥離しやすいものになってしまう。
- [0113] 上記シート基材としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、ナイロン66、ナイロン6などのポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、トリアセテートフィルム、ポリアミドフィルムなどの離型性フィルムを挙げることができる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレートまたはその共重合体が好ましい。
- [0114] シート基材の厚さは、特に限定されないが、好ましくは10～150 μm である。10 μm 以上であれば、工程等で取扱い性に問題がなく、150 μm 以下であれば、柔軟性に富み、ロール化、剥離等に問題がない。また、上記金属または金属化合物層は、保護層で挟まれていてもよい。該保護層としては、酸化ケイ素層、保護用樹脂層を挙

げることができる。

[0115] 酸化ケイ素層は、酸化ケイ素を含有する層であれば特に制限されるものではないが、ゾルーゲル法によって、テトラアルコキシシランなどのシリコンアルコキシドまたはその重合体から形成されることが好ましい。シリコンアルコキシドまたはその重合体を溶解したアルコール溶液を塗布し、加熱焼成することにより、酸化ケイ素層の塗膜を形成する。

[0116] 上記保護用樹脂層としては、分散媒に溶解しない樹脂であれば特に限定されるものではないが、たとえば、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、セルロース誘導体等を挙げることができる。これらのうち、ポリビニルアルコールまたはセルロース誘導体から形成されることが好ましい。

[0117] 上記樹脂1種または2種以上の混合物の水溶液を塗布し乾燥させると、上記保護用樹脂層を形成することができる。塗布液には、粘度調整剤などの添加剤を添加することができる。上記酸化ケイ素および樹脂の塗布は、上記剥離用樹脂層の塗布と同様の手法により行われる。

[0118] 上記保護層の厚さは、特に限定されないが、50～150 μ mの範囲が好ましい。50 nm未満では機械的強度が不足であり、150nmを超えると強度が高くなりすぎるため粉碎・分散が困難となり、また金属または金属化合物層との界面で剥離してしまう場合がある。

[0119] 上記複合化顔料原体としては、上記剥離用樹脂層と金属または金属化合物層との順次積層構造を複数有する層構成も可能である。その際、複数の金属または金属化合物層からなる積層構造の全体の厚み、すなわち、シート状基材とその直上の剥離用樹脂層を除いた、金属または金属化合物層－剥離用樹脂層－金属または金属化合物層、または剥離用樹脂層－金属または金属化合物層の厚みは5000nm以下であることが好ましい。5000nm以下であると、複合化顔料原体をロール状に丸めた場合でも、ひび割れ、剥離を生じ難く、保存性に優れる。また、顔料化した場合も光沢性に優れており好ましいものである。

[0120] また、シート状基材面の両面に、剥離用樹脂層と金属または金属化合物層とが順次積層された構造も挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0121] 上記シート状基材からの剥離処理法としては、特に限定されないが、上記複合化顔料原体を液体中に浸漬することによりなされる方法、また液体中に浸漬すると同時に超音波処理を行い、剥離処理と剥離した複合化顔料の粉碎処理を行う方法が好ましい。

[0122] 上記のようにして得られた平板状粒子からなる金属顔料は、剥離用樹脂層が保護コロイドの役割を有し、溶剤中での分散処理を行うだけで安定な分散液を得ることが可能である。また、該金属顔料を本実施形態の光硬化型インク組成物に用いる場合は、上記剥離用樹脂層由来の樹脂が紙などの記録媒体に対する接着性を付与する機能も担うことができる。

なお、上記の方法で製造した金属顔料は、製造工程中で形成される金属蒸着膜の性状によって特徴付けることができる。すなわち、金属顔料の製造過程における金属蒸着膜は、光の透過率の測定が容易である。また、これを粉碎して得られる金属顔料は、金属蒸着膜と同じ光の透過率を有すると考えられる。金属蒸着膜の光の透過率は、たとえば、浜松ホトニクス株式会社製 紫外線積算光量計 C9536、H9535 シリーズ、コニカミノルタホールディングス株式会社製 紫外線強度計UM-10によって測定することができる。

[0123] 金属蒸着膜を粉碎する方法により作製した金属粒子は、記録媒体に形成される印刷面を硬化させるために必要な光量を低減するために、金属蒸着膜の厚み方向に対する光の透過率、特に硬化処理に使用される波長350nm～450nm付近の光の透過率が0.4%以上であることがより好ましい。

[0124] 1. 1. 5. その他の成分

1. 1. 5. 1. 色材

本実施形態の光硬化型インク組成物には、通常インクに使用することのできる着色剤を特に制限なく用いることができる。着色剤としては、顔料および染料が挙げられ、特にこの場合に用いられる色材は、印刷物の耐久性の点から顔料の方が有利である。

[0125] 本実施形態で使用される染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通

常インクジェット記録に使用される各種染料を使用することができる。

[0126] 本実施形態で使用される顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。

[0127] 無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料(たとえば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(たとえば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

[0128] 顔料の具体例としては、カーボンブラックとして、C. I. ピグメントブラック7(以下「P Bk7」と略記することがある)、三菱化学社製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等が、コロンビア社製のRaven5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等が、キャボット社製のRegal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、SpecialBlack 6、同5、同4A、同4等が挙げられる。

[0129] イエロー顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、180、185、213(以下「PY213」と略記することがある)等が挙げられる。

[0130] また、マゼンタ顔料としては、C. I. ピグメントレッド5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、168、184、202、209、C. I. ピグメントヴァイオレット 19(以下「PV19」と略記することがある)等が挙げられる。

[0131] さらに、シアン顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15:3(以下「PB15:3

」と略記することがある)、15:4、60、16、22が挙げられる。

[0132] ホワイト顔料としては、C. I. ピグメントホワイト6(以下「PW6」と略記することがある)等が挙げられる。

[0133] 本実施形態で顔料を用いる場合は、その平均粒径が10～200nmの範囲にあるものが好ましく、より好ましくは50～150nm程度のものである。

[0134] 本実施形態の光硬化型インク組成物に色材を用いる場合、色材の添加量は、0.1～25質量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～15質量%程度の範囲である。

[0135] 本実施形態で顔料を用いる場合は、分散剤または界面活性剤で媒体中に分散させて得られた顔料分散液を用いることができる。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、たとえば高分子分散剤を使用することができる。

[0136] また、本実施形態の光硬化型インク組成物が色材を含有する場合、各色ごとに色材を複数含有するものであっても良い。たとえば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの基本4色に加えて、それぞれの色毎に同系列の濃色や淡色を加えることができる。すなわち、マゼンタに加えて淡色のライトマゼンタ、濃色のレッド、シアンに加えて淡色のライトシアン、濃色のブルー、ブラックに加えて淡色であるグレイ、ライトブラック、濃色であるマットブラックを含有させることが例示できる。

[0137] また、本実施形態の光硬化型インク組成物は、上記の顔料の他、特色顔料を含有することもできる。特色顔料としては、たとえば、蛍光増白剤が挙げられる。

[0138] 1. 1. 5. 2. 添加剤

本実施形態の光硬化型インク組成物に添加することができる、その他の好ましい添加剤について以下に説明する。

[0139] 本実施形態の光硬化型インク組成物には、添加剤としてノニオン系界面活性剤を含有させることができる。ノニオン系界面活性剤を添加することによって、インク組成物の記録媒体への浸透性が優れたものになり、印刷時に光硬化型インク組成物を記録媒体上に速やかに定着させることができる。

