

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4757574号  
(P4757574)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月10日 (2011. 6. 10)

(51) Int. Cl.

F I

**C09D 11/00 (2006.01)**  
**B41M 5/00 (2006.01)**  
**B41J 2/01 (2006.01)**  
**B41C 1/10 (2006.01)**

C O 9 D 11/00  
 B 4 1 M 5/00 E  
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y  
 B 4 1 C 1/10

請求項の数 10 (全 65 頁)

(21) 出願番号 特願2005-259248 (P2005-259248)  
 (22) 出願日 平成17年9月7日 (2005. 9. 7)  
 (65) 公開番号 特開2007-70477 (P2007-70477A)  
 (43) 公開日 平成19年3月22日 (2007. 3. 22)  
 審査請求日 平成20年2月8日 (2008. 2. 8)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100101719  
 弁理士 野口 恭弘  
 (72) 発明者 青台 利明  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 中野 孝一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクジェット記録方法、印刷物、平版印刷版の製造方法、及び、平版印刷版

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) カチオン重合性化合物、  
 (b) 放射線の照射により酸を発生する化合物、  
 (c) 着色剤、及び、  
 (d) p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩

を含有し、

前記 (d) p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩を全固形分に対し 0 . 1 ~ 7 重量 % 含有すること  
 を特徴とする

インク組成物。

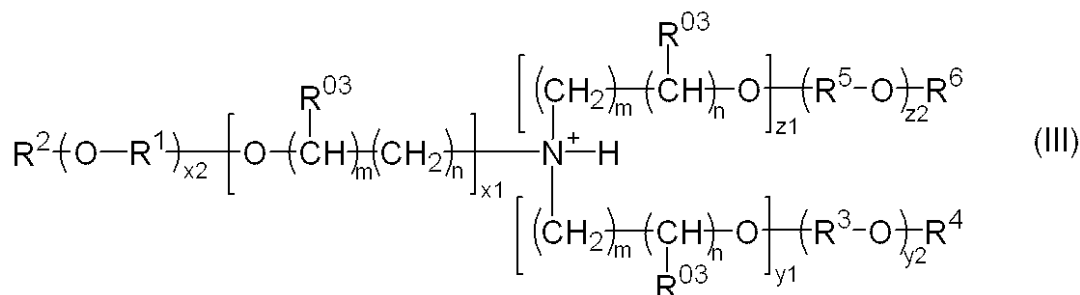
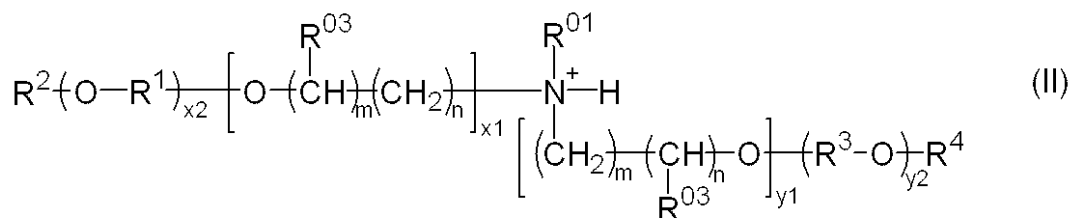
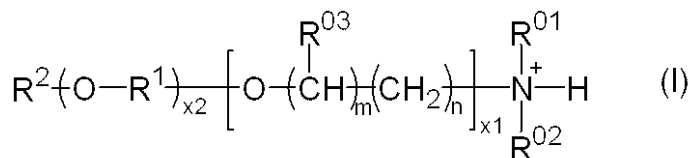
【請求項2】

p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩が、p K a が 4 ~ 8 の弱酸の下記一般式 ( I )、一般式 ( I I )、又は一般式 ( I I I ) で表される塩；p K a が 4 ~ 8 の弱酸の原子間が炭素原子数 2 又は 3 の連結基を介して結合されてなる 2 個の塩基性窒素原子を少なくとも有し、該塩基性窒素原子に水素イオンが配位結合したアミン化合物の塩；p K a が 4 ~ 8 の弱酸の一般式 ( I V ) 又は一般式 ( V ) で表され、且つ、共役酸の p K a が 1 0 . 3 ~ 1 2 . 4 の範囲内の値を示す化合物に水素イオンが配位結合した塩；及び、p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩基性窒素原子を有し、該窒素原子に第 3 級アルキル基が少なくとも 2 個置換したヒンダードアミン化合物に水素イオンが配位結合した塩、を除く p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩である、請求項 1 に記載のインク組成物。

10

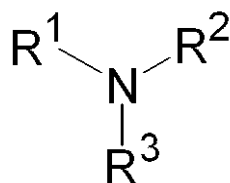
20

## 【化 1】

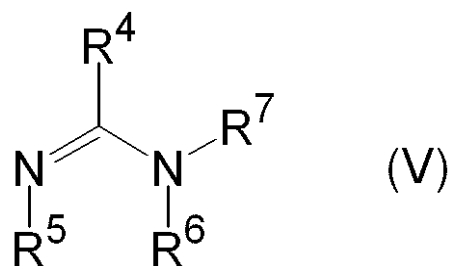


(一般式 (I) ~ 一般式 (III) 中、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、または、アラルキル基を示す。 $R^{03}$  は水素原子、又は、アルキル基を示す。 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  はそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、または、アラルキレン基を示す。 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、または、 $-N(R^7)(R^8)$  基を示す。ここで、 $R^7$ 、 $R^8$  はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、または、アラルキル基を示す。 $x1$ 、 $x2$ 、 $y1$ 、 $y2$ 、 $z1$ 、 $z2$  は、それぞれ独立に 0 ~ 20 の整数を示す。 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数を示し、 $m$  と  $n$  の和は 2 である。但し、 $x1$  と  $x2$ 、 $y1$  と  $y2$ 、 $z1$  と  $z2$  は同時に 0 でなく、 $x2$ 、 $y2$ 、 $z2$  が 0 の場合、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  は水素原子ではない。また一般式 (I) における  $R^{01}$ 、 $R^{02}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^2$  のうちの 2 つ、一般式 (II) における  $R^{01}$ 、 $R^{03}$ 、 $R^2$ 、 $R^4$  のうちの 2 つ、一般式 (III) における  $R^{03}$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^6$  のうちの 2 つが、互いに結合し環を形成してもよい。)

## 【化 2】



(IV)



(V)

