

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148290 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2014.01) B41M 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056132
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 10 日(10.03.2014)
- (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 2013-061110 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 養父 克行(YOFU Katsuyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

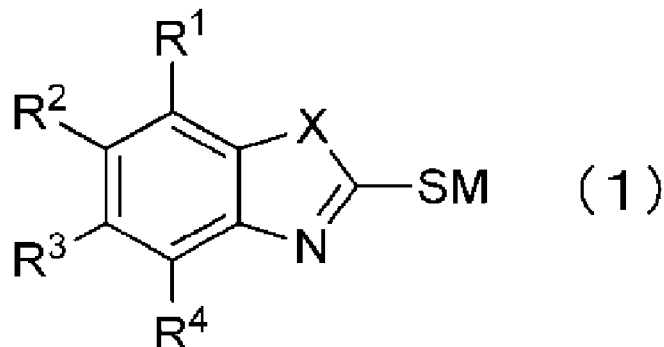
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INK COMPOSITION, INK SET, AND IMAGE FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: インク組成物、インクセット、及び画像形成方法



(57) Abstract: An ink composition containing (A)-(D): a polymerizable composition (A) having an ethylenic unsaturated group, a photopolymerizable initiator (B) other than a photopolymerizable initiator having a biimidazole structure, water (C), and a chain transfer agent precursor (D) indicated by general formula (1). In general formula (1), R¹-R⁴ indicate a hydrogen atom or a substituent group, X indicates an oxygen atom or a sulfur atom, and M indicates an alkali metal.

(57) 要約: 下記 (A) ~ (D) を含有するインク組成物: (A) エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、(B) ビイミダゾール構造を有する光重合開始剤を除く、光重合開始剤、(C) 水、および (D) 下記一般式 (1) で表される連鎖移動剤前駆体。一般式 (1) 中、R¹~R⁴は水素原子または置換基を示す。Xは酸素原子または硫黄原子を示す。Mはアルカリ金属を示す。



WO 2014/148290 A1

明 細 書

発明の名称： インク組成物、インクセット、及び画像形成方法
技術分野

[0001] 本発明は、インク組成物、インクセット、及び画像形成方法に関する。

背景技術

[0002] 画像データ信号に基づき、紙などの記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び熔融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。

インクジェット方式は、印刷時に版を必要とせず、必要とされる画像部のみにインク組成物を吐出して記録媒体上に直接画像形成を行うため、インク組成物を効率良く使用でき、ランニングコストが安い。更に、インクジェット方式は印刷装置も安価であり、騒音も少ない。このように、インクジェット方式は他の画像記録方式に比べて種々の利点を兼ね備えている。

インクジェット方式に用いるインク組成物として、放射線硬化性のインク組成物が知られている。この放射線硬化性インク組成物は、紫外線などの放射線の照射によりインク組成物中の重合性成分が重合して硬化するため、放射線非硬化性のインク組成物（溶剤系インク組成物）を用いた場合に比べて画像がにじみにくい等の利点がある。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明は、インクジェット方式を用いた画像記録方法に用いるのに好適な光重合性のインク組成物であって、特定の条件下においてより高い光重合効率を示すインク組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記インク組成物と、上記の特定の条件を作り出すための処理剤とから構成されるインクセットを提供することを課題とする。

また、本発明は、上記インク組成物またはインクセットを用いた画像形成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

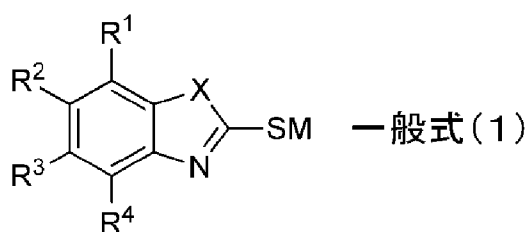
[0004] 本発明者は上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物を光重合させるに際し、特定の光重合開始剤と、酸性条件下で水素供与体として機能する特定の化合物（連鎖移動剤前駆体）とを共存させると、酸性条件下において、優れた光重合効率を示すことを見出した。そして、上記各成分と着色剤とを含有する水系組成物からなるインクを調製し、当該インクを記録媒体上に吐出して酸性条件下で光重合を行うと、にじみ等が少なく、堅牢性に優れ、高精度、高品位の画像形成が可能であることを見出した。本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0005] 本発明の上記課題は下記のインク組成物、インクセット、及び画像形成方法により解決された。

<1>下記（A）～（D）を含有するインク組成物：

- （A）エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、
- （B）ビミダゾール構造を有する光重合開始剤を除く、光重合開始剤、
- （C）水、および
- （D）下記一般式（1）で表される連鎖移動剤前駆体。

[0006] [化1]



[0007] 一般式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子または置換基を示す。Xは酸素原子または硫黄原子を示す。Mはアルカリ金属を示す。

<2>（A）エチレン性不飽和基を有する重合性化合物が、2以上の（メタ

）アクリルアミド基を有する（メタ）アクリルアミド化合物である、＜1＞に記載のインク組成物。

＜3＞（B）光重合開始剤が芳香族ケトン化合物である、＜1＞または＜2＞に記載のインク組成物。

＜4＞（E）着色剤を含有する、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載のインク組成物。

＜5＞（F）トリアルキルアミンを含有する、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載のインク組成物。

＜6＞＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載のインク組成物と、酸性化合物を含有する酸処理剤とからなるインクセット。

＜7＞酸性化合物が、分子量50以上200以下で、かつ25℃の水中における pK_a 1以上5以下の酸である、＜6＞に記載のインクセット。

＜8＞記録媒体上に、酸性化合物を含有する酸処理剤を付与する酸処理工程と、

酸処理工程後の該記録媒体上に＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載のインク組成物を付与して画像を形成するインク付与工程と、

活性エネルギー線を照射することにより、画像中の重合性化合物を重合させる光重合工程とを含む、画像形成方法。

[0008] 本明細書において、「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイル（ $-C(=O)CH=CH_2$ ）、および、メタクリロイル（ $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$ ）のいずれか又は双方を意味する。このことは、「（メタ）アクリル」、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリルアミド」の用語についても同様である。

本明細書において、特に断りがない限り、特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

本明細書において、各置換基の例として説明される各基の「基」は無置換の形態及び置換基を有する形態のいずれも包含する意味に用いる。例えば、「アルキル基」は置換基を有してもよいアルキル基を意味する。

本明細書において、「化合物」という語を末尾に付して呼ぶとき、あるいは化合物を特定の名称または化学式で示すときには、特に断りのない限り、当該化合物そのものに加え、その塩、錯体、そのイオンを含む意味に用いる。

本明細書において、「固形成分の総量」とは、組成物の全組成から溶剤成分を除いた成分の総質量、すなわち、不揮発成分の総質量をいう。

発明の効果

[0009] 本発明のインク組成物は重合性成分を含み、酸性条件下において、光照射（活性エネルギー線照射）による重合性成分の重合効率がより高められる。したがって、本発明のインク組成物を用いて画像を形成すれば、より堅牢で精度の高い画像を形成することができる。

本発明のインクセットは、インク組成物と、酸性条件を作り出す処理剤とから構成され、当該インクセットを用いることで、より堅牢で精度の高い画像形成が可能となる。

本発明の画像形成方法によれば、堅牢で、より精度の高い画像を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0011] [インク組成物]

本発明のインク組成物（以下、単に「インク」とも言う。）は、（A）エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、（B）特定の光重合開始剤、（C）水、および（D）特定の連鎖移動剤前駆体を少なくとも含有する。

すなわち、本発明のインク組成物は、上記成分（A）～（D）の各々を1種または2種以上含有する。

また、本発明のインク組成物は、1種又は2種以上の（E）着色剤を含有

しうる。インク組成物が着色剤を含有しない場合は、クリアインクとして使用することができ、着色剤を含有する場合はカラー画像形成用途に用いることができる。

また、本発明に用いるインク組成物は、1種又は2種以上の(F)トリアルキルアミンを含有してもよい。インク組成物がトリアルキルアミンを含有することで、重合性化合物の光重合効率をより向上させることができる。

本発明に用いるインク組成物は、インクジェット方式を用いた画像形成のためのインクとして好適に用いることができる。

本発明のインク組成物は、上記各成分を組合せて含有することにより、酸性条件下における重合感度に優れる。当該インク組成物を用いて記録媒体上に画像を形成し、酸性条件下でUV等の活性エネルギー線を照射することで、耐ブロッキング性に優れた画像を形成することができる。

[0012] <(A) エチレン性不飽和基を有する重合性化合物>

エチレン性不飽和基を有する重合性化合物（以下、単に「重合性化合物」ともいう。）は、分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であり、光重合開始剤によって重合反応を開始する化合物であれば特に限定されない。重合性化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよい。

本発明においては、重合性化合物は、膜質向上と溶解性の両立の観点から、分子量は50～2000が好ましく、80～1500がより好ましく、100～800がさらに好ましい。

[0013] なお、エチレン性不飽和基とは、炭素－炭素二重結合を有する基である。この炭素－炭素二重結合は他の飽和結合と共役していてもよいが、ベンゼン環のような安定な芳香環における二重結合はエチレン性不飽和基には含まれない。

[0014] エチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ）、（メタ）アクリロイル基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 〕、ビニルスルホニル基（ $-\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）、マレイミドのよう

な $-C(=O)CH=CHC(=O)-$ の部分構造を有する基が挙げられる。
。

ここで、ビニル基を有する構造としては、 $-O-CH=CH_2$ 、 $>N-CH=CH_2$ 、 $-S-CH=CH_2$ 、 $-O-CH_2CH=CH_2$ 、スチレンの $-CH=CH_2$ などが挙げられ、(メタ)アクリロイル基を有する構造としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミド基などが挙げられる。

本発明に用いる重合性化合物は、分子中の末端に炭素-炭素二重結合を有する化合物もしくは、分子中にマレイミド環基を有する化合物が好ましい。

[0015] 本発明に用いる重合性化合物は、インク組成物の吐出安定性の観点から、水溶性の化合物であることが好ましい。本発明に用いる重合性化合物の溶解度は、特に限定されないが、 $25^{\circ}C$ における水への溶解度が2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、20質量%以上であることが特に好ましく、任意の割合で水と均一に混合するものが最も好ましい。