[0140] 本実施形態で用いることのできるノニオン界面活性剤としては、特に限定されない

が、アセチレングリコール系界面活性剤を例示することができる。このアセチレングリコール系界面活性剤としては、たとえば、BYK-UV3570、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-347、BYK-348(商品名、ビツケミー製)を例示することができ、これらから選ばれる少なくとも1種を本発明のインク組成物に添加することが好ましい。

[0141] 本実施形態においてノニオン系界面活性剤を用いる場合は、好ましくは0.1～5質量%、さらに好ましくは0.2～2質量%含まれるように、光硬化型インク組成物に添加するのがよい。光硬化型インク組成物中にノニオン系界面活性剤を0.1質量%以上含有させることによって、記録媒体に対する光硬化型インク組成物の浸透性を高くすることができる。また光硬化型インク組成物中のノニオン系界面活性剤の含有量を5質量%以下にすることにより、記録媒体上に光硬化型インク組成物によって形成された画像がにじみにくいという効果が得られる。

[0142] 本実施形態の光硬化型インク組成物は、上述した成分から適宜選ばれた成分を含んで調製されるが、得られる光硬化型インク組成物の粘度は、20℃において20mPa・s未満であることが好ましい。さらに、本実施形態においてはインク組成物の表面張力を20℃において45mN/m以下にすることが好ましく、25～45mN/mの範囲にすることが特に好ましい。粘度および表面張力をこのように調整することによって、インクジェット記録方法に用いるために好ましい特性を有する光硬化型インク組成物を得ることができる。この粘度および表面張力の調整は、インク組成物に含有させる溶剤および各種添加剤の添加量、並びにそれらの種類等を適宜調節および選択することによって行うことができる。

[0143] 1. 2. 光硬化型インク組成物の調製方法

本実施形態における光硬化型インク組成物の調製方法としては、特に限定されないが、たとえば、光硬化型インク組成物に含有される各種成分を十分に混合してできるだけ均一に溶解した後、たとえば孔径0.8 μ mのメンブランフィルターで加圧濾過し、さらに得られた溶液を真空ポンプを用いて脱気処理して調製する方法が例示できる。

[0144] 1. 3. 光硬化型インク組成物の硬化

本実施形態の光硬化型インク組成物の硬化処理は、光を照射することによって行うことができる。光は、光硬化型インク組成物に使用される光ラジカル重合開始剤のラジカルを発生させるものを照射する。光としては、「1. 1. 1. 光ラジカル重合開始剤」の項で述べたものと同様である。これらのうち、光としては、波長が350～450nmの紫外線を用いることが装置の簡易化や安全性の点でより好ましい。その場合には、波長が350～450nmの光によってラジカルを発生しやすい光ラジカル重合開始剤が選択されることが望ましい。

[0145] 光源としては、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプなどが挙げられる。また、光源としては、たとえば、Fusion System社等から入手可能なHランプ、Dランプ、Vランプ等の市販されているものを用いることができる。また、光源としては、紫外線発光ダイオード(紫外線LED)や紫外線発光半導体レーザ等の紫外線発光半導体素子を用いることができ、このような光源からの紫外線を光硬化型インク組成物に照射することもできる。

[0146] 光硬化型インク組成物を硬化させるための光の照射量は、光硬化型インク組成物を平面状に塗布したときに、その平面に対して、好ましくは $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $20000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、 $15000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の範囲で行うことが好ましい。

[0147] 1. 4. インクセット

本実施形態の光硬化型インク組成物の応用として、光硬化型インク組成物を用いたインクセットを例示する。本実施形態にかかるインクセットは、「1. 光硬化型インク組成物」の項で述べた光硬化型インク組成物を備えたインク組成物の組である。インクセットに備えることができるその他の組成物としては、公知のインク組成物が挙げられ、たとえば、シアン、マゼンタ、イエロー、ライトシアン、ライトマゼンタ、ダークイエロー、レッド、グリーン、ブルー、オレンジ、バイオレット等のカラーインク組成物、無色または淡色のクリアインク組成物、ブラックインク組成物、ライトブラックインク組成物、金属顔料インク組成物、白色顔料インク組成物等が挙げられる。

[0148] 上述した光硬化型インク組成物は、一種または二種以上のインクセットとして、一体的に若しくは独立に収容したインクカートリッジとして用いることができ、取り扱いが便

利である点等からも好ましい。インク組成物を含んで構成されるインクカートリッジは当技術分野において公知であり、公知の方法を適宜用いてインクカートリッジにすることができる。

[0149] 1. 5. インクカートリッジ

本実施形態の光硬化型インク組成物の応用として、光硬化型インク組成物を用いたインクカートリッジを例示する。本実施形態にかかるインクカートリッジは、「1. 3. インクセット」の項で述べたインクセットを備えることができる。このようなインクカートリッジによれば、上述のインクセットを容易に運搬することができる。また、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いたインクカートリッジは、一般の筆記具用、記録計用、ペンプロッター用等に使用することができる。さらに、本実施形態にかかるインクカートリッジは、インクジェット記録方法に特に好適に用いることができる。

[0150] 1. 6. インクジェット記録方法

本実施形態にかかるインクジェット記録方法は、上述の光硬化型インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、光硬化型インク組成物を用いて画像を形成するものである。

[0151] 本実施形態のインクジェット記録方法によれば、上述した光硬化型インク組成物を用いるため、光硬化性に優れた印刷を行うことができる。

[0152] 本実施形態のインクジェット記録方法は、光硬化型インク組成物を細いノズルから液滴として吐出させ、その液滴を記録媒体に付着させるいかなる記録方法も含む。本実施形態の光硬化型インク組成物を用いることができるインクジェット記録方法の具体例を以下に説明する。

[0153] 第一の方法は静電吸引方式とよばれる方法である。静電吸引方式は、ノズルとノズルの前方に配置された加速電極との間に強電界を印加し、ノズルから液滴状のインクを連続的に噴射させ、そのインク滴が偏向電極間を通過する間に印刷情報信号を偏向電極に与えることによって、インク滴を記録媒体上に向けて飛ばしてインクを記録媒体上に定着させて画像を記録する方法、または、インク滴を偏向させずに、印刷情報信号に従ってインク滴をノズルから記録媒体上にむけて噴射させることにより画像を記録媒体上に定着させて記録する方法である。本実施形態の光硬化型インク組

成物はこの静電吸引方式による記録方法に用いることができる。

[0154] 第二の方法は、小型ポンプによってインク液に圧力を加えるとともに、インクジェットノズルを水晶振動子等によって機械的に振動させることによって、強制的にノズルからインク滴を噴射させる方法である。ノズルから噴射されたインク滴は、噴射されると同時に帯電され、このインク滴が偏向電極間を通過する間に印刷情報信号を偏向電極に与えてインク滴を記録媒体に向かって飛ばすことにより、記録媒体上に画像を記録する方法である。本実施形態の光硬化型インク組成物はこの記録方法に用いることができる。

[0155] 第三の方法は、インク液に圧電素子によって圧力と印刷情報信号を同時に加え、ノズルからインク滴を記録媒体に向けて噴射させ、記録媒体上に画像を記録する方法である。本実施形態の光硬化型インク組成物はこの記録方法に用いることができる。本実施形態のインクセットまたはインクカートリッジはこの記録方法に好適に用いることができる。

[0156] 第四の方法は、印刷信号情報に従って微小電極を用いてインク液を加熱して発泡させ、この泡を膨張させることによってインク液をノズルから記録媒体に向けて噴射させて記録媒体上に画像を記録する方法である。本実施形態の光硬化型インク組成物はこの記録方法に用いることができる。