(一般式 (IV) 及び一般式 (V) 中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^5 \sim R^7$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を示す。 $R^4$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、 $-N(R^8)(R^9)$  基、又は  $-OR^{10}$  基を示す。ここで、 $R^8 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアラルキル基を示す。また、一般式 (IV) における  $R^1 \sim R^3$  のうち 2 つ、一般式 (V) における  $R^4 \sim R^{10}$  のうち 2 つが、互いに結合し、脂肪族環、芳香族環、又はヘテロ環を形成してもよい。)

10

20

30

40

50

## 【請求項 3】

p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩が、無機塩又はアンモニウム塩である請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

## 【請求項 4】

p K a が 4 ~ 8 の弱酸の塩が、アンモニウム塩である請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

## 【請求項 5】

前記アンモニウム塩が、アンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラペンチルアンモニウム塩、テトラヘキシルアンモニウム塩、テトラヘプチルアンモニウム塩、トリメチルブチルアンモニウム塩、トリメチルオクチルアンモニウム塩、トリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルククロエチルアンモニウム塩、トリメチルプロモエチルアンモニウム塩、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、トリメチルグリシジルアンモニウム塩、トリエチルヘキシルアンモニウム塩、トリエチルベンジルアンモニウム塩、トリブチルベンジルアンモニウム塩、ジメチルドデシルベンジルアンモニウム塩、メチルトリオクチルアンモニウム塩、メチルトリオクチルアンモニウム塩、ジドデシルジメチルアンモニウム塩、ジアリルジメチルアンモニウム塩、N, N - ジメチルピロリジニウム塩、及び、N, N - ジメチルピペリジニウム塩よりなる群から選択される、請求項 3 又は 4 に記載のインク組成物。

## 【請求項 6】

着色剤が顔料又は油溶性染料である請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

## 【請求項 7】

インクジェット記録用である請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

## 【請求項 8】

( a ) 被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び

( b ) 吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程、を含むインクジェット記録方法であって、

前記インク組成物が請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載のインク組成物であるインクジェット記録方法。

## 【請求項 9】

前記活性放射線が、発光ピーク波長が 350 ~ 420 nm の範囲にあり、かつ被記録媒体表面での最高照度が 10 ~ 2,000 mW / cm<sup>2</sup>となる紫外線を発生する発光ダイオードにより照射される紫外線である請求項 8 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 10】

請求項 8 又は請求項 9 に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット記録用として好適に用いられるインク組成物、インクジェット記録方法、及び、これを用いた印刷物、さらに、該インクを用いて得られる平版印刷版並びに平版印刷版の製造方法に関するものである。詳しくは、放射線の照射に対して、高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができ、且つ、保存安定性の良好なインクジェット記録用に好適なインク組成物、インクジェット記録方法、及び、これを用いた印刷物、該インクを用いて得られる平版印刷版並びに平版印刷版の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの被記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び熔融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。電子写真方式は、感光体ドラム上に帯電及び露光により静電潜像を形成するプロセスを必要とし、システムが複雑となり、結果的に製造コストが高価になるなどの問題がある。また熱転写方式は、装置は安価であるが、インクリボンを用いるため、ランニングコストが高くかつ廃材が出るなどの問題がある。一方インクジェット方式は、安価な装置で、且つ必要とされる画像部のみにインクを吐出し被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。さらに、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

【 0 0 0 3 】

10

紫外線などの放射線の照射により硬化可能なインク組成物、特にインクジェット記録用インク（放射線硬化型インクジェット記録用インク）は、十分に高い感度及び高画質の提供が求められている。高感度化を達成することにより、放射線に対し高い硬化性が付与され、消費電力低減、放射線発生器への負荷軽減による高寿命化、不十分硬化に基づく低分子物質の発生の防止等、多くの利益が生じる。また、高感度化は、とくにインク組成物、特にインクジェット記録用インクを平版印刷版の画像部として使用した場合、画像部の硬化強度が高まることになり、高耐刷性が得られることになる。

【 0 0 0 4 】

このような放射線、例えば、紫外線による硬化型インクジェット方式は、比較的低臭気であり、速乾性、インク吸収性の無い被記録媒体への記録が出来る点で、近年注目されつつあり、ラジカル重合を利用したインクジェット用紫外線硬化型インク組成物が開示されている（例えば、特許文献 1 ～ 5 参照。）。また、インクジェット記録方法にて通常直接記録することが困難な支持体に対しても、滲みがなく、高感度で、被記録媒体への密着性が高い画像が記録可能で、かつ皮膚刺激性や感作性の少ない安全性が高いインクジェット記録用インクを提供すること等を目的として、特定のラジカル重合型アクリレート化合物群からなる重合性化合物と色材とを含有する組成物が提案されている（例えば、特許文献 6、7 参照。）。これらのラジカル重合型インクは、硬化速度に優れ、滲みのない画像を形成しうるものの、硬化時の体積収縮により、被記録媒体との密着性が低下するという問題を有していた。

20

【 0 0 0 5 】

30

このため、被記録媒体への密着性を向上させる目的で、紫外線硬化時の収縮率が小さいカチオン重合型インク組成物が提案されている（例えば、特許文献 8 参照。）。但し、これらカチオン重合型インクは、経時で発生した酸に基づく反応により、保存時の安定性が十分ではなく、実用化には大きな障害となっていた。このため、保存安定性を改良する試みとして、塩基性化合物や熱塩基発生剤を添加する技術が提案されている（例えば、特許文献 9 ～ 11 参照。）。が、塩基性化合物が露光により発生した酸の機能を阻害するためにインクの硬化感度が低下するという新たな問題が発生することがわかった。このため、保存安定性と高感度との両立が切望されている。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開昭 63 - 235382 号公報

40

【特許文献 2】特開平 3 - 216379 号公報

【特許文献 3】特開平 5 - 214280 号公報

【特許文献 4】特公平 6 - 21256 号公報

【特許文献 5】特公平 6 - 62905 号公報

【特許文献 6】特開 2003 - 192943 号公報

【特許文献 7】特開 2003 - 192944 号公報

【特許文献 8】特開平 9 - 183928 号公報

【特許文献 9】特開 2003 - 312121 号公報

【特許文献 10】特開 2003 - 341217 号公報

【特許文献 11】特開 2004 - 91558 号公報

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

前記課題を考慮してなされた本発明の目的は、活性放射線の照射により高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができ、被記録媒体上への密着性が優れ、保存安定性の良好で、且つ、インクヘッドを長寿命化できるインク組成物、及び、該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、保存安定性に優れ、紫外線の照射により高感度で硬化可能なインク組成物を用いて得られた印刷物、平版印刷版、及び、平版印刷版の作製方法を提供することにある。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記目的は、以下の<1>、<6>及び<8>～<10>により達成された。好ましい実施態様である<2>～<5>及び<7>と共に以下に示す。