[0016] 本発明に用いる重合性化合物として、具体的には、(メタ)アクリルアミド化合物、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物、マレイミド化合物、ビニルスルホン化合物、N-ビニルアミド化合物が挙げられる。本発明に用いる重合性化合物として分子内にエチレン性不飽和基を1つ有する化合物を用いてもよいが、硬化性をより高める観点から、本発明に用いる重合性化合物は、分子内にエチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物を含むことが好ましく、分子内にエチレン性不飽和基を3つ以上有する化合物を含むことがさらに好ましい。分子内にエチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物を含ませた場合には、本発明における画像形成方法の光重合方法はすなわち光硬化方法となる。本発明に用いる重合性化合物は、好ましくは(メタ)アクリルアミド化合物、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物であり、なかでも、分子内に(メタ)アクリルアミド基を2つ以上有する(メタ)アクリルアミド化合物を好適に用いることができる。

本発明のインク組成物には、上記重合性化合物を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、(メタ)アクリルアミド化合物、(メタ)アクリレート化合物、ビニル化合物、マレイミド化合物、ビニルスルホン化合物、及びN-ビニルアミド化合物から選択される2種以上を混合して用いることが好ましく、その内、少なくとも1種が(メタ)アクリルアミド化合物であることがより好ましい。

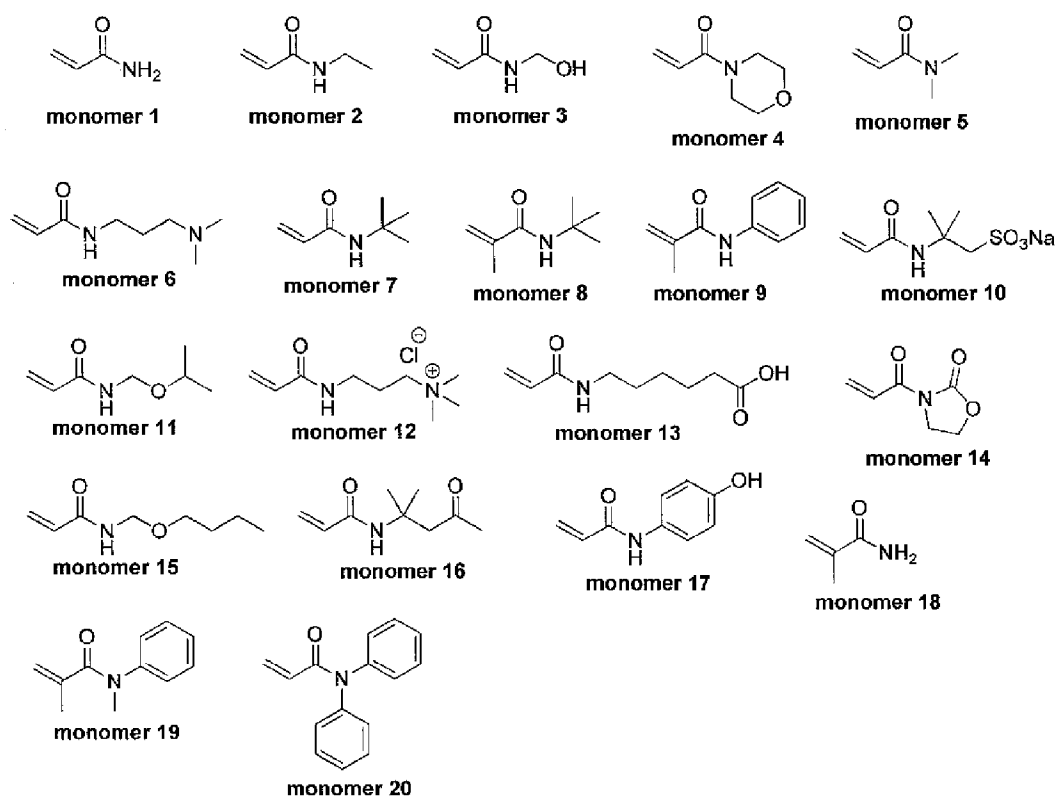
また、上記重合性化合物は、水溶性向上の観点から、分子内にポリ(エチレンオキシ)鎖、ポリ(プロピレンオキシ)鎖、イオン性基(例えばカルボキシル基、スルホ基など)、水酸基等を有していてもよい。

[0017] — (メタ)アクリルアミド化合物 —

以下に、本発明に用いる単官能(メタ)アクリルアミド化合物及び多官能(メタ)アクリルアミド化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

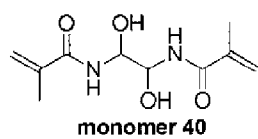
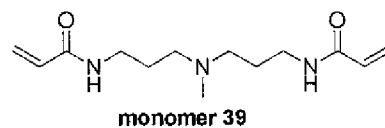
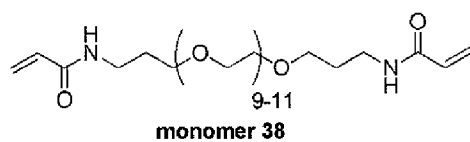
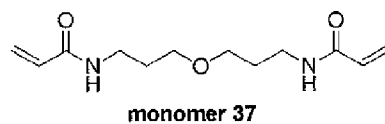
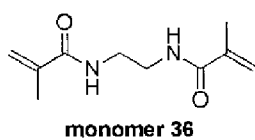
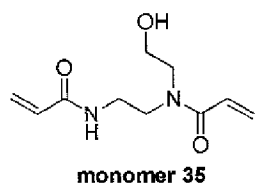
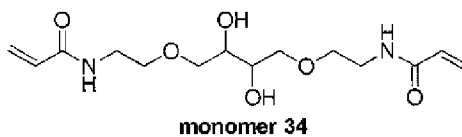
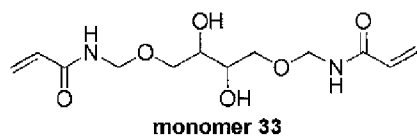
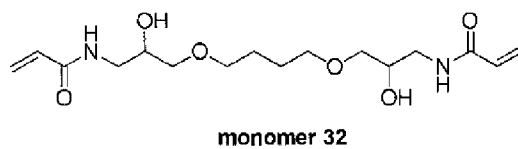
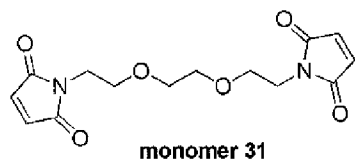
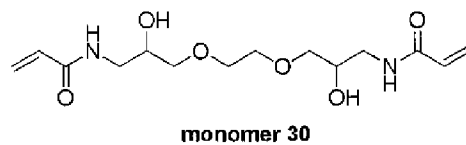
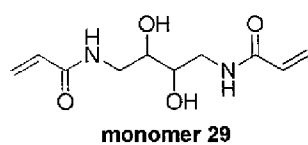
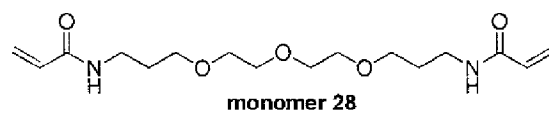
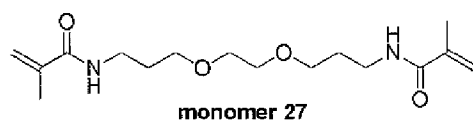
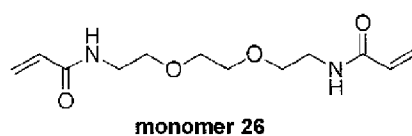
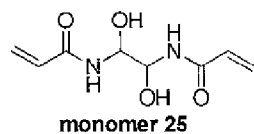
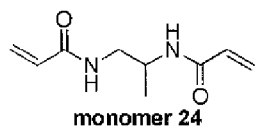
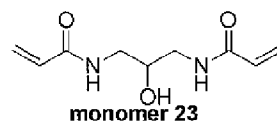
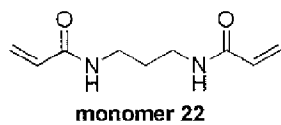
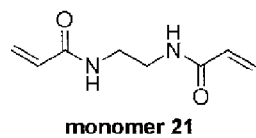
[0018] [化2]

(単官能(メタ)アクリルアミド)



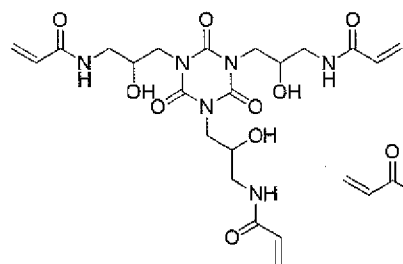
[0019] [化3]

(多官能(メタ)アクリルアミド)

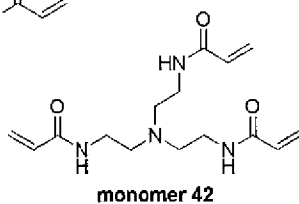


[0020]

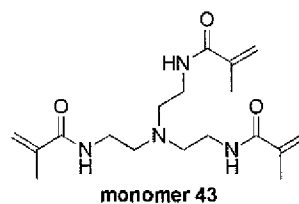
[化4]