[0157] 以上のいずれの方式も本実施形態のインクジェット記録方法に適用することができるが、高速印刷対応の観点からは、光硬化型インク組成物を吐出する方式が非加熱であることが好ましい。すなわち、上記の第1の方法、第2の方法、または第3の方法を適用することが好ましい。

[0158] 上記第3の方法におけるインクジェット記録装置としては、インクジェット式記録ヘッド、本体、トレイ、ヘッド駆動機構、キャリッジを備えたものを例示できる。インクジェット式記録ヘッドは、たとえば、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色のインクカートリッジを備えており、フルカラー印刷ができるように構成されることができる。本実施形態で本装置を採用する場合は、少なくとも1つのインクカートリッジに、本実施形態の光硬化型インク組成物を充填し設置する。また、インクジェット記録装置は、内部に専用のコントロールボード等を備えており、インクジェット式記録ヘッドのインクの吐出タ

イミングおよびヘッド駆動機構の走査を制御することができる。

[0159] このようなインクジェット記録装置を用いれば、光硬化型インク組成物を記録媒体に噴射して付着させ容易に印刷を行うことができる。

[0160] また、インクジェット記録装置内のキャリッジ側面には、紫外線を照射するための、紫外線照射装置を搭載することができる。光源としては、紫外線発光ダイオード(紫外線LED)や紫外線発光半導体レーザ等の紫外線発光半導体素子を用いることができ、このような光源からの紫外線を、インクジェット記録装置内で記録媒体またはこれに付着した液滴に照射することができる。

[0161] 1. 7. 記録物

本実施形態の光硬化型インク組成物の応用として、光硬化型インク組成物を用いた記録物を例示する。本実施形態の記録物は、上記の記録方法によって、情報が記録されたものである。記録媒体としては、特に限定されない。記録媒体としては、たとえば、紙、フィルム、布等の吸収性記録媒体、金属、ガラス、プラスチック等の非吸収性記録媒体、などが挙げられる。また、記録媒体は、無色透明、半透明、着色透明、有彩色不透明、無彩色不透明等であってもよい。本発明のインク組成物を用いて記録された記録物は優れた硬化性を有している。

[0162] 1. 8. 作用効果

本実施形態の光硬化型インク組成物は、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物と、ヒンダードアミン化合物とを含有する。そのため、ヒンダードアミン化合物本来のラジカル重合禁止能を発揮しつつ、酸素阻害による反応の停止を抑制してラジカル重合反応を進行させることができる。したがって、本実施形態にかかる光硬化型インク組成物は、暗反応が抑制されることによって保存安定性が良好で、光硬化の際の硬化感度、重合速度、および硬化性に優れている。本実施形態にかかる光硬化型インク組成物は、上述の金属顔料を含有するため、保存安定性が良好で、硬化性の良いメタリック調を有する画像や下地の隠蔽性の良好な隠蔽画像を形成することができる。

[0163] また、本実施形態のインクジェット記録方法、インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置は、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いるため、硬化

性に優れた画像を形成することができる。さらに本実施形態の記録物は、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いて形成されるため、硬化性に優れている。

[0164] 2. 第2実施形態

2. 1. 光硬化型インク組成物

以下に第2の実施形態にかかる光硬化型インク組成物について説明する。

[0165] 本実施形態の光硬化型インク組成物は、重合性化合物と、光ラジカル重合開始剤と、連鎖移動剤と、金属顔料と、ヒンダードアミン化合物とを含有する。

[0166] 本実施形態の光硬化型インク組成物は、かかる構成からなるため、保存安定性および硬化性に優れる。

[0167] 2. 1. 1. 重合性化合物

本実施形態の光硬化型インク組成物は、重合性化合物を含有する。本実施形態の光硬化型インク組成物に用いられる重合性化合物は、特に制限がなく、種々の重合性基を有するものを用いることができる。また、重合性化合物には、ラジカル重合性を有するもの、カチオン重合性を有するもの、および両者を有するものがあるが、本実施形態の光硬化型インク組成物には、いずれも好適に用いることができる。

[0168] 本実施形態では、第1実施形態の「1. 1. 1. 重合性化合物」で例示した重合性化合物を、活性水素を含む官能基の有無を問わずに用いることができる。よって、本実施形態の重合性化合物についての詳細な説明を省略する。

[0169] 本実施形態の光硬化型インク組成物に対する重合性化合物の配合量は、光硬化型インク組成物中、好ましくは10～90質量%、更に好ましくは25～75質量%である。

[0170] なお、本実施形態において、第1実施形態で例示した活性水素を含む官能基を有する重合性化合物を用いると、光硬化型インク組成物の硬化性を一層高めることができる。

[0171] 2. 1. 2. 光ラジカル重合開始剤

本実施形態の光硬化型インク組成物に用いられる光ラジカル重合開始剤は、第1実施形態で述べた「1. 1. 2. 光ラジカル重合開始剤」と同様であるため、説明を省略する。

[0172] 光硬化型インク組成物に対する光ラジカル重合開始剤の含有量についても、第1実施形態と同様であり、光硬化型インク組成物中、1～20質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

[0173] 2. 1. 3. 連鎖移動剤

本実施形態の光硬化型インク組成物は、連鎖移動剤を含有する。そして、連鎖移動剤は、活性水素を含む官能基を有している。

[0174] 活性水素を含む官能基を有する連鎖移動剤の具体例としては、たとえば、2, 2'-(エチレンジオキシ)ジエチレンチオール、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン(昭和電工株式会社製:カレンズMT-BD1)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(昭和電工株式会社製:カレンズMT-PE1)、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン(昭和電工株式会社製:カレンズMT-NR1)等が挙げられる。その他、Bromotrichloromethane(BrCCl_3)、Chloroform(CHCl_3)、Tetrabromomethane(CBr_4)、1-Butanethiol($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$)、Butyl-3-mercaptopropionate($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)、2, 2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$)、Ethaneethiol($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)、3-Mercaptopropionic acid($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)、4-Methylbenzenethiol($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$)、Methyl-3-mercaptopropionate($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$)、tert-Nonylmercaptan($((\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SH})$)、Pentaerythritoltetrakis(2-mercaptoproacetate)($\text{C}(\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$)、Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionate)($\text{C}(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2)_4$)、1-Pentanethiol($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SH}$)、4, 4'-Thiobisbenzenethiol($\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$)、Isooctyl-3-mercaptopropionate($\text{HS}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$)、2, 4-Diphenyl-4-methyl-1-pentene($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2$)等の化合物を用いることもできる。

[0175] 活性水素を含む官能基を有する連鎖移動剤としては、重合性化合物との反応性の点で、上記例示した中でもチオール化合物が好ましい。また、チオール化合物の中

でも、アルカンチオール、アルキレンジチオール、多価チオールが更に好ましく、臭気低減の面からアルキル鎖長の長い構造や高分子量化したチオール化合物が特に好ましい。

[0176] チオール化合物が好適である理由としては、ハロゲン化合物では環境への悪影響や印字媒体を腐食等で劣化させるおそれがあることが挙げられる。

[0177] なお、上記以外の連鎖移動剤は、電子密度の関係上、アリル化合物を重合させる効果が得られないことがある。

[0178] 本実施形態の光硬化型インク組成物に対する活性水素を有する連鎖移動剤の配合量は、光硬化型インク組成物中、好ましくは0.01～1.0質量%、更に好ましくは0.1～0.5質量%である。