<1> (a) カチオン重合性化合物、(b) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(c) 着色剤、及び、(d) pKaが4～8の弱酸の塩を含有することを特徴とするインク組成物、

<2> pKaが4～8の弱酸の塩が、アンモニウム塩である<1>に記載のインク組成物、

<3> 着色剤が顔料又は油溶性染料である<1>または<2>に記載のインク組成物、

20

<4> 油溶性染料の酸化電位が1.0V(v.s.S.C.E.)以上である<3>に記載のインク組成物、

<5> インクジェット記録用である<1>乃至<4>のいずれか1つに記載のインク組成物、

<6> (a) 被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び(b) 吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程、を含むインクジェット記録方法であって、前記インク組成物が<1>乃至<5>のいずれか1つに記載のインク組成物であるインクジェット記録方法、

<7> 前記活性放射線が、発光ピーク波長が350～420nmの範囲にあり、かつ被記録媒体表面での最高照度が10～2,000mW/cm<sup>2</sup>となる紫外線を発生する発光ダイオードにより照射される紫外線である<6>に記載のインクジェット記録方法、

30

<8> <6>又は<7>に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物、

<9> (a) <1>乃至<5>のいずれか1つに記載のインク組成物を親水性支持体上に吐出する工程、及び(b) 吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させることにより、前記インク組成物が硬化してなる疎水性画像を前記親水性支持体上に形成する工程、を含む平版印刷版の製造方法、

<10> <9>に記載の平版印刷版の製造方法によって製造された平版印刷版。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明によれば、放射線の照射に対して高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができ、被記録媒体上への密着性が優れ、保存安定性の良好で、インクヘッドを長寿命化できるインク組成物、及び、該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

40

また、前記保存安定性に優れ、紫外線の照射により高感度で硬化可能なインク組成物を用いて得られた印刷物は高画質であり、画像部の強度に優れる。同様に本発明のインク組成物を用いることで、高耐刷、高画質の平版印刷版を、デジタルデータに基づき作製することができるという効果を奏する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明のインク組成物(以下、単に「インク」ともいう。)は、放射線の照射により硬

50

化可能であり、(a) カチオン重合性化合物、(b) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(c) 着色剤、及び、(d)  $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩を含有することを特徴とする。

本発明で言う「放射線」とは、その照射によりインク組成物中において開始種を発生させるエネルギーを付与することができるものであれば、特に制限はなく、広く 線、線、X 線、紫外線、可視光線、電子線などを包含するものである。中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点からは、紫外線及び電子線が好ましく、特に紫外線が好ましい。従って、本発明のインク組成物としては、放射線として、紫外線を照射することにより硬化可能なインク組成物であることが好ましい。

以下、本発明について詳細に説明する。

10

#### 【0011】

[(d)  $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩]

本発明のインク組成物は、 $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩を含有する。

本発明において、 $pK_a$  は、室温付近 (10 ~ 35、好ましくは 16 ~ 25、より好ましくは 25) にて、水を媒体として測定した  $pK_a$  を指すものである。また、10 ~ 35 のいずれかの温度にて  $pK_a$  が 4 ~ 8 であれば、ほぼ本発明の要件を満足するものである。

$pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩を使用するが、 $pK_a$  が 4 ~ 7 の弱酸の塩であることが好ましく、 $pK_a$  が 4.2 ~ 6.5 の弱酸の塩であることがさらに好ましい。

$pK_a$  が 4 未満の弱酸の塩であると、カチオン重合性化合物 (本発明 (a) の化合物) に対する反応性を示し、経時にて重合することで保存安定性が低下する。また、 $pK_a$  が 8 を超える弱酸の塩であると、放射線照射時に本発明 (b) の化合物から発生した酸が捕捉される為、感度が低下する。

20

#### 【0012】

本発明において、 $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩を添加することによって、インク組成物中に発生した酸及び又は塩基を緩衝することができるので、インク組成物の経時安定性が向上するものと考えられる。

#### 【0013】

本発明に用いることのできる  $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸としては、例えばカルボン酸、例えばモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸が例示できる。更に、無機の弱酸の塩も使用することができ、炭酸が例示できる。