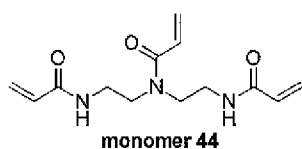
monomer 41



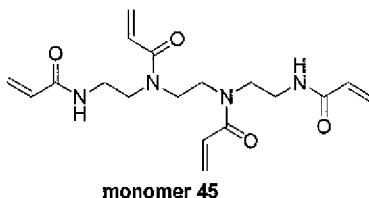
monomer 42



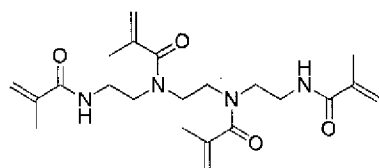
monomer 43



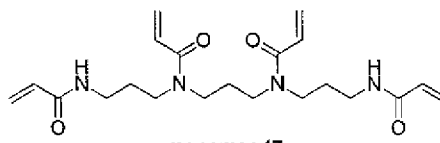
monomer 44



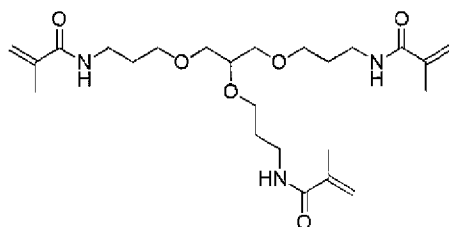
monomer 45



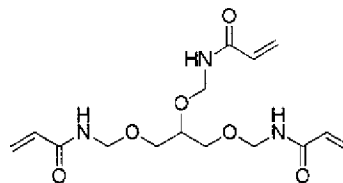
monomer 46



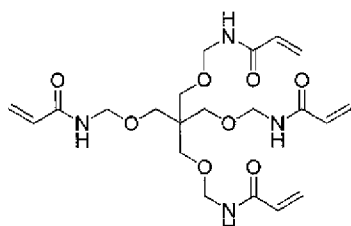
monomer 47



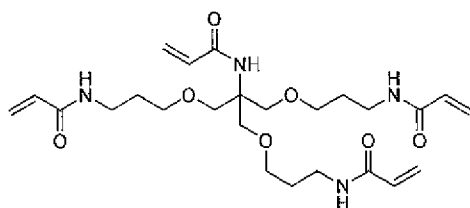
monomer 48



monomer 49



monomer 50



monomer 51

[0021] 硬化性、溶解性の観点から、上記の例示アクリルアミド化合物のうち、monomer 21、27、28、42、44、51が好適に用いられる。

[0022] これらの（メタ）アクリルアミド化合物は、通常のアクリルアミド化合物の合成方法（例えば、Journal of the American Chemical Society, 1979, 101, 5383）で合成することができる。

[0023] －（メタ）アクリレート化合物－

以下に、本発明に用いる単官能（メタ）アクリレート化合物及び多官能（メタ）アクリレート化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0024] 単官能（メタ）アクリレート化合物としては、イソアミル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソアミルスチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、2－エチルヘキシルジグリコール（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2－（メタ）アクリロキシエチルコハク酸、2－（メタ）アクリロキシエチル－2－ヒドロキシエチルフタル酸、ラクトン変性可とう性（メタ）アクリレート、 ϵ －ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、2－（2－エトキシエトキシ）エチルアクリレート、シクロペンテニルアクリレート、シクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等が挙げられる。

[0025] 多官能（メタ）アクリレート化合物としては、ビス（4－アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化（2）ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート

(ネオペンチルグリコールエチレンオキサイド 2 モル付加物をジアクリレート化した化合物)、プロポキシ化 (2) ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート (ネオペンチルグリコールプロピレンオキサイド 2 モル付加物をジアクリレート化した化合物)、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) 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、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) 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、テトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ (メタ) アクリレート、変性グリセリントリ (メタ) アクリレート、変性ビスフェノール A ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のプロピレンオキシド (PO) 付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のエチレンオキシド (EO) 付加物ジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0026] 本発明に用いるインク組成物中の重合性化合物の含有量は、インク組成物の固形成分の総量 100 質量部に対して、1～50 質量部が好ましく、1～40 質量部がより好ましく、1～30 質量部がさらに好ましい。

[0027] < (B) 光重合開始剤 >

本発明のインク組成物は、少なくとも 1 種の光重合開始剤を含有する。但し、本発明のインク組成物には、ビミダゾール構造を有する光重合開始剤

は含まれない。

本発明に用いる光重合開始剤は、ビミダゾール構造を有さなければ特に制限されず、例えば、芳香族ケトン化合物及びチオ化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。インク中における経時安定性と反応性の観点からは、芳香族ケトン化合物を用いることが好ましい。

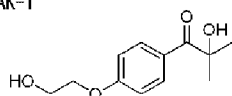
[0028] 本発明に用いる光重合開始剤は、揮発抑止と溶解性の観点から、分子量は100～2000が好ましく、200～1800がより好ましく、300～1500がさらに好ましい。

[0029] 本発明において光重合開始剤として用いうる芳香族ケトン化合物は、光重合開始剤として機能する限り制限はないが、例えば、下記の化合物が挙げられる。

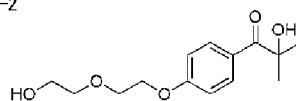
[0030]

[化5]

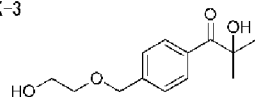
AK-1



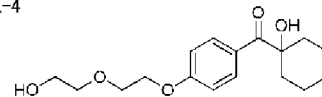
AK-2



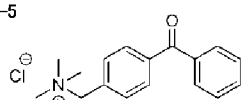
AK-3



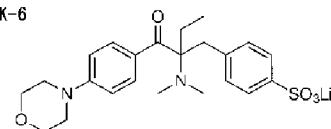
AK-4



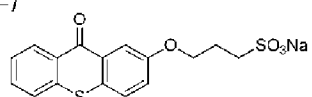
AK-5



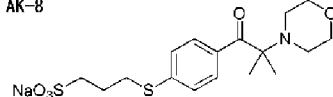
AK-6



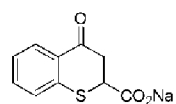
AK-7



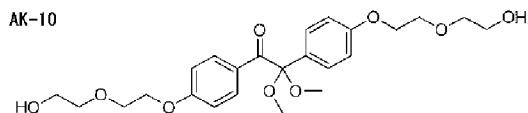
AK-8



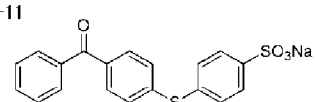
AK-9



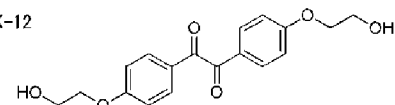
AK-10



AK-11



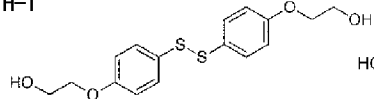
AK-12



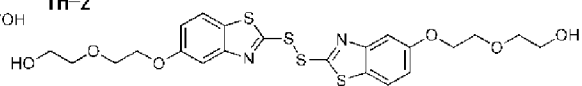
[0031] また、光重合開始剤として本発明に用いるチオ化合物として、例えば、下記の化合物が挙げられる。

[0032] [化6]

TH-1



TH-2



[0033] 本発明のインク組成物中の光重合開始剤の含有量は、インク組成物の固形成分の総量 100 質量部に対して、0.1～40 質量部が好ましく、1～30 質量部がより好ましく、5～20 質量部がさらに好ましい。

また、本発明のインク組成物では、重合性化合物 100 質量部に対して、光重合開始剤を 0.1～30 質量部用いることが好ましく、1～20 質量部用いることがより好ましく、5～15 質量部用いることがさらに好ましい。

[0034] < (C) 水 >

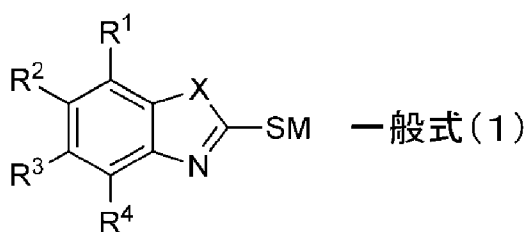
本発明のインク組成物は水を含有する。水はインク組成物の媒体として機能する。本発明のインク組成物に用いる水は、イオン交換水、蒸留水などのイオン性不純物を含まない水が好ましい。

[0035] 本発明のインク組成物中の水の含有量は用途等に応じて適宜選択されうるが、インク組成物中、10～90 質量%であることが好ましく、40～80 質量%であることがより好ましい。

[0036] < (D) 連鎖移動剤前駆体 >

本発明のインク組成物は、下記一般式 (1) で表される連鎖移動剤前駆体（以下、単に「連鎖移動剤前駆体」ということがある。）を含有する。

[0037] [化7]



[0038] 一般式 (1) において、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子または置換基を示す。X は、酸素原子または硫黄原子を示す。M はアルカリ金属を示す。

[0039] 一般式 (1) で表される連鎖移動剤前駆体は、酸性条件下で $-SM$ が $-SH$ に変化することで連鎖移動剤（水素供与体）として機能する。すなわち、光重合開始剤により生じたラジカル種により連鎖移動剤の $-SH$ から水素原

子が引き抜かれ、当該連鎖移動剤が活性なラジカル種に変化する。ラジカル化した連鎖移動剤はエチレン性不飽和基を有する重合性化合物に対して重合促進剤として作用する。連鎖移動剤前駆体は、中性またはアルカリ性条件では $-SM$ が $-SH$ に変化しにくく、水素供与体としては機能しない。したがって、一般式(1)の連鎖移動剤前駆体を配合した上でインク組成物のpHを中性～アルカリ性として、インク組成物の保存安定性をより向上させることができる。他方、光重合(以下、「光重合反応」ともいう。)の際にインク組成物を酸性にすることにより、当該インク組成物の硬化性をより向上させることができる。

[0040] 一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ として採用しうる置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキル基、さらに好ましくはトリフルオロメチル)、アリール基(好ましくは炭素数6～15、より好ましくは炭素数6～12のアリール基)、ヘテロ環基(5または6員環が好ましい。環構成原子として酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有することが好ましい。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、さらに好ましくは炭素数1～3のアルコキシ基)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～15、より好ましくは炭素数6～12のアリールオキシ基)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキルチオ基)、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む。)、アシル基(好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～5、さらに好ましくは炭素数2～3のアシル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～5、さらに好ましくは炭素数2～3のアルコキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～16、より好ましくは炭素数7～13のアリールオキシカルボニル基)、アシルアミド基(好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～5、さらに好ましくは炭素数2～3

のアシルアミド基)、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは1~5、さらに好ましくは炭素数1~3のアルキルスルホニル基)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~15、より好ましくは炭素数6~12のアリール基スルホニル基)、シアノ基が挙げられる。