[0179] 2.1.4. ヒンダードアミン化合物

本実施形態の光硬化型インク組成物に用いられるヒンダードアミン化合物は、第1実施形態で述べた「1.1.3. ヒンダードアミン化合物」と同様であるため、説明を省略する。ヒンダードアミン化合物の含有量についても、第1実施形態と同様であり、光硬化型インク組成物中、好ましくは0.01～1.0質量%、更に好ましくは0.05～0.5質量%である。

[0180] 2.1.5. 金属顔料

本実施形態の光硬化型インク組成物に用いられる金属顔料は、第1実施形態で述べた「1.1.4. 金属顔料」と同様であるため、説明を省略する。金属顔料の含有量についても、第1実施形態と同様であり、光硬化型インク組成物中、好ましくは0.5～3.0質量%である。

[0181] 2.1.6. その他の成分

2.1.6.1. 色材

本実施形態の光硬化型インク組成物には、通常インクに使用することのできる着色剤を特に制限なく用いることができる。本実施形態の光硬化型インク組成物に用いることができる着色剤は、第1実施形態の「1.1.5.1. 色材」で述べたと同様であるため、説明を省略する。

[0182] 2.1.6.2. 添加剤

本実施形態のインク組成物に添加することができる、その他の好ましい添加剤については、第1実施形態の「1. 1. 5. 2. 添加剤」で述べたと同様であるため、説明を省略する。

[0183] 2. 2. 光硬化型インク組成物の調製方法

本実施形態における光硬化型インク組成物の調製方法としては、限定されないが、たとえば、光硬化型インク組成物に含有される各種成分を十分に混合してできるだけ均一に溶解した後、たとえば孔径 $0.8\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで加圧濾過し、さらに得られた溶液を真空ポンプを用いて脱気処理して調製する方法が例示できる。

[0184] 2. 3. 光硬化型インク組成物の硬化

本実施形態の光硬化型インク組成物の硬化処理は、光を照射することによって行うことができる。本実施形態の光硬化型インク組成物の硬化は、第1実施形態で述べたと同様であるため、説明を省略する。

[0185] 2. 4. インクセット、インクカートリッジ、記録物、インクジェット記録装置、およびインクジェット記録方法

本実施形態の光硬化型インク組成物の応用として、光硬化型インク組成物を用いたインクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録装置、および記録物を例示する。本実施形態のインクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録装置、および記録物は、光硬化型インク組成物を本実施形態のものとする以外は、第1実施形態で述べたと同様であるため、説明を省略する。また、本実施形態のインクジェット記録方法は、光硬化型インク組成物を本実施形態のものとする以外は、第1実施形態で述べたと同様であるため説明を省略する。

[0186] 2. 5. 作用効果

本実施形態の光硬化型インク組成物は、活性水素を含む官能基を有する連鎖移動剤と、ヒンダードアミン化合物とを含有する。そのため、ヒンダードアミン化合物本来のラジカル重合禁止能を発揮しつつ、酸素阻害による反応の停止を抑制して重合性化合物のラジカル重合反応を進行させることができる。したがって、本実施形態にかかる光硬化型インク組成物は、暗反応が抑制されることによって保存安定性が良好で、光硬化の際の硬化感度、重合速度、および硬化性に優れている。本実施形態に

かかる光硬化型インク組成物は、上述の金属顔料を含有するため、保存安定性が良好で、硬化性の良いメタリック調を有する画像や下地の隠蔽性の良好な隠蔽画像を形成することができる。

[0187] また、本実施形態のインクジェット記録方法、インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置は、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いるため、硬化性に優れた画像を形成することができる。さらに本実施形態の記録物は、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いて形成されるため、硬化性に優れている。

[0188] 3. 第3実施形態

3. 1. 光硬化型インク組成物

本実施形態の光硬化型インク組成物は、第1実施形態または第2実施形態の光硬化型インク組成物に、さらに、上述した以外の成分を含有するものである。

[0189] 3. 1. 1. セルロースエステル樹脂

本実施形態の光硬化型インク組成物は、セルロースエステル樹脂を含有することができる。本実施形態で使用するセルロースエステル樹脂は、19～48%のブチル化率を有するセルロースアセテートブチレート樹脂(以下、「CAB樹脂」ともいう。)である。

[0190] 上記セルロースエステル樹脂は、粘度調整剤として用いることができる。セルロースエステル樹脂には、セルロースアセテート(CA)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)、セルロースアセテートブチレート(CAB)、セルロースプロピオネート(CP)、セルローストリアセテート(CAT)などが存在するが、CAB樹脂以外のセルロースエステル樹脂を使用すると、クリアな光沢感を有する画像を形成することができず、マット調な画像となってしまうことがある。

[0191] また、上記CAB樹脂は、19～48%のブチル化率を有することが好ましく、35～39%のブチル化率を有することが特に好ましい。ブチル化率が19%未満であると、CAB樹脂は上記有機溶剤中に溶解することができず、粘度調整剤としての機能を発揮することができない。一方、ブチル化率が48%を超えると、CAB樹脂の上記有機溶剤に対する溶解度が大きくなりすぎるため、所望の粘度が得られないことがある。

[0192] 上記CAB樹脂の重量平均分子量は、60,000～90,000であることが好ましく、7

0,000～80,000であることがより好ましい。この範囲から外れると、所望の粘度が得られないことがある。

[0193] 上記CAB樹脂の添加量は、光硬化型インク組成物中、0.5質量%以上10質量%以下であることが好ましい。CAB樹脂の添加量が上記範囲内にあると、記録媒体への顔料の定着性を向上させることができる。

[0194] 3.1.2. 添加剤

本実施形態にかかる光硬化型インク組成物には、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などを添加してもよい。

[0195] 酸化防止剤としては、2,3-ブチル-4-オキシアニソール(BHA)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)等を挙げることができる。酸化防止剤の添加量は、インク組成物中0.01～0.5質量%であることが好ましい。

[0196] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等を挙げることができる。紫外線吸収剤の添加量は、インク組成物中0.01～0.5質量%であることが好ましい。

[0197] 界面活性剤としては、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、非イオン性界面活性剤のいずれの界面活性剤も用いることができる。界面活性剤の添加量は、インク組成物中0.1～4.0質量%であることが好ましい。

[0198] 3.2. インク組成物の物性

本実施形態にかかる光硬化型インク組成物の20℃における粘度は、好ましくは2～10mPa・sであり、より好ましくは3～5mPa・sである。光硬化型インク組成物の20℃における粘度が上記範囲内にあると、ノズルからインクが適量吐出され、インクの飛行曲がりや飛散を防止することができる。

[0199] 本実施形態にかかる光硬化型インク組成物の表面張力は、好ましくは20～50mN/mである。表面張力が20mN/m未満となると、インクがヘッドの表面に濡れ拡がるか、またはインクがヘッドから滲み出てしまい、インクがノズルから吐出されにくくなることがある。一方、表面張力が50mN/mを超えると、記録媒体上で濡れ拡がらず、良好な印刷ができないことがある。

[0200] 3.3. 光硬化型インク組成物の調製方法

本実施形態の光硬化型インク組成物は、公知の方法によって調製することができる。たとえば、最初に上記金属顔料、分散剤、および上記有機溶媒の一部を混合した後、ボールミル、ビーズミル、超音波、またはジェットミル等で顔料分散液を調製する。得られた顔料分散液に、上記有機溶媒の残部、バインダー樹脂、およびその他の添加剤(たとえば、粘度調整剤や界面活性剤など)を攪拌下に加えて光硬化型インク組成物を得ることができる。