30

具体的には、以下の化合物が例示できる。尚、化合物の後に示した括弧内の数字は、1 段又は 2 段を別を示すものである。

#### 【0014】

【表 1】

Compound	°C	pKa	Compound	°C	pKa
Acetic	25	4.75	p-Hydroxybenzoic(1)	19	4.48
Acetoacetic	25	3.58	$\beta$ -Hydroxybutyric	25	4.70
Acrylic	25	4.25	$\gamma$ -Hydroxybutyric	25	4.72
Adipamic	25	4.63	$\beta$ -Hydroxypropionic	25	4.51
Adipic(1)	25	4.43	Itaconic(2)	25	5.45
Adipic(2)	25	4.41	Maleic(2)	25	6.07
Alloxanic	25	6.64	Malic(2)	25	5.11
o-Aminobenzoic	25	6.97	Malonic	25	5.69
m-Aminobenzoic	25	4.78	Mesaconic(2)	25	4.75
p-Aminobenzoic	25	4.92	Mesitylenic	25	4.32
Anisic	25	4.47	Methyl-o-aminobenzoic	25	5.34
o- $\beta$ -Anisylpropionic	25	4.80	Methyl-m-aminobenzoic	25	5.10
m- $\beta$ -Anisylpropionic	25	4.65	Methyl-p-aminobenzoic	25	5.04
p- $\beta$ -Anisylpropionic	25	4.69	o-Methylcinnamic	25	4.50
Ascorbic(1)	24	4.10	m-Methylcinnamic	25	4.44
Barbituric	25	4.01	p-Methylcinnamic	25	4.56
Benzoic	25	4.19	$\beta$ -Methylglutaric	25	4.24
n-Butyric	20	4.81	Methylsuccinic(1)	25	4.13
iso-Butyric	18	4.84	Methylsuccinic(2)	25	5.64
$\beta$ -Chlorobutyric	R.T.	4.05	$\beta$ -Naphthoic	25	4.17
$\gamma$ -Chlorobutyric	R.T.	4.52	o-Nitrophenol	25	7.17
o-Chlorocinnamic	25	4.23	p-Nitrophenol	25	7.15
m-Chlorocinnamic	25	4.29	o- $\beta$ -Nitrophenylpropionic	25	4.50
p-Chlorocinnamic	25	4.41	p- $\beta$ -Nitrophenylpropionic	25	4.47
o-Chlorophenylacetic	25	4.07	Nonanic	25	4.96
m-Chlorophenylacetic	25	4.14	Octanic	25	4.89
p-Chlorophenylacetic	25	4.19	Oxalic(2)	25	4.19
$\beta$ -(o-Chlorophenyl)propionic	25	4.58	Phenylacetic	18	4.28
$\beta$ -(m-Chlorophenyl)propionic	25	4.59	$\gamma$ -Phenylbutyric	25	4.76
$\beta$ -(p-Chlorophenyl)propionic	25	4.61	$\alpha$ -Phenylpropionic	25	4.64
trans-Cinnamic	25	4.44	$\beta$ -Phenylpropionic	25	4.37
Citric(2)	18	4.77	o-Phthalic(2)	25	5.51
Citric(3)	18	6.39	m-Phthalic(2)	18	4.60
Crotonic(trans-)	25	4.69	p-Phthalic(2)	16	4.82
Cyclohexane-1,1-dicarboxylic(2)	25	6.11	Pimelic	25	4.71
Cyclopropane-1,1-dicarboxylic(2)	25	7.43	Propionic	25	4.87
L-Cystine(1)	25	7.85	iso-Propylbenzoic	25	4.40
Dichlorophenol(2,3-)	25	7.44	2-Pyridinecarboxylic	25	5.52
Dihydroxybenzoic(3,4-)	25	4.48	3-Pyridinecarboxylic	25	4.85
Dihydroxybenzoic(3,5-)	25	4.04	4-Pyridinecarboxylic	25	4.96
Dimethylmalic(2)	25	6.06	Suberic	25	4.52
Dinitrophenol(3,6-)	15	5.15	Succinic(1)	25	4.16
Ethylbenzoic	25	4.35	Succinic(2)	25	5.61
Ethylphenylacetic	25	4.37	$\alpha$ -Tartaric(2)	25	4.34
Fumaric(trans-)(2)	18	4.44	meso-Tartaric(2)	25	4.82
Gallic	25	4.41	m-Toluic	25	4.27
Glutaramic	25	4.60	p-Toluic	25	4.36
Glutaric(1)	25	4.34	Trichlorophenol	25	6.00
Glutaric(2)	25	5.41	Trimethylacetic	25	5.03
Heptanoic	25	4.89	n-Valeric	18	4.82
Hexahydrobenzoic	25	4.90	iso-Valeric	25	4.77
Hexanoic	25	4.88	Vinylacetic	25	4.34
m-Hydroxybenzoic(1)	19	4.06			

【 0 0 1 5 】

これらの中でも、好ましい弱酸としては、揮発性が低く、低臭気な化合物であり、より好ましい弱酸としては、芳香族カルボン酸類が例示できる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

弱酸の塩とは、弱酸に含まれている 1 つ以上の解離する水素イオンを金属イオンやアンモニウムイオンなどのカチオンと置換した化合物であり、弱酸と塩基との中和により生成することができる。

塩としては、カチオンとして使用できるものであれば、特に制限されずに既知のいかなるものを使用することができ、無機塩、有機塩のいずれも使用することができる。

無機塩として好適な金属は、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、第ⅠⅠⅠ主族の金属または第ⅠⅠ副族の金属が挙げられる。また、金属錯体も使用することができる。

金属では、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが好ましく例示できる。また、金属錯体としては、銅、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン等の錯体が例示できる。

10

また、有機塩としては、例えば完全にまたは部分的に有機基で置換されているアンモニウム塩が例示できる。

本発明において、有機溶媒中での緩衝作用が高いと考えられるので、有機塩であることが好ましく、アンモニウム塩が例示できる。

アンモニウム塩は、 $N^+R^1R^2R^3R^4$ で表される。ここで、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子または 1 価の有機基を表す。 $R^1 \sim R^4$ が結合し環を形成してもよい。アンモニウム塩は、有機溶媒中での緩衝作用が高いと考えられるので好ましい。具体的には、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、トリメチルブチルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリメチルククロエチルアンモニウム、トリメチルブromoエチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリメチルグリシジルアンモニウム、トリエチルヘキシルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、ジメチルドデシルベンジルアンモニウム、メチルトリヘキシルアンモニウム、メチルトリオクチルアンモニウム、ジドデシルジメチルアンモニウム、ジアリルジメチルアンモニウム、 $N, N$ -ジメチルピロリジニウム、 $N, N$ -ジメチルピペリジニウムが例示でき、これらの中でもアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムが好ましい。

20

30

## 【 0 0 1 7 】

本発明で使用される  $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩としては、好ましくは以下の化合物が例示できる（具体例（ 1 ）～具体例（ 4 4 ））。

## 【 0 0 1 8 】



## 【化 1】



(1)



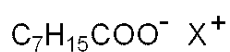
(2)



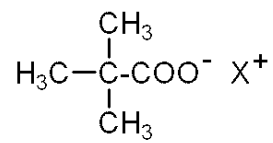
(3)



(4)

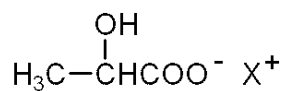


(5)

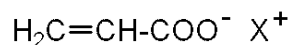


(6)

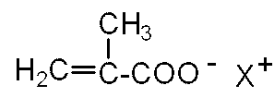
10



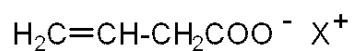
(7)



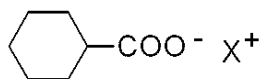
(8)



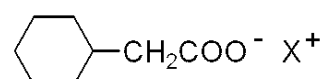
(9)



(10)

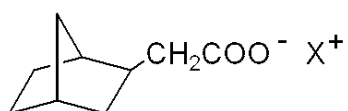


(11)

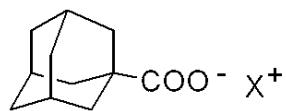


(12)

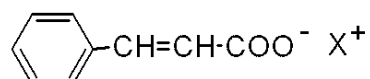
20



(13)

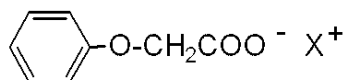


(14)

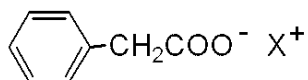


(15)

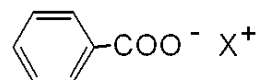
30



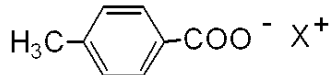
(16)