[0041] 一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ のすべてが水素原子である形態、又は、 $R^1 \sim R^4$ のいずれか1つが電子吸引性基で残りが水素原子である形態も好ましい。当該電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、アシル基(好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~5、さらに好ましくは炭素数2~3のアシル基)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~5、さらに好ましくは炭素数2~3のアルコキシカルボニル基)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~16、より好ましくは炭素数7~13のアリーロキシカルボニル基)、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは1~5、さらに好ましくは炭素数1~3のアルキルスルホニル基)、スルファモイル基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5、さらに好ましくは炭素数1~3のアルコキシ基)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~15、より好ましくは炭素数6~12のアリーロキシ基)が挙げられる。当該電子吸引性基は、より好ましくはハロゲン原子(好ましくは塩素原子)又はアルコキシ基(好ましくはメトキシ又はエトキシ)である。

[0042] 一般式(1)のMで表されるアルカリ金属は、ナトリウムまたはカリウムであることが好ましい。

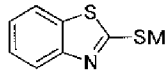
[0043] 本発明において、一般式(1)で表される連鎖移動剤前駆体は、揮発抑止と溶解性の観点から、分子量は50~1500が好ましく、80~1000がより好ましく、100~500がさらに好ましい。

[0044] 以下に、前記一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記例示化合物中、Mはナトリウ

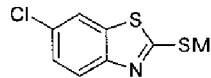
ムまたはカリウムを示す。

[0045] [化8]

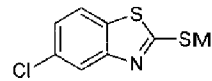
B-1



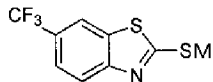
B-2



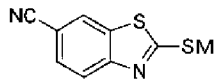
B-3



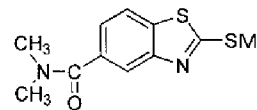
B-4



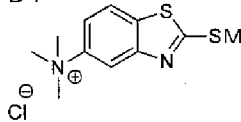
B-5



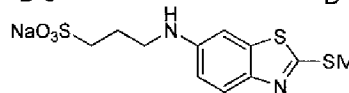
B-6



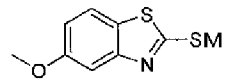
B-7



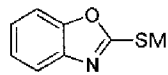
B-8



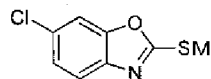
B-9



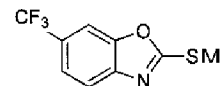
B-10



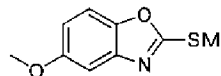
B-11



B-12



B-13



[0046] 本発明のインク組成物中の連鎖移動剤前駆体の含有量は、インク組成物の固形成分の総量 100 質量部に対して、0.1～40 質量部であることが好ましく、1～30 質量部であることがより好ましく、1～20 質量部であることがさらに好ましい。

[0047] 本発明に用いるインク組成物中の連鎖移動剤前駆体の含有量は、該組成物中の光重合開始剤の含有量 100 質量部に対して、5～1500 質量部であることが好ましく、10～1000 質量部であることがより好ましく、20～500 質量部であることがさらに好ましい。

[0048] <その他の成分>

本発明のインク組成物には、必要に応じて他の成分、例えば、着色剤、ト

リアルキルアミン、媒体、および分散剤から選ばれる1種又は2種以上を含有してもよい。

[0049] − (E) 着色剤 −

本発明のインク組成物に用いる着色剤は、単色画像の形成のみならず、多色画像（例えばフルカラー画像）の形成にも用いることができ、所望の1色または2色以上を選択して画像を形成することができる。フルカラー画像を形成する場合、インク組成物を、例えば、マゼンタ色調インク、シアン色調インクおよびイエロー色調インクとして用いることができる。また、更にブラック色調インクとして用いてもよい。

[0050] また本発明のインク組成物は、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、黒（K）の色調以外のレッド（R）、グリーン（G）、ブルー（B）、白色（W）の色調のインク組成物や、いわゆる印刷分野における特色のインク組成物等として用いることができる。

上記の各色調のインク組成物は、着色剤（例えば顔料）の色相を所望により変更することにより調製できる。

[0051] 本発明のインク組成物は、着色剤として、公知の染料、顔料等を特に制限なく用いることができる。形成した画像の着色性の観点からは、水に殆ど不溶であるかまたは難溶である着色剤が好ましい。具体的には、各種顔料、分散染料、油溶性染料、J会合体を形成する色素等を挙げることができ、さらに耐光性を考慮すると、顔料であることがより好ましい。

[0052] 本発明のインク組成物に用いられる顔料の種類に特に制限はなく、通常の有機もしくは無機顔料を用いることができる。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。アゾ顔料としては、例えば、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が挙げられる。多環式顔料としては、例えば、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、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料などが挙げられる。染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなどが挙げられる。

[0053] 無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラックなどが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、カーボンブラックとしては、例えば、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ものが挙げられる。

[0054] 本発明に用いることができる顔料の具体例としては、特開 2007-100071 号公報の段落番号 0142～0145 に記載の顔料などが挙げられる。

[0055] また、本発明のインク組成物に着色成分として染料を用いる場合には、染料を水不溶性の担体に保持したものを着色剤として用いることができる。染料としては公知の染料を特に制限なく用いることができ、例えば、特開 2001-115066 号公報、特開 2001-335714 号公報、特開 2002-249677 号公報等に記載の染料を本発明においても好適に用いることができる。また、担体としては、水に不溶または水に難溶であれば特に制限なく、無機材料、有機材料およびこれらの複合材料を用いることができる。具体的には、特開 2001-181549 号公報、特開 2007-169418 号公報等に記載の担体を本発明においても好適に用いることができる。

染料を保持した担体（着色剤）はそのまま、あるいは必要に応じて分散剤を併用して用いることができる。分散剤としては後述する分散剤を好適に用いることができる。

[0056] 上記の着色剤は、1 種単独でも、複数種を選択して組み合わせて使用してもよい。

本発明のインク組成物中の着色剤の含有量は、色濃度、粒状性、インク安

定性、吐出信頼性の観点から、1～25質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。また、本発明のインク組成物は、インク組成物中の着色剤含有量が比較的高い、6質量%～25質量%の場合でも、十分な硬化性を得ることが出来る。

[0057] – (F) トリアルキルアミン –

本発明に用いるインク組成物に (F) トリアルキルアミンを含有させることで、光重合効率をより高めることができる。そのメカニズムはまだ定かではないが、以下のように推定される。

重合性化合物の重合反応は、重合開始過程あるいは連鎖過程で生じたフリーラジカルにより引き起こされる。しかし、酸素分子が存在すると、このフリーラジカルは重合性化合物に対し不活性な過酸化ラジカルへと変化し、重合反応が進行しにくくなる。一方、重合反応系にトリアルキルアミンを添加した場合には、上記過酸化ラジカルによりトリアルキルアミンの水素が引き抜かれ、重合性化合物に対して活性なアミノラジカルが生成し、重合反応が進行すると考えられる。

[0058] 本発明に用いるトリアルキルアミンは、下記式 (TA) で表される。



式 (TA) 中、 R^{ta} は置換または無置換のアルキル基を示す。当該アルキル基の炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。 R^{ta} が有しうる置換基に特に制限はないが、例えば、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基が挙げられ、より好ましくは水酸基である。

[0059] 本発明に用いるトリアルキルアミンの具体例としては、例えば、N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルグリシン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノールが挙げられ、なかでもN-メチルジエタノールアミン、トリエ

チルアミンまたはトリイソプロパノールアミンを好適に用いることができる。

[0060] 本発明に用いるインク組成物中のトリアルキルアミンの含有量は、インク組成物の固形成分の総量 100 質量部に対して、0.1～20 質量部が好ましく、0.5～10 質量部がより好ましく、1～5 質量部がさらに好ましい。

[0061] ー媒体ー

本発明のインク組成物は上記成分 (C) の水以外にも、媒体 (溶剤) 成分を含有しうる。このような媒体として、例えば水溶性有機溶剤が挙げられる。

[0062] 水溶性有機溶剤としては、例えば、アルコール、ケトン、エーテル化合物、アミド化合物、ニトリル化合物、スルホン化合物が挙げられる。これらのうちアルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールが挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。エーテル化合物としては、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミドが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルが挙げられる。スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランが挙げられる。

[0063] インク組成物中の媒体の含有量は、個々の用途等に応じて適宜選択されるが、インク組成物中、10～95 質量%であることが好ましく、30～90 質量%であることがより好ましい。

[0064] ー分散剤ー

本発明のインク組成物が水系であり、着色剤が顔料である場合、分散剤によって水系溶媒に分散された着色粒子 (以下、単に「着色粒子」という) を含有するインク組成物とすることができる。

分散剤としては、ポリマー分散剤でも低分子の界面活性剤型分散剤でもよい。また、ポリマー分散剤としては水溶性ポリマー分散剤でも水不溶性ポリマー分散剤の何れでもよい。本発明においては、分散安定性とインクジェット方式に適用した場合の吐出性の観点から、水不溶性ポリマー分散剤であることが好ましい。

[0065] 水不溶性ポリマー分散剤（以下、単に「分散剤」ということがある）は、水不溶性のポリマーであって、顔料を分散可能であれば特に制限はなく、従来公知の水不溶性ポリマー分散剤を用いることができる。水不溶性ポリマー分散剤は、例えば、疎水性の構成単位と親水性の構成単位の両方を含んで構成することができる。

[0066] ここで、疎水性の構成単位を構成するモノマーとしては、スチレン系モノマー、アルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

また、親水性の構成単位を構成するモノマーとしては、親水性基を含むモノマーであれば特に制限はない。この親水性基としては、ノニオン性基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等を挙げることができる。なお、ノニオン性基は、水酸基、（窒素原子が無置換の）アミド基、アルキレンオキシド重合体（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等）に由来する基、糖アルコールに由来する基等が挙げられる。

上記親水性構成単位は、分散安定性の観点から、少なくともカルボキシル基を含むことが好ましく、ノニオン性基とカルボキシル基を共に含む形態であることもまた好ましい。

[0067] 水不溶性ポリマー分散剤として、具体的には、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0068] 水不溶性ポリマー分散剤は、顔料の分散安定性の観点から、カルボキシル

基を含むビニルポリマーであることが好ましく、疎水性の構成単位として少なくとも芳香族基含有モノマーに由来する構成単位を有し、親水性の構成単位としてカルボキシル基を含む構成単位を有するビニルポリマーであることがより好ましい。