[0201] 3. 4. インクジェット記録方法

本実施形態にかかるインクジェット記録方法は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、上記光硬化型インク組成物を用いて、金属光沢を有する画像を形成するものである。

[0202] 上記のインクジェット記録方法によれば、上述した金属顔料を含有する光硬化型インク組成物を用いるため、インクの吐出安定性に優れた印刷を行うことができ、またインクの硬化性、乾燥性、定着性にも優れた高い金属光沢を有する画像を形成することができる。

[0203] 光硬化型インク組成物を吐出する方法としては、第1実施形態で説明した方法を挙げることができる。

[0204] 記録媒体としては、特に制限はなく、たとえば、普通紙、インクジェット専用紙(マット紙、光沢紙)、ガラス、塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、基材にプラスチックや受容層をコーティングしたフィルム、金属、プリント配線基板などの種々の記録媒体を用いることができる。上記記録媒体がインク受容層を有している場合は、熱ダメージを与えない観点から、上記記録媒体を非加熱で印刷することが好ましい。一方、上記記録媒体がインク受容層を有していない場合や、有機溶剤を含む場合は、乾燥速度を高め、高光沢が得られるという観点から、上記記録媒体を加熱して印刷することが好ましい。

[0205] 加熱は、記録媒体に熱源を接触させて加熱する方法、赤外線やマイクロウェーブ(2, 450MHz程度に極大波長をもつ電磁波)などを照射し、または熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触させずに加熱する方法などを挙げることができる。

[0206] 上記記録媒体の加熱は、印刷の前に行っても、同時に行っても、印刷の後に行っ

でもよく、印刷を行っている間を通して加熱してもよい。加熱温度は記録媒体の種類によるが、30～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。

[0207] 上記記録媒体上に吐出される光硬化型インク組成物の吐出量は、金属光沢を確保する観点、印刷プロセスの観点およびコストの観点から、0.1～100mg/cm²であることが好ましく、1.0～50mg/cm²であることがより好ましい。

[0208] 上記記録媒体上で画像を形成する上記金属顔料の乾燥重量は、金属光沢を確保する観点、印刷プロセスの観点およびコストの観点から、0.0001～3.0mg/cm²であることが好ましい。上記金属顔料の乾燥重量が低いほど、高光沢の金属光沢面を形成することができる。そのため、たとえば、透明記録媒体においてハーフミラー画を形成する場合などに適している。また、上記金属顔料の乾燥重量が3.0mg/cm²を超えると、金属光沢感は損なわれマット調の金属光沢面となってしまう。

[0209] 3.5. 光硬化型インク組成物の硬化

本実施形態の光硬化型インク組成物の硬化処理は、光を照射することによって行うことができる。本実施形態の光硬化型インク組成物の硬化は、第1実施形態で述べたと同様であるため、説明を省略する。なお、金属顔料は光の透過性が比較的小さいが、本実施形態の光硬化型インク組成物は、第1実施形態または第2実施形態で述べたような、ヒンダードアミン化合物と、活性水素とが、共存する構成を有するため、上記の硬化処理によって十分に硬化させることができる。

[0210] 3.6. インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置

本実施形態の光硬化型インク組成物の応用として、光硬化型インク組成物を用いたインクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置を例示する。本実施形態のインクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置は、光硬化型インク組成物を本実施形態のものとする以外は、第1実施形態で述べたと同様であるため説明を省略する。

[0211] 3.7. 記録物

本実施形態の光硬化型インク組成物の応用として、記録物を例示する。本実施形態にかかるインクジェット記録方法によって得られる記録物は、第1実施形態または第2実施形態の構成に金属顔料を含有させた光硬化型インク組成物であるため、十

分に硬化した光沢度の高い金属光沢面を有する。さらに、平板状粒子の金属顔料を含有させた場合は、より金属光沢が良好で、より硬化性の良好な金属光沢面を有する。

[0212] 3. 8. 作用効果

本実施形態の光硬化型インク組成物は、金属顔料を含有し、かつ、活性水素を含む官能基を有する化合物と、ヒンダードアミン化合物とを含有する。したがって、硬化の際に、金属顔料によって遮蔽された微弱な光であっても、重合性化合物のラジカル重合反応を進行させることができる。したがって、本実施形態にかかる光硬化型インク組成物は、暗反応が抑制されることによって保存安定性が良好で、光硬化の際の硬化感度、重合速度、および硬化性に優れている。本実施形態にかかる光硬化型インク組成物は、上述の金属顔料を含有するため、保存安定性が良好で、硬化性の良い金属光沢面や下地の隠蔽性の良好な隠蔽画像を形成することができる。

[0213] また、本実施形態のインクジェット記録方法、インクセット、インクカートリッジ、およびインクジェット記録装置は、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いるため、硬化性に優れた画像を形成することができる。さらに本実施形態の記録物は、本実施形態の光硬化型インク組成物を用いて形成されるため、硬化性が良好なメタリック調を有する金属光沢面を有している。

[0214] 4. 実施例および比較例

以下、本発明を実施例および比較例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各実施例および各比較例の組成、配合、評価結果は、表1にまとめて記載した。

[0215] [表1]

		実施例												比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
重合性化合物 (活性水素を含む 官能基有り)	含有量(質量%)	25.0	25.0	25.0	—	—	—	—	—	—	—	—	25.0	—	—	25.0	25.0	25.0	25.0	—
	N-ベンジルホルムアミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エチレングリコールモノアクリレート	—	—	—	71.1	70.6	70.1	69.6	69.9	69.4	70.6	70.6	—	—	70.6	—	—	—	—	—
	U-15HA	—	—	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	—	—	7.5	—	—	—	—	—
連鎖移動剤	Karenz MT NR-1	—	—	—	—	—	—	—	0.2	0.2	—	0.2	—	—	0.2	—	—	0.2	—	0.2
ヒンダードアミン化合物 光ラジカル重合 開始剤	Irgastab UV-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Irgacure 819	4.0	4.0	4.0	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	4.0	4.0	6.4	—	—	—	4.0	6.4
	Irgacure 127	1.0	1.0	1.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.0	1.0	1.6	—	—	—	1.0	1.6
	色材：金属顔料	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.5	2.0	1.5	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
重合性化合物 (活性水素を含む 官能基無し)	金属顔料厚み(nm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	200	200	球	20	20	20	20	20	—	—
	トリプロピレングリコールシアクリレート	68.6	48.6	61.1	—	—	—	—	—	—	—	—	68.6	93.6	—	73.6	53.6	53.4	49.6	—
	エチレングリコールジメタクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71.4
	ビスコート#1000	—	20.0	—	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	—	—	12.5	—	20.0	20.0	20.0	20.0
その他の成分	界面活性剤：BYK-UV3500	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
	保存安定性（60℃・5d）	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>	ケル化	10%>	10%>	10%>	10%>	10%>
	保存安定性の判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	硬化性の判定	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	AA	A	B	B	B	C	—	C	C	C	AA	AA
評価結果	印字安定性の判定	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A	A	A	C	B	C	C	C	C	A	A
	メタリック調の判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	—	—	—	—	—	NG	NG