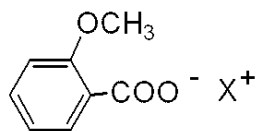
(17)



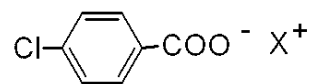
(18)



(19)

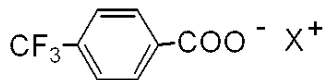


(20)

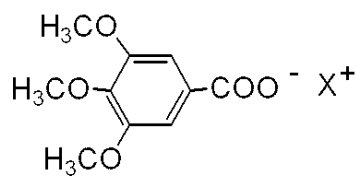


(21)

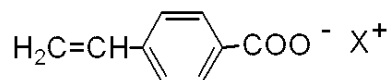
40



(22)

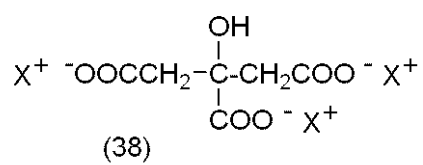
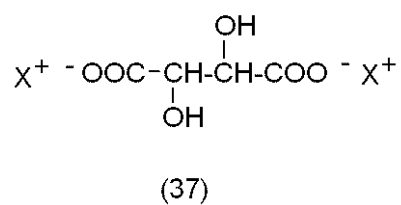
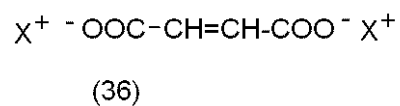
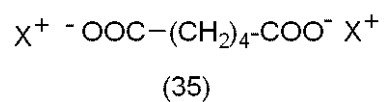
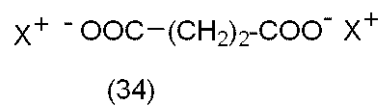
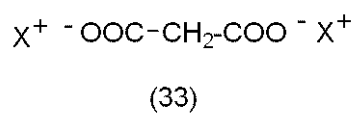
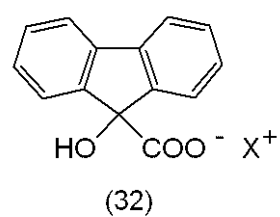
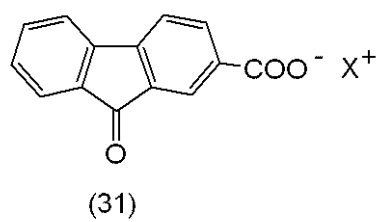
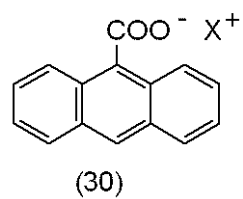
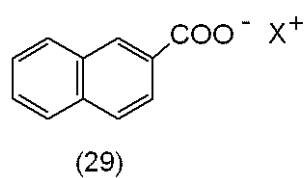
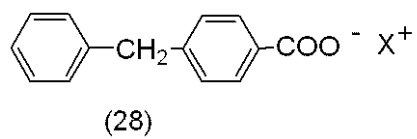
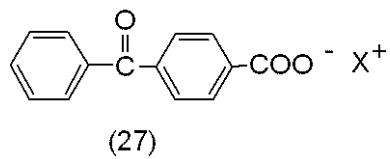
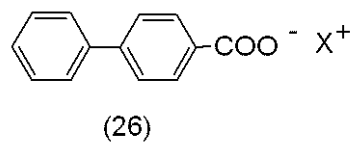
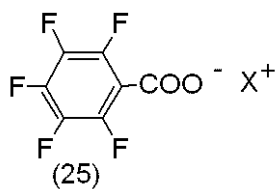


(23)



(24)

【化 2】



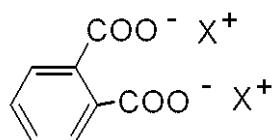
【 0 0 2 0 】

10

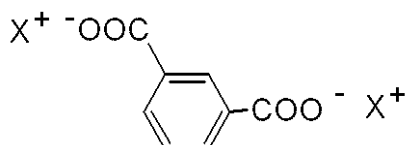
20

30

## 【化 3】



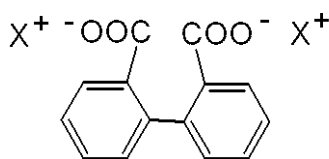
(39)



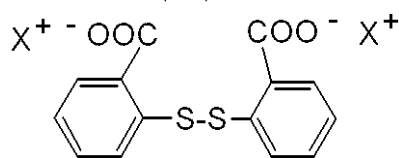
(40)



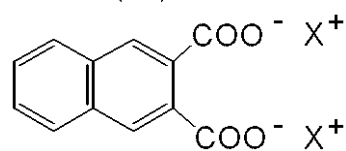
(41)



(42)



(43)



(44)

## 【 0 0 2 1 】

なお、具体例中の  $X^+$  は、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 、テトラメチルアンモニウム、トリメチルベン

10

## 【 0 0 2 2 】

本発明では、 $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩基を少なくとも 1 種使用するが、単独で使用してもよいし、2 種以上を併用することもできる。

## 【 0 0 2 3 】

インク組成物中の、(d)  $pK_a$  が 4 ~ 8 の弱酸の塩の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.01 ~ 10 重量%であることが好ましく、0.1 ~ 7 重量%であることがより好ましく、0.5 ~ 5 重量%であることがさらに好ましい。尚、本発明でインク組成物の固形分とは、インク組成物から後述の溶剤等の揮発成分を除いた成分とする。

添加量が上記範囲内であると、高感度を維持しつつ経時安定性が大きく向上するので好ましい。

30

## 【 0 0 2 4 】

## 〔 (a) カチオン重合性化合物 〕

本発明に用いることができる (a) カチオン重合性化合物は、後述する (b) 放射線の照射により酸を発生する化合物から発生する酸により重合反応を開始し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、光カチオン重合性モノマーとして知られる各種公知のカチオン重合性のモノマーを使用することができる。カチオン重合性モノマーとしては、例えば、特開平 6 - 9714 号、特開 2001 - 31892 号、同 2001 - 40068 号、同 2001 - 55507 号、同 2001 - 310938 号、同 2001 - 310937 号、同 2001 - 220526 号などの各公報に記載されているエポキシ化合物、ビニルエーテル

40

## 【 0 0 2 5 】

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

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

50

サイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0026】

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

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

【0027】

本発明に用いることのできる単官能及び多官能のエポキシ化合物を詳しく例示する。

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

【0028】

また、多官能エポキシ化合物の例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4 - ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシド、エチレングリコールのジ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1, 1, 3 - テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1, 2, 7, 8 - ジエポキシオクタン、1, 2, 5, 6 - ジエポキシシクロオクタン等が挙げられる。