[0069] また、水不溶性ポリマー分散剤の重量平均分子量は、顔料の分散安定性の観点から、3,000～200,000が好ましく、より好ましくは5,000～100,000、さらに好ましくは5,000～80,000、特に好ましくは10,000～60,000である。

[0070] 着色粒子における分散剤の含有量は、顔料の分散性、インク着色性、分散安定性の観点から、顔料100質量部に対し、分散剤が10～90質量部であることが好ましく、20～70質量部であることがより好ましく、30～50質量部であることがさらに好ましい。

着色粒子中の分散剤の含有量が、上記範囲であることにより、顔料が適量の分散剤で被覆され、粒径が小さく経時安定に優れた着色粒子を得やすい傾向となり好ましい。

[0071] 着色粒子は、例えば、顔料、分散剤、必要に応じて溶媒（好ましくは有機溶剤）等を含む混合物を、分散機により分散することで着色粒子分散物として得ることができる。

[0072] 着色粒子分散物は、例えば、前記顔料と、前記水不溶性ポリマー分散剤と該分散剤を溶解または分散する有機溶剤との混合物に、塩基性物質を含む水溶液を加える工程（混合・水和工程）の後、有機溶剤を除く工程（溶剤除去工程）を設けることにより製造することができる。これにより、顔料が微細に分散され、保存安定性に優れた着色粒子の分散物を作製することができる。

[0073] 有機溶剤は、水不溶性ポリマー分散剤を溶解または分散することが必要であるが、これに加えて水に対してある程度の親和性を有することが好ましい。具体的には、20℃下で水に対する溶解度が10～50質量%以下であるものが好ましい。

[0074] 上記塩基性物質は、ポリマーが有することがあるアニオン性基（好ましくは、カルボキシル基）の中和に用いられる。アニオン性基の中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる着色粒子の分散物の液性が、例えば pH が 4.5 ～ 10 であるものが好ましい。前記ポリマーの望まれる中和度により、pH を決めることもできる。

[0075] 有機溶剤の好ましい例としては、上述のインク組成物が含有しうる「媒体」で説明した水溶性有機溶剤が挙げられる。なかでもイソプロパノール、アセトンおよびメチルエチルケトンが好ましく、特に、メチルエチルケトンが好ましい。有機溶剤は、1 種単独で用いても複数併用してもよい。

[0076] 着色粒子分散物の製造工程での有機溶剤の除去は、特に方法が限定されるものではなく、減圧蒸留等の公知に方法により除去できる。

本発明のインク組成物において、上記着色粒子は、1 種単独または 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0077] 本発明において着色剤（または着色粒子）の体積平均粒径は、10 ～ 200 nm が好ましく、10 ～ 150 nm がより好ましく、10 ～ 100 nm がさらに好ましい。体積平均粒径が 200 nm 以下であることで色再現性が良好になり、インクジェット方式の場合には打滴特性が良好になる。また、体積平均粒径が 10 nm 以上であることで、耐光性が良好になる。

また、着色剤（または着色粒子）の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布または単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ着色剤を、2 種以上混合して使用してもよい。

なお、着色剤（または着色粒子）の体積平均粒径および粒径分布は、例えば、光散乱法を用いて測定することができる。

[0078] <インク組成物の物性>

本発明のインク組成物の表面張力（25℃）は、20 mN/m 以上 60 mN/m 以下であることが好ましい。より好ましくは、20 mN/m 以上 45 mN/m 以下であり、さらに好ましくは、25 mN/m 以上 40 mN/m 以下である。

表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学株式会社製）を用い、インク組成物を25℃の条件下で測定される。

[0079] また、本発明のインク組成物の25℃での粘度は、1.2 mPa・s以上15.0 mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは2 mPa・s以上13 mPa・s未満であり、更に好ましくは2.5 mPa・s以上10 mPa・s未満である。

粘度は、VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYO CO. LTD製）を用い、インク組成物を25℃の条件下で測定される。

[0080] インク組成物のpHは、インク組成物の安定性の観点から、pH6～11が好ましい。後述のインクセットとする場合は、酸処理剤との接触によってインク組成物が高速で凝集することが好ましいため、pH7～10がより好ましく、pH7～9がさらに好ましい。

[0081] [インクセット]

本発明のインクセットは、少なくとも、上述したインク組成物のパーツと、このインク組成物と接触して凝集体を形成可能な酸処理剤とからなる。

インク組成物と、酸処理剤とを用いて画像を形成することにより、良好な画像品質で、硬化感度が高く、耐ブロッキング性に優れた画像が形成できる。

以下、インクセットを構成する酸処理剤について説明する。

[0082] <酸処理剤>

インクセットを構成する酸処理剤は、少なくとも1種の酸性化合物を少なくとも含み、必要に応じてその他の成分を含んで構成される。当該その他の成分としては、例えば、前述の水溶性有機溶剤やカチオン性ポリマーが挙げられる。

本発明に用いる酸処理剤は通常は水溶液である。

[0083] [酸性化合物]

酸処理剤に用いる酸性化合物は、記録媒体上においてインク組成物と接触

することにより、インク組成物を凝集（固定化）することができ、固定化剤として機能する。例えば、酸処理剤を記録媒体（好ましくは、塗工紙）に付与した状態で、この記録媒体にインク組成物を着滴すれば、インク組成物中の成分を凝集させることができ、インク組成物を記録媒体上に固定化することができる。

また、酸処理剤を記録媒体に付与しておくことで、その上に着滴させたインク組成物の重合効率を向上させることができる。

[0084] 酸処理剤に含まれる酸性化合物としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、シュウ酸、酢酸、及び安息香酸から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。揮発抑制と溶媒への溶解性の両立という観点から、酸性化合物は分子量35以上1000以下の酸が好ましく、分子量50以上500以下の酸がさらに好ましく、分子量50以上200以下の酸が特に好ましい。また、 pK_a （25℃、水中）としては、インクにじみ防止と光硬化性の両立という観点から、 -10 以上7以下の酸が好ましく、1以上7以下の酸がより好ましく、1以上5以下の酸が特に好ましい。

[0085] これらの中でも、水溶性の高い酸が好ましい。また、インク組成物と反応してインク全体を固定化させる観点から、3価以下の酸が好ましく、2価以上3価以下の酸が特に好ましい。

本発明において、酸性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0086] 酸処理剤が水溶液である場合、酸処理剤の pH （25℃）は、0.1～6.8であることが好ましく、0.5～6.0であることがより好ましく、0.8～5.0であることがさらに好ましい。

[0087] 酸処理剤中の酸性化合物の含有量は、40質量%以下が好ましく、15～40質量%がより好ましく、15質量%～35質量%がさらに好ましく、20質量%～30質量%が特に好ましい。酸処理剤中の酸性化合物の含有量を15～40質量%とすることでインク組成物中の成分をより効率的に固定化することができる。

[0088] 酸性化合物の記録媒体への付与量としては、インク組成物を凝集させるに足る量であり、かつ、連鎖移動剤前駆体が水素供与体に変化しうる量であれば特に制限はないが、インク組成物を固定化し易いとの観点から、0.5 g/m²～4.0 g/m²であることが好ましく、0.9 g/m²～3.75 g/m²であることがより好ましい。

[0089] [光重合]

本発明の画像形成方法において、本発明のインク組成物を酸性条件下で紫外線等の活性エネルギー線を照射することで、インク組成物中の重合性化合物を効率的に光重合させることができる。この光重合により、より堅牢で精度の高いインク画像の形成が可能となる。光重合に際しては、後述の活性エネルギー線照射工程が好ましく適用される。

[0090] <酸性条件下>

酸性条件下とは、少なくとも1種の酸が溶液中に存在する酸性状態の反応系を意味する。反応系中の酸の含有量としては、重合性化合物の重合反応が進行する量であれば特に制限はないが、インク組成物を凝集させて固定化し易くする観点も考慮すると、インク組成物の固形成分の総量100質量部に対して、0.1～1000質量部であることが好ましく、1～500質量部であることがより好ましく、10～300質量部であることがさらに好ましい。反応系が水溶液の場合、上記酸性条件は、pH1以上7未満が好ましく、pH2以上7未満がより好ましく、pH3以上7未満がさらに好ましい。上記酸としては、前述の「酸性化合物」として例示したものを挙げるができる。

[0091] <画像形成>

上記の光重合反応を利用して行う画像形成は好ましくは、前記インクセットのパーツである酸処理剤を記録媒体上に付与する酸処理工程（酸処理剤付与工程）と、該記録媒体上の所定部に前記インク組成物を付与して画像部を形成するインク付与工程と、活性エネルギー線を照射することにより、形成された画像部中の重合性化合物を重合させる光重合工程（活性エネルギー線照射工程）とを少なくとも含む。

[0092] ー記録媒体ー

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

[0093] 記録媒体としては、一般に市販されている記録媒体を使用することができ、例えば、王子製紙社製の「OKプリンス上質」、日本製紙社製の「しおり」、及び日本製紙社製の「ニューNP1上質」等の上質紙（A）、日本製紙社製の「シルバーダイヤ」等の上質コート紙、王子製紙社製の「OKエバーライトコート」及び日本製紙社製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙社製の「OKコートL」及び日本製紙社製の「オーロラL」等の軽量コート紙（A3）、王子製紙社製の「OKトップコート+」及び日本製紙社製の「オーロラコート」等のコート紙（A2、B2）、王子製紙社製の「OK金藤+」及び三菱製紙社製の「特菱アート」等のアート紙（A1）等が挙げられる。また、インクジェット記録用の各種写真専用紙を用いることも可能である。

[0094] 記録媒体の中でも、一般のオフセット印刷などに用いられるいわゆる塗工紙が好ましい。塗工紙は、セルロースを主体とした一般に表面処理されてい

ない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものである。塗工紙は、通常の水性インクジェットによる画像形成においては、画像の光沢や擦過耐性など、品質上の問題を生じやすいが、上記インク組成物またはインクセットを用いる場合には、光沢ムラが抑制されて光沢性、および耐擦性の良好な画像を得ることができる。特に、原紙とカオリンおよび／または重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましい。より具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙または微塗工紙がより好ましい。