[0216] 表1中、各成分の詳細は、次の通りである。

- ・U-15HA(新中村化学工業株式会社製):ウレタン系オリゴマー(活性水素を含む官能基を有する)
- ・Irgastab UV-10(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製):2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン基を有するヒンダードアミン化合物(HALS)
- ・Irgacure819、Irgacure127(共にチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製):光ラジカル重合開始剤
- ・KarenzMT-NR1(昭和電工株式会社製):活性水素を含む官能基を有するチオール化合物
- ・ビスコート#1000(大阪有機化学工業株式会社製):活性水素を含む官能基を有さず、(メタ)アクリロイル基を有する樹枝状ポリマー
- ・BYK-UV3500(ビックケミー株式会社製):界面活性剤

なお、表中、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物としては、N-ビニルフォルムアミド、U-15HA、エチレングリコールモノアリルエーテルである。

[0217] 4. 1. インク組成物の調製

4. 1. 1. 金属顔料分散液の調製

膜厚100 μ mのPETフィルム上に、セルロースアセテートブチレート(CAB)樹脂[ブチル化率35~39%、関東化学株式会社製]3質量%およびジエチレングリコールジエチルエーテル(日本乳化剤株式会社製)97質量%からなる樹脂塗工液をバーコート法によって均一に塗布し、60°C、10分間乾燥することで、PETフィルム上に樹脂層薄膜を形成した。

[0218] 次に、真空蒸着装置(株式会社真空デバイス製VE-1010型真空蒸着装置)を用いて、上記の樹脂層薄膜上に平均膜厚20nmのアルミニウム蒸着層を形成した。この膜厚における紫外線透過率は、波長365nmにおいて8%、波長395nmにおいて0.8%であった。

[0219] なお、平板状の金属粒子の積層体の厚みを、200nmまたは20000nmに変えた場合の光の透過率は下記、表2のようになった。

[0220] [表2]

アルミニウム 蒸着膜厚み	波長365nmの光量 (μ W/平方cm)	透過率 (%)	波長395nmの光量 (μ W/平方cm)	透過率 (%)
蒸着膜無し	330	—	55500	—
20nm	26.5	8.0	450	0.8
200nm	0.8	0.2	238	0.4
20000nm	0.0	0.0	0.0	0.0

[0221] 次に、上記方法にて形成した積層体を、エチレングリコールモノアリルエーテル中に浸漬し、VS-150型超音波分散機(株式会社アズワン製)を用いて、PETフィルムからアルミニウム蒸着層を剥離させた。このとき同時に、アルミニウム蒸着層は、微細化され、溶媒中に分散された。この超音波分散処理は、12時間行われ、金属顔料分散液が調製された。

[0222] 得られた金属顔料分散液を、開き目5 μ mのSUSメッシュフィルターにてろ過処理を行い、粗大粒子を除去した。次いで、ろ液を丸底フラスコに入れ、ロータリーエバポレーターを用いて過剰のエチレングリコールモノアリルエーテルを留去した。これにより、金属顔料分散液を濃縮し、熱分析装置(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製EXSTAR-6000TG/DTA)を用いて金属顔料の濃度を求め、金属顔料分散液の濃度調整を行い、5質量%の濃度の金属顔料分散液を得た。

[0223] 厚み20nmの金属顔料について、粒子径・粒度分布測定装置(シスメックス社製FPLA-3000S)を用いて金属顔料のX(長径)Y(短径)平面の円相当径の50%平均粒子径R50を測定し、さらに、得られたR50とZ(厚み)の測定値に基づき、R50/Zを算出した。その結果、20nmの厚みの金属顔料は、R50=1.03 μ m、R50/Z=51.5の値を有していた。

[0224] 4.1.2. インク組成物の調製

上記方法にて調製した金属顔料分散液を用いて、表1の実施例1～実施例12、および比較例1～比較例5の組成にて光硬化型インク組成物を調製した。具体的には、表に記載の金属顔料以外の各物質を混合・溶解した後に、上記方法にて調製した金属顔料分散液を添加して、さらに常温・常圧下120分間マグネティックスターラーにて混合・攪拌し、SUSメッシュフィルターにてろ過を行い、表1の組成に従い、実施

例1～実施例12、および比較例1～比較例5の光硬化型金属顔料インク組成物とした。なお、実施例1～実施例9、および比較例1～比較例6の各インク組成物には、上記の20nmの厚みの金属顔料を用い、実施例10および実施例11の各インク組成物には、上記の200nmの厚みの金属顔料を用いた。さらに、実施例12のインク組成物には、市販のアルミニウムペースト(東洋アルミニウム株式会社製:WXM0650、平均粒径 $6\mu\text{m}$)に含まれる略球形のアルミニウム粒子を金属顔料として用いた。そのため表1中、実施例12の金属顔料厚みの欄には球と記載してある。SUSメッシュフィルターの開き目は、実施例1～11については $5\mu\text{m}$ とし、実施例12については $10\mu\text{m}$ とした。

[0225] 4. 1. 3. 比較例にかかる無色透明インク(クリアインク)組成物の調製

表1に記載した比較例6、比較例7のインク組成物は、金属顔料を含有しない。それぞれの組成物に付き、表に記した成分が各配合量となるように混合且つ完全に溶解し、常温で30分間混合攪拌した。その後、 $5\mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過し、比較例6、比較例7の無色のインク組成物とした。

[0226] 4. 2. 評価試験

4. 2. 1. 保存安定性試験

保存安定性は、各インク組成物の粘度測定を行い、それぞれのインク組成物を遮光性容器に封入し、遮光した状態の恒温槽中で 60°C の環境下にて5日間保存した後、再度粘度測定を行い、下記式により粘度の変化を算出して評価した。

$$[(60^{\circ}\text{C}\cdot 5\text{日静置後の粘度}-\text{初期粘度})/(\text{初期粘度})]\times 100(\%)$$

各実施例および各比較例について、得られた数値を表中に記載した。

[0227] 表中、インク組成物を保存した後、ゲル化または固体化して測定不能であった場合は、ゲル化と記入した。

[0228] この数値が+10%を超える値であった場合、およびインク組成物がゲル化、固体化して測定不能であった場合をNGとし、+10%以下であった場合をOKとして判定し、各表に記載した。なお、表1における「10%>」の記載は、上記数値が+10%以下であったことを示している。

[0229] 粘度測定は日本シーベルヘグナー株式会社製レオメーター MCR-300を用い

て行った。

[0230] 4. 2. 2. 硬化性試験

保存安定性が良好(OK)であったインク組成物について、硬化性試験を行った。

[0231] 実施例1～実施例12、比較例1、および比較例3～比較例7の各インク組成物を、セイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンタ PM-G920のフォトブラック列に充填し、常温・常圧下にて、印刷画像のインク組成物の最大膜厚が $5\mu\text{m}$ になるようにベタ印刷を行った。記録媒体にはA4サイズのOHPフィルム(富士ゼロックス株式会社製、XEROX FILM<枠なし>)を用いた。そして $120\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射量を有する紫外線照射光源により、積算光量が $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ になるように紫外線を照射し、硬化処理を行った。そして、得られた印刷物の表面を爪で一定の力をかけて擦り、傷発生の有無を目視で観察して評価した。表面に傷が付かない場合をAA、表面にわずかに傷が付く場合をA、表面に傷が付くがタッキングを生じない場合をB、タッキングを生じる場合をCとして結果を表1に示した。