【0029】

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

## 【 0 0 3 0 】

ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソ

10

## 【 0 0 3 1 】

以下に、単官能ビニルエーテルと多官能ビニルエーテルを詳しく例示する。

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

20

30

## 【 0 0 3 2 】

また、多官能ビニルエーテルの例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、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トトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパント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。

40

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

50

## 【 0 0 3 3 】

本発明に使用できるオキセタン化合物は、少なくとも1つのオキセタン環を有する化合物を指し、特開2001-220526号、同2001-310937号、同2003-341217号の各公報に記載される如き、公知のオキセタン化合物を任意に選択して使用できる。

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

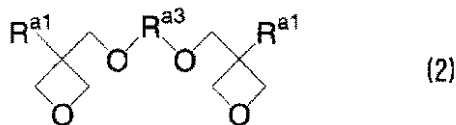
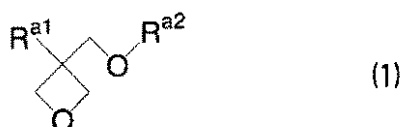
## 【 0 0 3 4 】

10

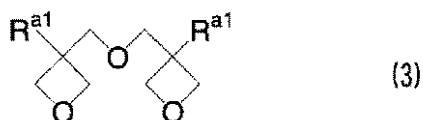
分子内に1～2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(1)～(3)で示される化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化4】



20



## 【 0 0 3 6 】

$R^{a1}$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基を表す。分子内に2つの $R^{a1}$ が存在する場合、それらは同じであっても異なるものであってもよい。

30

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

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

40

## 【 0 0 3 7 】

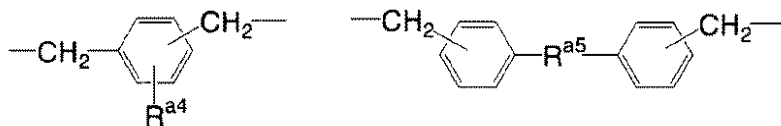
$R^{a3}$ は、線状又は分枝状アルキレン基、線状又は分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、

50

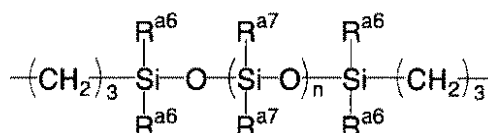
線状又は分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基又はカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシ基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基、又は、以下に示す基を表す。アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、ポリ(アルキレンオキシ)基としては、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等が挙げられる。不飽和炭化水素基としては、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【 化 5 】



10



【 0 0 3 9 】

$R^{a3}$ が上記多価基である場合、 $R^{a4}$ は、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシ基、カルボキシ基、又はカルバモイル基を表す。

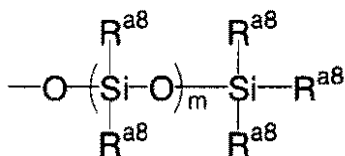
20

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

$R^{a6}$ は、炭素数1～4個のアルキル基、又は、アリール基を表し、nは0～2、000の整数である。 $R^{a7}$ は炭素数1～4個のアルキル基、アリール基、又は、下記構造を有する1価の基を表す。下記式中、 $R^{a8}$ は炭素数1～4個のアルキル基、又はアリール基であり、mは0～100の整数である。

【 0 0 4 0 】

【 化 6 】



30

【 0 0 4 1 】

式(1)で表される化合物として、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン(OXT-101:東亜合成(株)製)、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシセタン(OXT-212:東亜合成(株)製)、3-エチル-3-フェノキシメチルオキシセタン(OXT-211:東亜合成(株)製)が挙げられる。式(2)で表される化合物としては、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン(OXT-121:東亜合成(株)製)が挙げられる。また、式(3)で表される化合物としては、ビス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル(OXT-221:東亜合成(株)製)が挙げられる。

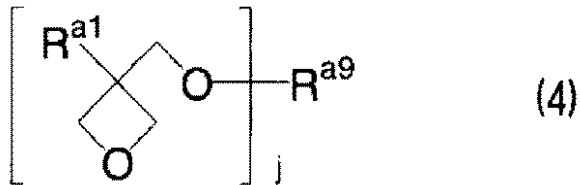
40

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

## 【化 7】



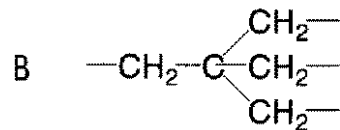
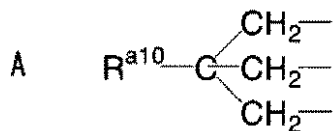
## 【 0 0 4 4 】

式(4)において、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は、前記式(1)におけるのと同義である。また、他か連結基である $\text{R}^{\text{a}9}$ としては、例えば、下記A～Cで示される基等の炭素数1～12の分枝状アルキレン基、下記Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。 $j$ は、3又は4である。

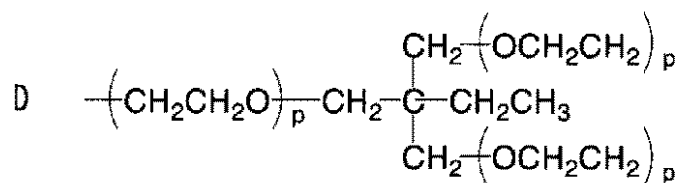
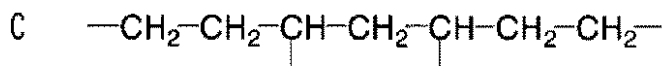
10

## 【 0 0 4 5 】

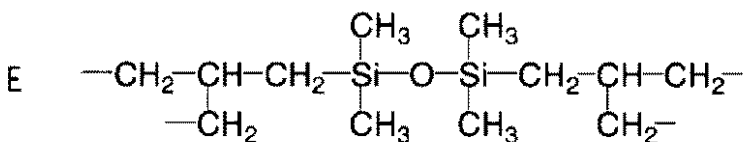
## 【化 8】



20



30



## 【 0 0 4 6 】

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

40

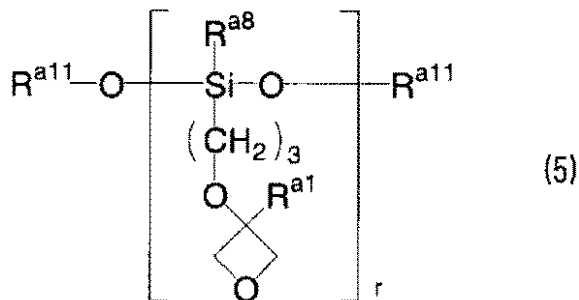
## 【 0 0 4 7 】

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

## 【 0 0 4 8 】



## 【化 9】



10

## 【 0 0 4 9 】

式(5)において、 $\text{R}^{\text{a}8}$ は前記式におけるのと同義である。 $\text{R}^{\text{a}11}$ はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 $r$ は1～4である。