[0095] 上記の中でも、色材移動の抑制効果が大きく、従来以上に色濃度及び色相の良好な高品位な画像を得る観点から、記録媒体の水の吸収係数 K_a は、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ がさらに好ましい。

[0096] 水の吸収係数 K_a は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No 51 : 2000（発行：紙パルプ技術協会）に記載されている吸収係数と同義であり、具体的には、吸収係数 K_a は、自動走査吸液計KM500Win（熊谷理機社製）を用いて接触時間100msと接触時間900msにおける水の転移量の差から算出される。

[0097] ー酸処理工程（酸処理剤付与工程）ー

酸処理剤付与工程では、酸性化合物を含有する酸処理剤が記録媒体上に付与される。酸処理剤（水溶液）の記録媒体への付与は、公知の液体付与方法を特に制限なく用いることができ、スプレー塗布、塗布ローラー等の塗布、インクジェット方式による付与、浸漬などの任意の方法を選択することができる。

[0098] 具体的には、例えば、水平サイズプレス法、ロールコーター法、カレンダーサイズプレス法などに代表されるサイズプレス法；エアナイフコーター法などに代表されるサイズプレス法；エアナイフコーター法などに代表されるナイフコーター法；ゲートロールコーター法などのトランスフ

アーロールコーター法、ダイレクトロールコーター法、リバーズロールコーター法、スクイズロールコーター法などに代表されるロールコーター法；ビルブレードコーター法、ショートデュエルコーター法；ツーストリームコーター法などに代表されるブレードコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるバーコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるバーコーター法；キャストコーター法；グラビアコーター法；カーテンコーター法；ダイコーター法；ブラシコーター法；転写法などが挙げられる。

[0099] また、特開平10-230201号公報に記載の塗布装置のように、液量制限部材を備えた塗布装置を用いることで塗布量を制御して塗布する方法であってもよい。

[0100] 酸処理剤を付与する領域は、記録媒体全体に付与する全面付与であっても、インク付与工程でインクが付与される領域に部分的に付与する部分付与であってもよい。本発明においては、酸処理剤の付与量を均一に調整し、細線や微細な画像部分等を均質に記録し、画像ムラ等の濃度ムラを抑える観点から、塗布ローラー等を用いた塗布によって塗工紙全体に付与する全面付与が好ましい。

[0101] 酸処理剤の付与量を前記範囲に制御して塗布する方法としては、例えば、アニロックスローラーを用いた方法が挙げられる。アニロックスローラーとは、セラミックが溶射されたローラー表面をレーザーで加工しピラミッド型や斜線、または亀甲型などの形状を付したローラーである。このローラー表面に付けられた凹みの部分に酸処理剤が入り込み、紙面と接触すると転写されて、アニロックスローラーの凹みで制御された塗布量にて塗布される。

[0102] ーインク付与工程ー

インク付与工程では、前記インクセットに含まれるインク組成物が記録媒体上に付与される。インク組成物の付与方法としては、所望の画像様にインク組成物を付与可能な方法であれば、特に制限はなく公知のインク付与方法を用いることができる。例えば、インクジェット方式、謄写方式、捺転方式等の手段により、記録媒体上にインク組成物を付与する方法を挙げることが

できる。中でも、記録装置のコンパクト化と高速記録性の観点から、インク組成物をインクジェット方式によって付与する工程であることが好ましい。

[0103] インクジェット方式による画像形成では、エネルギーを供与することにより、記録媒体上にインク組成物を吐出し、着色画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット記録方法として、特開 2003-306623 号公報の段落番号 0093～0105 に記載の方法が適用できる。

[0104] インクジェット方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ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）、電気信号から変換した音響ビーム（放射圧）を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式等のいずれであってもよい。

また、インクジェット方式で用いるインクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。さらに前記インクジェット方式により記録を行う際に使用するインクノズル等についても特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

なお、インクジェット方式には、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。

[0105] またインクジェット方式として、短尺のシリアルヘッド（短尺ヘッド）を用い、シリアルヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行うシャトル方式と、記録媒体の 1 辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とがある。ライン方式では、記録素子の配列方向と直交する方向に記録媒体を走査させることで記録媒体の全面に画像記録を行うことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、記録媒体だけが移動するので、シャトル方式に比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0106] 本発明において、前記酸処理剤付与工程とインク付与工程の実施順に特に制限はないが、画像品質の観点から、酸処理剤付与工程後にインク付与工程が行われる態様であることが好ましい。すなわちインク付与工程は、酸処理剤が付与された記録媒体上にインク組成物を付与する工程であることが好ましい。

[0107] ー光重合工程（活性エネルギー線照射工程）ー

画像形成においては、記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する光重合工程を含むことが好ましい。活性エネルギー線を照射することでインク組成物に含まれる重合性化合物が重合して、着色剤を含む硬化膜を形成する。これにより画像の耐擦性、耐ブロッキング性がより効果的に向上する。

[0108] 記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射することで、当該インク組成物中の重合性化合物が重合する。これは、インク組成物に含まれる本発明の重合開始剤が活性エネルギー線の照射によりラジカル化し、このラジカルが起点となって重合性化合物の重合反応が開始・促進されるためである。

[0109] 本発明においては、活性エネルギー線として、 α 線、 γ 線、電子線、X線、紫外線、可視光、赤外光などが使用できる。本発明に用いる光重合開始剤は紫外領域の光に対して高い吸収を有することが好ましく、この観点から、活性エネルギー線の波長は、200～600nmが好ましく、300～450nmがより好ましく、350～420nmがさらに好ましい。

活性エネルギー線の出力は、5000mJ/cm²以下が好ましく、10～4000mJ/cm²がより好ましく、20～3000mJ/cm²がさらに好ましい。

[0110] 活性エネルギー線源は、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されており、紫外線光硬化型インクジェット記録用インクの硬化に使用される光源としては、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード（LED）、レーザーダイオード（LD）が広く知られている。

[0111] [インク乾燥工程]

画像形成においては、必要に応じて、記録媒体上に付与されたインク組成物中の溶媒（例えば、水、水溶性有機溶媒など）を乾燥除去するインク乾燥工程を備えていてもよい。インク乾燥工程は、インク溶媒の少なくとも一部を除去できれば特に制限はなく、通常用いられる方法を適用することができる。

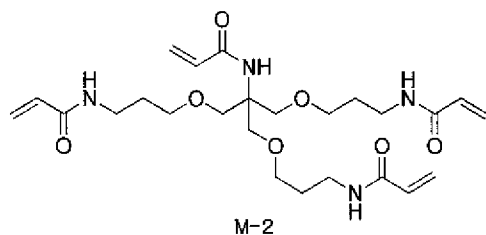
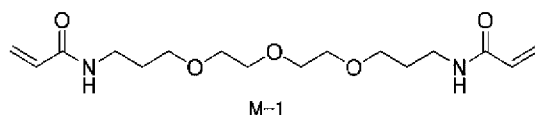
実施例

[0112] 以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0113] [重合性化合物の調製]

[0114] [化9]

重合性化合物



[0115] [重合性化合物M-1の合成]

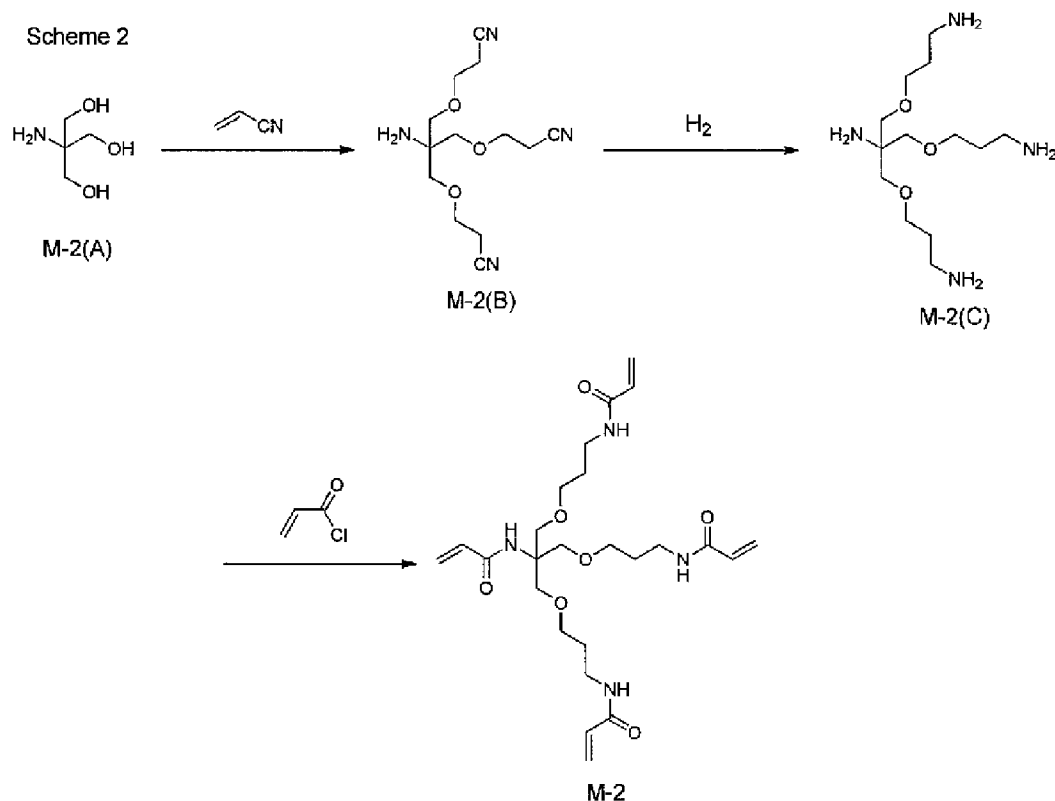
攪拌機を備えた1 L容の三口フラスコに、4,7,10-トリオキサー1,13-トリデカンジアミン40.0 g (182 mmol)、炭酸水素ナトリウム37.8 g (450 mmol)、水100 g、テトラヒドロフラン200 gを加えて、氷浴下、そこへアクリル酸クロリド35.2 g (389 mmol)を20分かけて滴下した。滴下後の溶液を、室温で5時間攪拌した後、得られた反応混合物から減圧下でテトラヒドロフランを留去した。次に水層を酢酸エチル200 mlで4回抽出し、得られた有機層を硫酸マグネシウム