[0232] 4. 2. 3. 印字安定性

上記のインクジェットプリンタを用いて、各インク組成物について連続印刷を行い、印字安定性を評価した。印字安定性の評価は、以下の指標に基づいた。

[0233] AA:1日A4換算で1000枚分の印刷を実施し、特に問題なく3日間合計3000枚の印刷が可能であった。A:1日A4換算で1000枚分の印刷を実施し、印刷不良の発生は認められるものの、通常のクリーニング作業で復帰可能で、3日間合計3000枚の印刷が可能であった。B:1日A4換算で1000枚分の印刷を実施し、1日目でヘッド詰まりにより印刷が継続できなくなった。C:1日A4換算で1000枚分の印刷が不可能であった。

[0234] 4. 2. 4. メタリック調の評価

硬化性試験において、判定がBよりも良好であった印字物について、目視にてメタリック感の評価を行った。印字物に光沢またはマット調の金属光沢感が生じているものはOKと判定し、メタリック感のないものをNGと判定した。

[0235] 4. 3. 評価結果

表1において、実施例1～実施例11の光硬化型インク組成物は、いずれも、活性水

素を含む官能基を有する重合性化合物と、ヒンダードアミン化合物と、光ラジカル重合開始剤と、金属顔料と、を含んでいる。これらの光硬化型インク組成物は、すべて保存安定性が良好で、硬化性、印字安定性に優れ、金属光沢感が得られることが判明した。実施例12(参考例)の光硬化型インク組成物は、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物と、ヒンダードアミン化合物と、光ラジカル重合開始剤と、金属顔料と、を含んでいる。実施例12の光硬化型インク組成物は、印字安定性がやや劣るものの、保存安定性が良好で、硬化性に優れ、金属光沢感が得られることが判明した。また、実施例の光硬化型インク組成物に関して、ベタ印刷の結果を、目視により観察したところ、下地の隠蔽性の良好なメタリック感が得られていることが判明した。

[0236] これに対して、比較例1のインク組成物は、活性水素を含む官能基を有する重合性化合物、および活性水素を含む官能基を有する連鎖移動剤を共に含まない例であり、硬化性が不十分であることが判明した。比較例2のインク組成物は、ヒンダードアミン化合物を含まない例であり、保存安定性、および印字安定性が不十分であった。また、比較例3～比較例5のインク組成物は、光ラジカル重合開始剤を含まない例であり、硬化性および印字安定性が不十分であることが判明した。

[0237] 比較例6および比較例7のインク組成物は、いずれも金属顔料を含有せず、保存安定性、硬化性、および印字安定性に優れていたが、印字物に金属光沢感が無かった。

[0238] 本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、さらに種々の変形が可能である。たとえば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成(たとえば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成)を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

請求の範囲

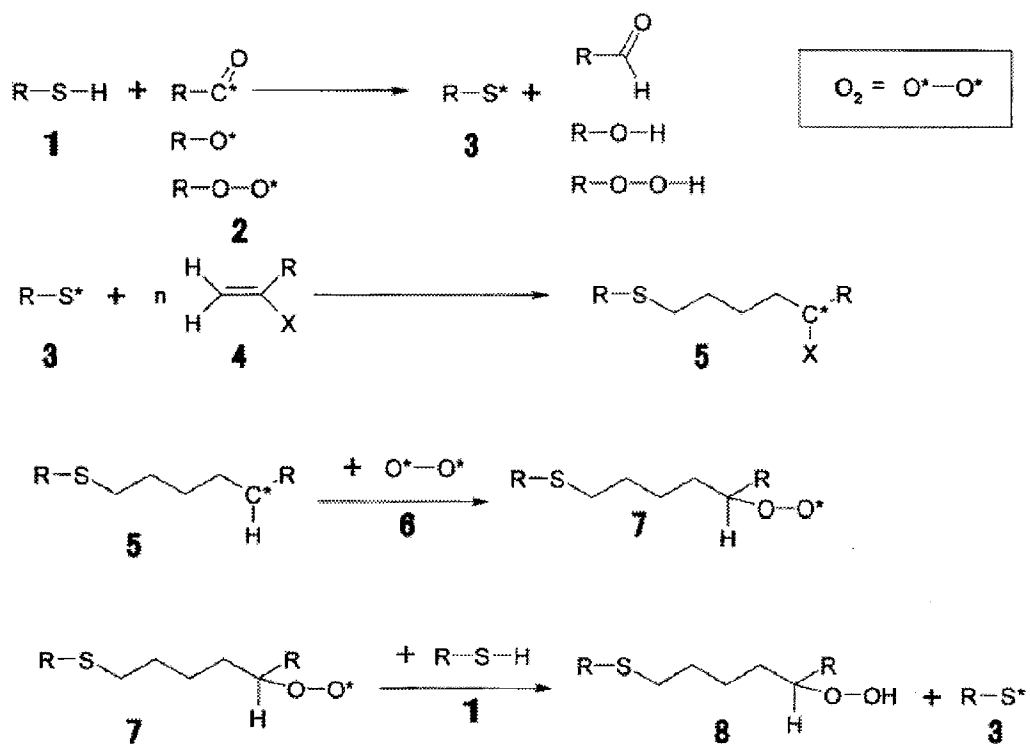
- [1] 重合性化合物と、
光ラジカル重合開始剤と、
ヒンダードアミン化合物と、
金属顔料と、
を含有し、
前記重合性化合物は、活性水素を含む官能基を有する、光硬化型インク組成物。
- [2] 請求項1において、
前記活性水素を含む官能基は、アミノ基、イミノ基、およびアルコール性水酸基から
選ばれる少なくとも1種である、光硬化型インク組成物。
- [3] 請求項1または請求項2において、
前記重合性化合物は、さらに不飽和二重結合を有する、光硬化型インク組成物。
- [4] 請求項3において、
前記不飽和二重結合は、ビニル基およびアリル基の少なくとも1種である、光硬化
型インク組成物。
- [5] 重合性化合物と、
光ラジカル重合開始剤と、
連鎖移動剤と、
ヒンダードアミン化合物と、
金属顔料と、
を含有し、
前記連鎖移動剤は、活性水素を含む官能基を有する、光硬化型インク組成物。
- [6] 請求項5において、
前記連鎖移動剤は、チオール化合物である、光硬化型インク組成物。
- [7] 請求項5または請求項6において、
前記重合性化合物として、さらに、活性水素を含む官能基を有する化合物を含有
する、光硬化型インク組成物。
- [8] 請求項7において、