## 【 0 0 5 0 】

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

特開2004-91556号公報に記載されたオキセタン化合物も本発明に使用することができる。段落番号0022ないし0058に詳細に記載されている。

20

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

## 【 0 0 5 1 】

本発明に用いることのできる(a)カチオン重合性化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが、インク硬化時の収縮を効果的に抑制するといった観点からは、オキセタン化合物とエポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ビニルエーテル化合物とを併用することが好ましい。

インク組成物中の(a)カチオン重合性化合物の含量は、組成物の全固形分に対し、10～95重量%が好ましく適当であり、より好ましくは30～90重量%、更に好ましくは50～85重量%の範囲である。

30

## 【 0 0 5 2 】

[(b)放射線の照射により酸を発生する化合物]

本発明のインク組成物は、(b)放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤」とも称する。)を含有する。

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

40

## 【 0 0 5 3 】

このような光酸発生剤としては、放射線の照射により分解して酸を発生する、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩化合物、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネート等のスルホネート化合物などを挙げることができる。

## 【 0 0 5 4 】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,

50

055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984)、C.S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、同第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、

【0055】

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

【0056】

J.V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J.V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26 (1986)、T.P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377 (1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、

【0057】

S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985)、Q.Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973)、D.H.R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571 (1965)、P.M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975)、J.W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988)、S.C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191 (1985)、H.M. Houlih

an et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972)、S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799 (1985)、E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6)、F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、

10

【0058】

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

20

【0059】

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586 (1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30 (5), 218 (1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625 (1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163 (1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845 (1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3,914,407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレモニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を

30

40

【0060】

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

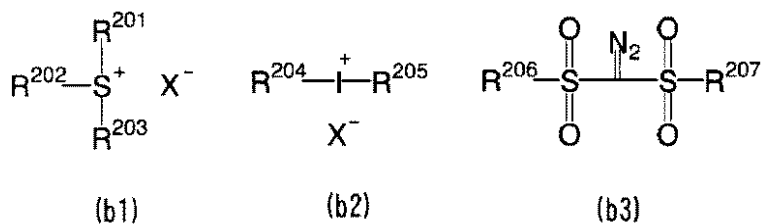
【0061】

本発明に用いることができる光酸発生剤として好ましい化合物として、下記式(b1)、(b2)、(b3)で表される化合物を挙げることができる。

50

【 0 0 6 2 】

【 化 1 0 】



【 0 0 6 3 】

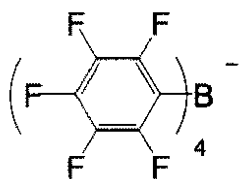
10

式 ( b 1 ) において、 $\text{R}^{201}$ 、 $\text{R}^{202}$  及び  $\text{R}^{203}$  は、各々独立に有機基を表す。

$\text{X}^-$  は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、ビス (アルキルスルホニル) アミドアニオン、トリス (アルキルスルホニル) メチドアニオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  や以下に示す基などが挙げられ、好ましくは炭素原子を有する有機アニオンである。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 1 】



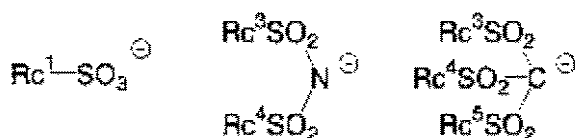
20

【 0 0 6 5 】

好ましい有機アニオンとしては下式に示す有機アニオンが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

【 化 1 2 】



30

【 0 0 6 7 】

$\text{Rc}^1$  は、有機基を表す。

$\text{Rc}^1$  における有機基として炭素数 1 ~ 30 のものが挙げられ、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、またはこれらの複数が、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}^1)-$  などの連結基で連結された基を挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

40

$\text{Rd}^1$  は、水素原子、アルキル基を表す。

$\text{Rc}^3$ 、 $\text{Rc}^4$ 、 $\text{Rc}^5$  は、各々独立に、有機基を表す。

$\text{Rc}^3$ 、 $\text{Rc}^4$ 、 $\text{Rc}^5$  の有機基として、好ましくは  $\text{Rc}^1$  における好ましい有機基と同じものを挙げることができ、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のパーフロロアルキル基である。

$\text{Rc}^3$  と  $\text{Rc}^4$  が結合して環を形成していてもよい。

$\text{Rc}^3$  と  $\text{Rc}^4$  が結合して形成される基としてはアルキレン基、アリーレン基が挙げられる。好ましくは炭素数 2 ~ 4 のパーフロロアルキレン基である。

【 0 0 6 9 】

$\text{Rc}^1$ 、 $\text{Rc}^3$  ~  $\text{Rc}^5$  の有機基として、最も好ましくは 1 位がフッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子またはフロロアルキル基で置換されたフ

50

エニル基である。フッ素原子またはフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

【0070】

$R^{201}$ 、 $R^{202}$ 及び $R^{203}$ としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

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

【0071】

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

【0072】

なお、式（b1）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、式（b1）で表される化合物の $R^{201} \sim R^{203}$ のうち少なくともひとつが、式（b1）で表される他の化合物における $R^{201} \sim R^{203}$ の少なくともひとつと直接、又は、連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0073】

更に好ましい（b1）成分として、以下に説明する化合物（b1-1）、（b1-2）、及び（b1-3）を挙げることができる。

【0074】

化合物（b1-1）は、上記式（b1）の $R^{201} \sim R^{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

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

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

【0079】

$R^{201} \sim R^{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数1～12の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分

10

20

30

40

50

岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの  $R^{201} \sim R^{203}$  のうち、いずれか 1 つに置換していてもよいし、3 つ全てに置換していてもよい。また、 $R^{201} \sim R^{203}$  がアリール基の場合に、置換基はアリール基の p - 位に置換していることが好ましい。

【0080】

次に、化合物 (b1-2) について説明する。

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

$R^{201} \sim R^{203}$  としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20 である。