で乾燥後、ろ過を行い、減圧下溶媒留去することにより目的の重合性化合物 M-1 の固体を 35.0 g (107 mmol、収率 59%) 得た。

[0116] [重合性化合物 M-2 の合成]

下記スキームに従って、重合性化合物 M-2 を合成した。

[0117] [化10]



[0118] (1) 中間体 M-2 (B) の合成

スターラーバーを備えた 1 L 容の三口フラスコに、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン M-2 (A)（東京化成工業社製）121 g（1 当量）、50%水酸化カリウム水溶液 84 ml、トルエン 423 ml を加えて攪拌し、水浴下、反応系中を 20~25℃で維持しながら、そこへアクリロニトリル 397.5 g（7.5 当量）を 2 時間かけて滴下した。滴下後の溶液を、1.5 時間攪拌した後、トルエン 540 ml を反応系中に追加し、その反応混合物を分液漏斗へ移し水層を除いた。残った有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトろ過を行い、減圧下溶媒留去することにより中間体 M-

2 (B) : アクリロニトリル付加体を得た。得られた物質の¹H-NMR、MSによる分析結果は既知物と良い一致を示したため、さらに精製することなく次の還元反応に用いた。

[0119] (2) 中間体M-2 (C) の合成

1 L 容オートクレーブに、先に得られた中間体M-2 (B) を24 g、Ni触媒48 g (ラネーニッケル2400、W. R. Grace & Co. 社製)、25%アンモニア水：メタノール=1：1溶液600 mlを入れ、懸濁させ反応容器を密閉した。反応容器に10 MPaの水素を導入し、反応温度25℃下で16時間反応させた。

原料の消失を¹H-NMRにて確認し、反応混合物をセライト濾過し、セライトをメタノールで数回洗浄した。濾液を減圧下溶媒留去することにより中間体M-2 (C) : アミン体を得た。得られた物質はさらに精製することなく次の還元反応に用いた。

[0120] (3) 重合性化合物M-2 の合成

攪拌機を備えた2 L 容の三口フラスコに、先に得られた中間体M-2 (C) 30 g、NaHCO₃ 120 g (14 当量)、ジクロロメタン1 L、水50 mlを加えて、氷浴下、アクリル酸クロリド92.8 g (10 当量) を3時間かけて滴下し、その後、室温で3時間攪拌した。原料の消失を¹H-NMRにて確認した後、反応混合物を減圧下溶媒留去し、硫酸マグネシウムで反応混合物を乾燥させ、セライトろ過を行い、ジクロロメタン100 mlでかけ洗いをを行い、ろ液を減圧下溶媒留去した。最後に、カラムクロマトグラフィー (酢酸エチル／メタノール=4：1) にて精製することで、常温で黄色の液体 (収率40%) を得た。

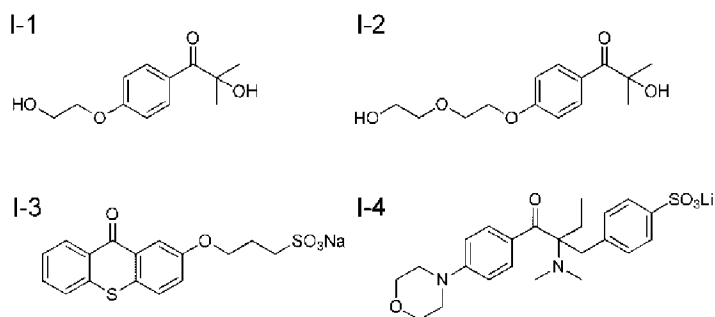
[0121] [光重合開始剤の調製]

下記の光重合開始剤I-1～I-4を用意した。

光重合開始剤I-1は、BASF・ジャパン社より購入した。光重合開始剤I-2は、公知の方法 (米国特許第4861916号に記載の方法) に従って合成した。光重合開始剤I-3は、公知の方法 (特開昭58-7999

1号公報に記載の方法)を参考に合成した。光重合開始剤I-4は、公知の方法(Chemistry of Materials 1998, Vol 10, p.3429-3433に記載の方法)を参考に合成した。

[0122] [化11]

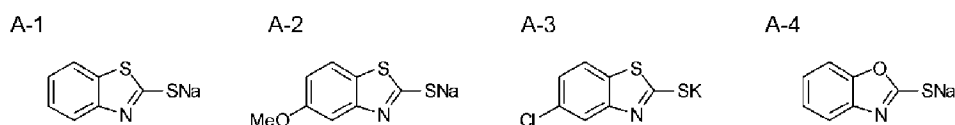


[0123] [連鎖移動剤前駆体]

下記の連鎖移動剤前駆体A-1～A-4を用意した。

連鎖移動剤前駆体A-1～A-4は、いずれも東京化成工業社より購入したメルカプト体を出発原料として、水中で等モルの水酸化ナトリウム、あるいは水酸化カリウムを反応させ合成した。

[0124] [化12]



[0125] 実施例1

以下のように、インクセットを作製し、インクジェット方式により画像を形成し、硬化性試験を行った。

[0126] [ポリマー分散剤P-1の合成]

攪拌機、冷却管を備えた1000ml容の三口フラスコに、メチルエチルケトン88gを加えて窒素雰囲気下で72℃に加熱し、ここへ、ジメチル2

、2'-アゾビスイソブチレート0.85g、ベンジルメタクリレート60g、メタクリル酸10g、及びメチルメタクリレート30gをメチルエチルケトン50gに溶解した溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応した後、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート0.42gをメチルエチルケトン2gに溶解した溶液を加え、78℃に昇温して4時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに2回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥し、ポリマー分散剤P-1を96g得た。

得られた樹脂の組成は、¹H-NMRで確認し、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により求めた重量平均分子量（Mw）は44,600であった。さらに、JIS規格（JIS K 0070：1992）に記載の方法により酸価を求めたところ、65.2mg KOH/gであった。

[0127] [樹脂被覆顔料の分散物の調製]

ー樹脂被覆マゼンタ顔料分散物ー

Chromophthal Jet Magenta DMQ（ピグメント・レッド122、BASF・ジャパン社製）10質量部、上記ポリマー分散剤P-1を5質量部、メチルエチルケトン42質量部、1mol/L NaOH水溶液5.5質量部およびイオン交換水87.2質量部を混合し、ビーズミルにより0.1mmφジルコニアビーズを用いて2～6時間分散し、分散物を得た。

得られた分散物を減圧下、55℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去することにより、顔料濃度が40質量%の樹脂被覆マゼンタ顔料の分散物（着色粒子）を得た。

[0128] [インクセット1～18の調製]

以下のようにして、下記インク処方1～17によりマゼンタインク1～17を調製した。また、下記処方により酸処理剤1を調製した。マゼンタインク1～17と酸処理剤1との組合せからなるインクセット1～17を得た。

[0129] (マゼンタインク1～17の調製)

上記の樹脂被覆マゼンタ顔料分散物を用い、下記インク処方1～17とな

るように、樹脂被覆マゼンタ顔料分散物、イオン交換水、光重合開始剤、重合性化合物および界面活性剤を混合し、その後、5 μ mメンブレンフィルタでろ過してマゼンタインク1～17を調製した。

[0130] [インク処方]

ーインク処方1ー

・樹脂被覆マゼンタ顔料分散物	・ ・ ・	15質量%
・光重合開始剤I-1	・ ・ ・	1.5質量%
・連鎖移動剤前駆体A-1	・ ・ ・	1.5質量%
・重合性化合物M-1	・ ・ ・	15質量%
・オルフィンE1010	・ ・ ・	1質量%

(日信化学社製；界面活性剤)

・イオン交換水 ・ ・ ・ 全体で100質量%となるように添加。

[0131] ーインク処方2～4ー

インク処方2～4は、インク処方1における光重合開始剤I-1を、それぞれ光重合開始剤I-2～I-4に変更したこと以外は、インク処方1と同様とした。

[0132] ーインク処方5～7ー

インク処方5～7は、インク処方1における連鎖移動剤前駆体A-1を、それぞれ連鎖移動剤前駆体A-2～A-4に変更したこと以外は、インク処方1と同様とした。

[0133] ーインク処方8ー

インク処方8は、インク処方1における重合性化合物M-1を、重合性化合物M-2に変更したこと以外は、インク処方1と同様とした。

[0134] ーインク処方9ー

・樹脂被覆マゼンタ顔料分散物	・ ・ ・	15質量%
・光重合開始剤I-2	・ ・ ・	1.5質量%
・連鎖移動剤前駆体A-1	・ ・ ・	1.5質量%
・トリイソプロパノールアミン	・ ・ ・	1.5質量%

- ・重合性化合物M-1 . . . 15質量%
- ・オルフィンE1010 . . . 1質量%

(日信化学社製；界面活性剤)

- ・イオン交換水 . . . 全体で100質量%となるように添加。

[0135] インク処方10-

インク処方10は、インク処方9におけるトリイソプロパノールアミンを、トリエタノールアミンに変更したこと以外は、インク処方9と同様とした。

[0136] インク処方11-

インク処方11は、インク処方9におけるトリイソプロパノールアミンを、N-メチルジエタノールアミンに変更したこと以外は、インク処方9と同様とした。

[0137] インク処方12～15（比較インク処方）-

インク処方12～15は、インク処方1～4における連鎖移動剤前駆体A-1～A-4を添加しないこと以外は、インク処方1～4と同様とした。

[0138] インク処方16、17（比較インク処方）-

インク処方16、17は、インク処方1及び5における連鎖移動剤前駆体A-1及びA-2を、それぞれ2-メルカプトベンゾチアゾール（和光純薬工業株式会社製）及び2-メルカプト-5-メトキシベンゾチアゾール（東京化成株式会社製）に変更したこと以外は、インク処方1及び5と同様とした。しかし、顔料がインク調製直後に凝集し、硬化試験の評価をすることができなかった。

[0139] pHメータ WM-50EG（東亜DKK社製）を用いて、マゼンタインク1～15のpH（25℃）を測定したところ、pH値はいずれも8.6～8.8の範囲内であった。