前記活性水素を含む官能基を有する化合物は、ビニル基またはアリル基を有する、光硬化型インク組成物。

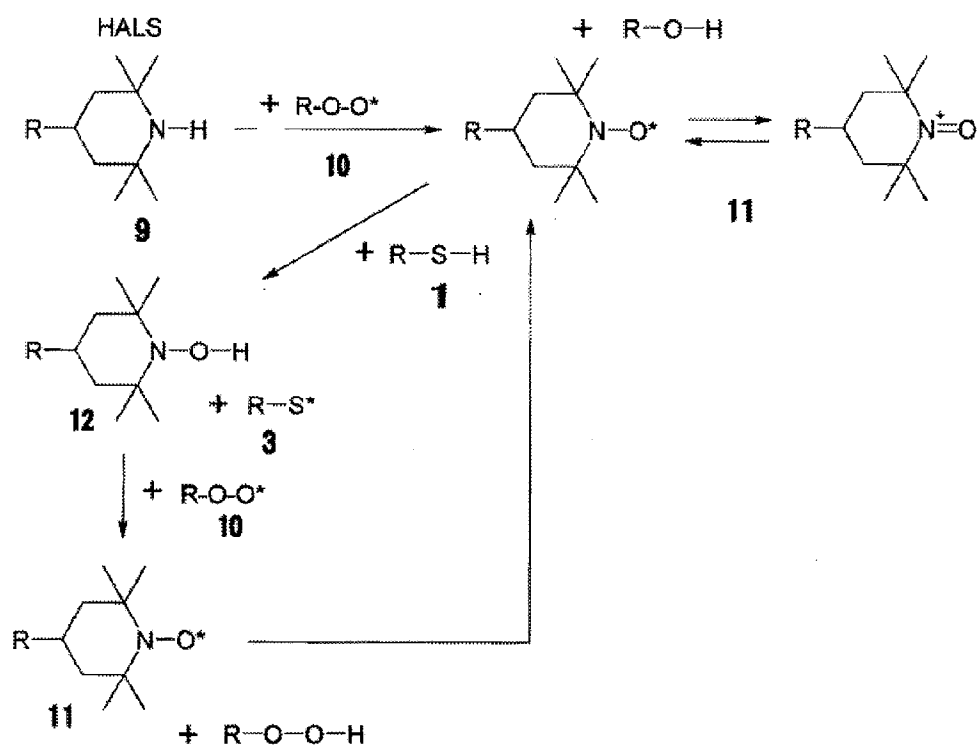
- [9] 請求項5ないし請求項8のいずれか1項において、
前記重合性化合物として、さらに、アクリル基またはメタアクリル基を有する化合物を含有する、光硬化型インク組成物。
- [10] 請求項1ないし請求項9のいずれか1項において、
前記ヒンダードアミン化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン構造を有する、光硬化型インク組成物。
- [11] 請求項1ないし請求項10のいずれか1項において、
前記金属顔料は、アルミニウムまたはアルミニウム合金である、光硬化型インク組成物。
- [12] 請求項1ないし請求項11のいずれか1項において、
前記金属顔料は、金属蒸着膜を粉砕して作製されたものである、インクジェット記録用光硬化型インク組成物。
- [13] 請求項1ないし請求項12のいずれか1項において、
前記金属顔料は、平板状粒子であって、
該平板状粒子の平面上の長径をX、短径をY、厚みをZとした場合、
該平板状粒子のX-Y平面の面積より求めた円相当径において、50%平均粒子径R50は、0.5～3 μm である、光硬化型インク組成物。
- [14] 請求項1ないし請求項13のいずれかにおいて、
前記金属顔料は、光の透過率が0.4%以上である、光硬化型インク組成物。
- [15] インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法であって、
請求項1ないし請求項14のいずれか1項に記載の光硬化型インク組成物を用いて、
メタリック調を有する画像を形成する、インクジェット記録方法。
- [16] 請求項15に記載のインクジェット記録方法によって情報が記録された記録物。
- [17] 請求項1ないし請求項16のいずれか1項に記載の光硬化型インク組成物を備えた、インクセット。

- [18] 請求項17に記載のインクセットを備えた、インクカートリッジ。
- [19] 請求項1ないし請求項14のいずれか1項に記載の光硬化型インク組成物、または請求項17に記載のインクセット、または請求項18に記載のインクカートリッジを備えた、インクジェット記録装置。

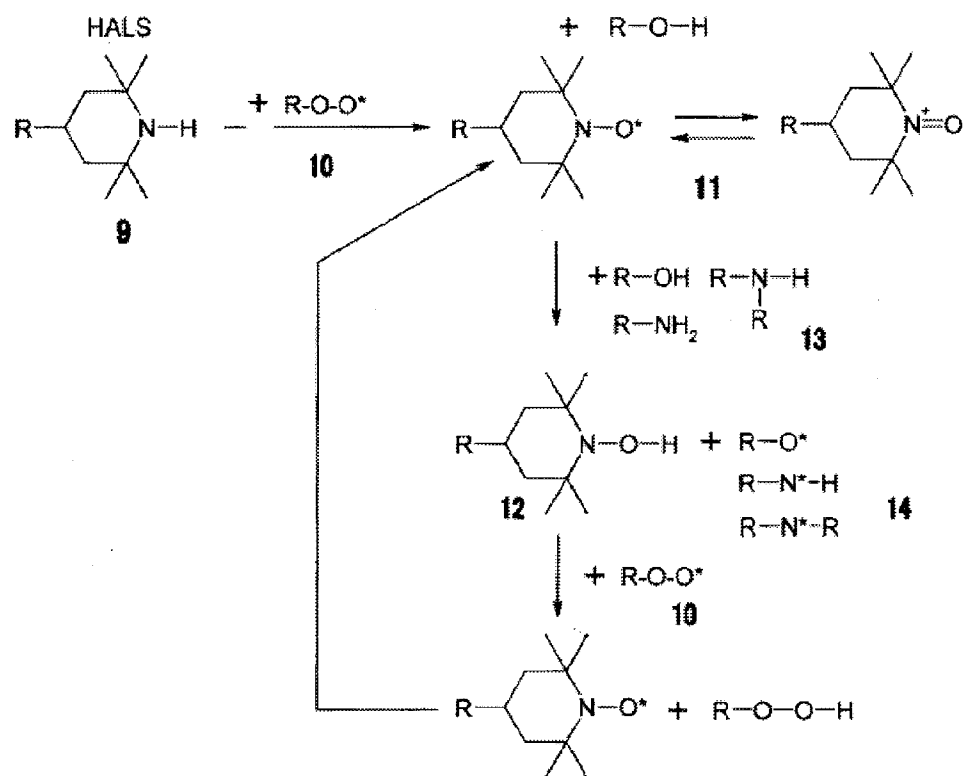
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01) i, B41J2/01(2006.01) i, B41M5/00(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, Y	JP 2008-75067 A (Seiko Epson Corp.), 03 April, 2008 (03.04.08), Full text (Family: none)	1-4, 11-19 5-10
P, X P, Y	JP 2008-138045 A (Seiko Epson Corp.), 19 June, 2008 (19.06.08), Full text (Family: none)	1-4, 11-19 5-10
Y	JP 2007-138084 A (Seiko Epson Corp.), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 September, 2008 (03.09.08)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2008 (16.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-191613 A (Seiko Advance Ltd.), 02 August, 2007 (02.08.07), Full text (Family: none)	1-19
Y	JP 2007-169451 A (Seiko Epson Corp.), 05 July, 2007 (05.07.07), Full text (Family: none)	1-19
Y	JP 2004-264435 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 24 September, 2004 (24.09.04), Full text (Family: none)	5-19
Y	JP 2005-350551 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 December, 2005 (22.12.05), Full text (Family: none)	5-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2008-75067 A (セイコーエプソン株式会社) 2008.04.03, 全文	1-4, 11-19
P, Y	(ファミリーなし)	5-10
P, X	JP 2008-138045 A (セイコーエプソン株式会社) 2008.06.19, 全文	1-4, 11-19
P, Y	(ファミリーなし)	5-10
Y	JP 2007-138084 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.06.07, 全文	1-19
	(ファミリーなし)	
Y	JP 2007-191613 A (株式会社セイコーアドバンス) 2007.08.02, 全文 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP 2007-169451 A (セイコーエプソン株式会社) 2007.07.05, 全文	1-19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝一

4 V

3 6 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	(ファミリーなし) JP 2004-264435 A (昭和電工株式会社) 2004. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	5-19
Y	JP 2005-350551 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 12. 22, 全文 (ファミリーなし)	5-19