[0140] （酸処理剤の調製）

以下の材料を混合して、酸処理剤1を調製した。上記pHメータで、酸処理剤1のpH（25℃）を測定したところ、1.0であった。

[0141] ー酸処理剤 1 の組成ー

・マロン酸	25.0質量%
・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（水溶性有機溶媒）	5.0質量%
・イオン交換水	70.0質量%

[0142] [インクセット 18 の調製]

前記酸処理剤 1 を組み合わせないで、前記マゼンタインク 1 のみをインクセット 18 とした。

[0143] [インクジェット記録]

記録媒体（塗工紙）として、特菱アート両面 N（三菱製紙製）（坪量 104.7 g/m²）を用意して、以下に示すようにして画像を形成し、形成された画像について以下の評価を行なった。

[0144] 上記で調製したインクセット 1～15、18 を用い、4 色シングルパス記録によりライン画像とベタ画像を形成した。

このとき、ライン画像は、1200 dpi の 1 ドット幅のライン、2 ドット幅のライン、4 ドット幅のラインをシングルパスで主走査方向に吐出することによりライン画像を形成した。

またベタ画像は、A5 サイズにカットした記録媒体（サンプル）の全面にインク組成物を吐出することによりベタ画像を形成した。なお、画像形成する際の諸条件は下記の通りである。

ここで、下記の（1）および（2）はインクセット 1～15 のみ行う工程である。

[0145] （1）酸処理剤付与工程

インクセット 1～15 において、記録媒体の全面に、アニロックスローラー（線数 100～300/インチ）で塗布量が制御されたロールコーターにて付与量が、1.4 g/m²となるように酸処理剤 1 を塗布した。

[0146] （2）乾燥・浸透工程

次いで、酸処理剤が塗布された記録媒体について、下記条件にて乾燥処理

および浸透処理を施した。

- ・風速：10 m/s

- ・温度：記録媒体の記録面側の表面温度が60℃となるように、記録媒体の記録面の反対側（背面側）から接触型平面ヒーターで加熱した。

[0147] (3) インク付与工程

インクセット1～15においては、記録媒体の酸処理剤が塗布された面（記録面側）に、インクセット18では、記録媒体の記録面に、下記条件にてインクをインクジェット方式で吐出し、ライン画像、ベタ画像をそれぞれ形成した。

- ・ヘッド：1,200 dpi/20 inch幅のピエゾフルラインヘッドを4色分配置

- ・吐出液滴量：2.0 pL

- ・駆動周波数：30 kHz

[0148] (4) インク乾燥工程

インクが付与された記録媒体を下記条件で乾燥した。

- ・乾燥方法：送風乾燥

- ・風速：15 m/s

- ・温度：記録媒体の記録面側の表面温度が60℃となるように、記録媒体の記録面の反対側（背面側）から接触型平面ヒーターで加熱した。

[0149] (5) 固定化工程

次に、メタルハライドランプを用いて、記録画像に800 mJ/cm²のエネルギー条件で、活性エネルギー線として紫外線を照射し、画像サンプルを得た。

[0150] [評価]

得られた各画像サンプルを、以下のようにしてインクの硬化性試験に付し、硬化性を評価した。

[0151] ー硬化性試験ー

未印字の特菱アート両面N（三菱製紙製）を文鎮（質量470 g、サイズ

15 mm×30 mm×120 mm) に巻きつけ（未印字の特菱アート両面Nと評価サンプルが接触する面積は150 mm²）、上記印画サンプルを3往復擦った（荷重260 kg/m²に相当）。擦った後の画像を目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。

[0152] （評価基準）

AA… 印字面に画像（色材）部のはがれが視認できなかった。

A … 印字面に画像（色材）部のはがれが僅かに認められた（実用上問題にならないレベル）。

B … 印字面に部分的に画像（色材）部のはがれが視認できた（実用上好ましくないレベル）。

C … 殆ど硬化しておらず、印字面に広範囲にわたって画像（色材）部のはがれが視認できた。

[0153] 得られた結果を下記表1に示す。

[0154] [表1]

表1

インク セット	光重合 開始剤	連鎖移動剤 前駆体	トリアルキルアミン	酸処理剤	重合性 化合物	硬化性 評価	備考
1	I-1	A-1	無し	有り	M-1	A	本発明
2	I-2	A-1	無し	有り	M-1	A	本発明
3	I-3	A-1	無し	有り	M-1	A	本発明
4	I-4	A-1	無し	有り	M-1	A	本発明
5	I-1	A-2	無し	有り	M-1	A	本発明
6	I-1	A-3	無し	有り	M-1	A	本発明
7	I-1	A-4	無し	有り	M-1	A	本発明
8	I-1	A-1	無し	有り	M-2	A	本発明
9	I-2	A-1	トリイソプロパノール アミン	有り	M-1	AA	本発明
10	I-2	A-1	トリエタノールアミン	有り	M-1	AA	本発明
11	I-2	A-1	N-メチル ジエタノールアミン	有り	M-1	AA	本発明
12	I-1	無し	無し	有り	M-1	B	比較例
13	I-2	無し	無し	有り	M-1	B	比較例
14	I-3	無し	無し	有り	M-1	C	比較例
15	I-4	無し	無し	有り	M-1	C	比較例
18	I-1	A-1	無し	無し	M-1	B	比較例

[0155] 表 1 に示されるように、連鎖移動剤前駆体を配合しない処方で調製したインクを用いて形成した画像（ライン画像、ベタ画像）は、硬化性に劣る（光重合効率に劣る）結果となった（インクセット 12～15）。また、連鎖移動剤前駆体を含有する場合であっても、酸性条件下で光重合反応を行わせないと、やはり硬化性に劣る結果となった（インクセット 18）。

これに対し、本発明のインクセット 1～11 を用いて形成した画像はいずれも硬化性に優れ、堅牢であった。さらに、トリアルキルアミンを配合した場合には、硬化性（堅牢性）がより向上することがわかった（インクセット 9～11）。

[0156] 以上の結果から、本発明のインク組成物およびインクセットが、特にインクジェット方式の画像形成に適していることが示された。

請求の範囲

[請求項1]

下記（A）～（D）を含有するインク組成物：

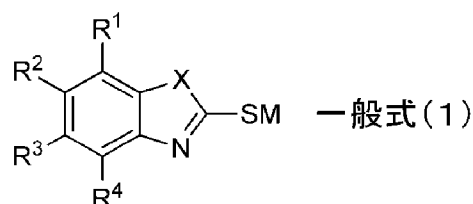
（A）エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、

（B）ビイミダゾール構造を有する光重合開始剤を除く、光重合開始剤、

（C）水、および

（D）下記一般式（1）で表される連鎖移動剤前駆体。

[化1]



一般式（1）中、 $R^1 \sim R^4$ は水素原子または置換基を示す。Xは酸素原子または硫黄原子を示す。Mはアルカリ金属を示す。

[請求項2]

前記（A）エチレン性不飽和基を有する重合性化合物が、2以上の（メタ）アクリルアミド基を有する（メタ）アクリルアミド化合物である、請求項1に記載のインク組成物。

[請求項3]

前記（B）光重合開始剤が芳香族ケトン化合物である、請求項1または2に記載のインク組成物。

[請求項4]

（E）着色剤を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項5]

（F）トリアルキルアミンを含有する、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]

請求項1～5のいずれか1項に記載のインク組成物と、酸性化合物を含有する酸処理剤とからなるインクセット。

[請求項7]

前記酸性化合物が、分子量50以上200以下で、かつ25℃の水

中における pK_a 1 以上 5 以下の酸である、請求項 6 に記載のインクセット。

[請求項 8] 記録媒体上に、酸性化合物を含有する酸処理剤を付与する酸処理工程と、

 前記酸処理工程後の該記録媒体上に請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を付与して画像を形成するインク付与工程と、

 活性エネルギー線を照射することにより、前記画像中の重合性化合物を重合させる光重合工程とを含む、画像形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2014.01)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, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-102242 A (Fujifilm Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims 1 to 17; paragraph [0040]; example 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2005-350551 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 December 2005 (12.12.2005), claims 1 to 6; paragraph [0065]; examples I-1, I-2, III-1, III-2 (Family: none)	1-8
A	JP 2012-167246 A (Seiko Epson Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims 1 to 14; example 10 (Family: none)	1-8

☒ 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
20 May, 2014 (20.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-45066 A (Brother Industries, Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims 1 to 9; paragraphs [0019], [0021]; examples & US 2007/0035599 A1	1-8
A	JP 2005-120226 A (General Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims 1 to 3; paragraphs [0029] to [0031]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-8
A	JP 2000-218929 A (Canon Inc.), 08 August 2000 (08.08.2000), claims 1 to 7; paragraph [0042]; example 5 (Family: none)	1-8
A	JP 2001-270236 A (Cycolor System Inc.), 02 October 2001 (02.10.2001), claims 1, 2; paragraph [0019]; example 1; table 1 (Family: none)	1-8

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(2014.01)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, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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）

CAplus/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 請求項の番号
A	JP 2012-102242 A（富士フイルム株式会社）2012.05.31, 請求項1-17、段落【0040】、実施例1（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2005-350551 A（富士写真フイルム株式会社）2005.12.12, 請求項1-6、段落【0065】、実施例I-1、I-2、III-1、III-2（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2012-167246 A（セイコーエプソン株式会社）2012.09.06, 請求項1-14、実施例10（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

20.05.2014

国際調査報告の発送日

03.06.2014

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100-8915

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）

増永 淳司

4 V

4511

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求項の番号
A	JP 2007-45066 A (ブラザー工業株式会社) 2007.02.22, 請求項1-9、段落【0019】、【0021】、実施例 & US 2007/0035599 A1	1-8
A	JP 2005-120226 A (ゼネラル株式会社) 2005.05.12, 請求項1-3、段落【0029】-【0031】、実施例1-7 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-218929 A (キヤノン株式会社) 2000.08.08, 請求項1-7、段落【0042】、実施例5 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-270236 A (サイカラーシステム株式会社) 2001.10.02, 請求項1、2、段落【0019】、実施例1、表1 (ファミリーなし)	1-8