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

【0081】

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

【0082】

$R^{201} \sim R^{203}$  としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができ、環状 2 - オキソアルキル基がより好ましい。

【0083】

$R^{201} \sim R^{203}$  の直鎖、分岐、環状 2 - オキソアルキル基としては、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

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

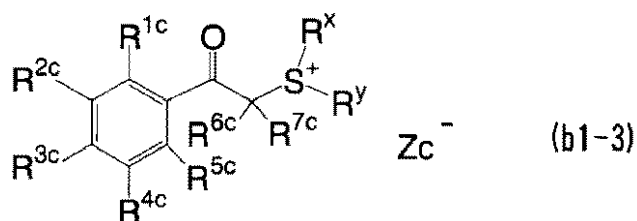
$R^{201} \sim R^{203}$  は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0084】

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

【0085】

【化13】



【0086】

式 (b1-3) に於いて、 $R^{1c} \sim R^{5c}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

$R^{6c}$  及び  $R^{7c}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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

$R^{1c} \sim R^{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 $R^{6c}$ と $R^{7c}$ 、及び $R^x$ と $R^y$ は、それぞれ結合して環構造を形成してもよい。

$Zc^-$ は、非求核性アニオンを表し、式(b1)に於ける $X^-$ の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0087】

$R^{1c} \sim R^{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えば炭素数1~20個、好ましくは炭素数1~12個の直鎖及び分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)を挙げることができる。

【0088】

$R^{1c} \sim R^{7c}$ のシクロアルキル基として、好ましくは、炭素数3~8個のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

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

【0092】

$R^x$ 及び $R^y$ としてのアルキル基、シクロアルキル基は、 $R^{1c} \sim R^{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

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

2-オキソアルキル基は、 $R^{1c} \sim R^{5c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

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

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

$R^{204} \sim R^{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R^{204} \sim R^{207}$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1~10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。 $R^{204} \sim R^{207}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3~10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロ

10

20

30

40

50

ヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

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

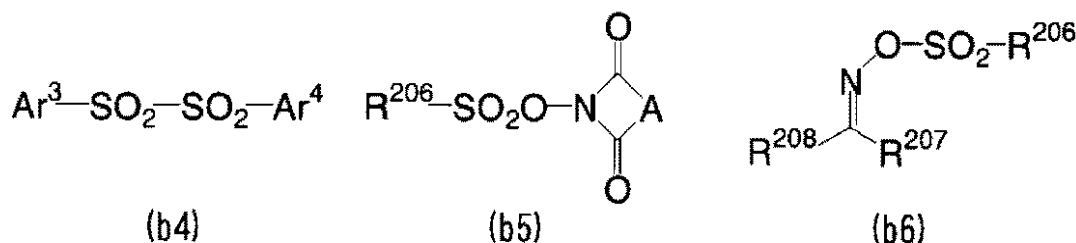
【0096】

使用してもよい活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物として、更に、下記式(b4)、(b5)、(b6)で表される化合物を挙げることができる。

【0097】

【化14】

10



【0098】

式(b4)～(b6)中、 $\text{Ar}^3$ 及び $\text{Ar}^4$ は、各々独立に、アリール基を表す。

20

$\text{R}^{206}$ 、 $\text{R}^{207}$ 及び $\text{R}^{208}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0099】

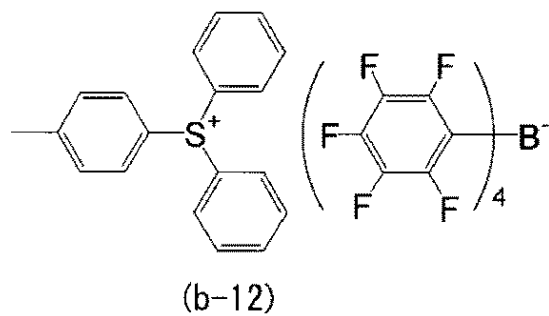
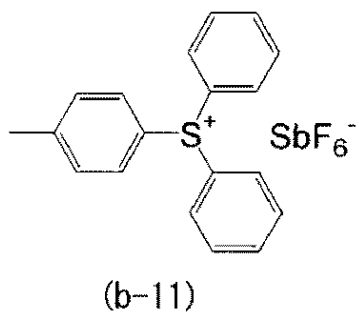
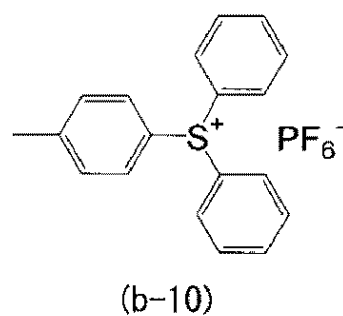
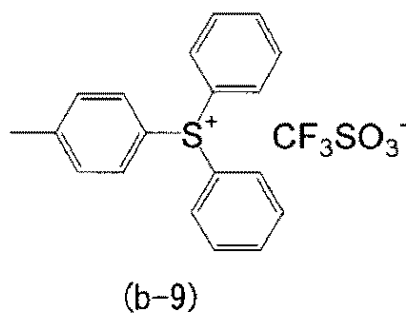
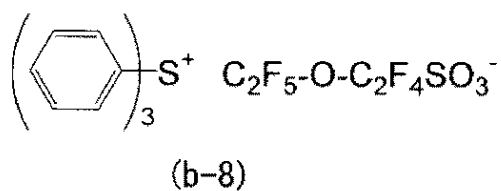
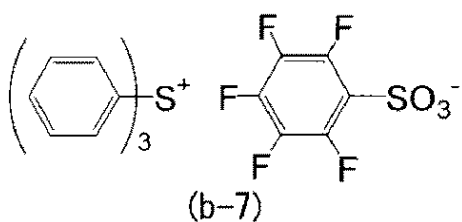
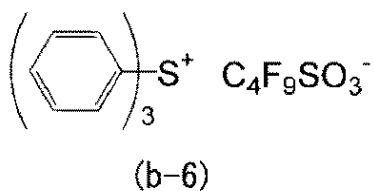
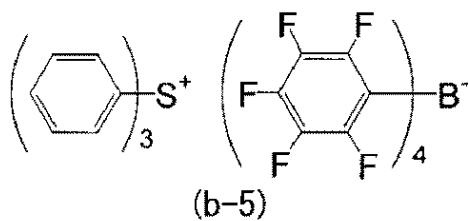
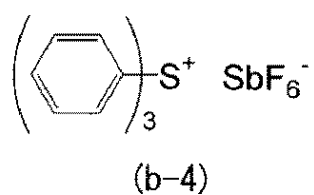
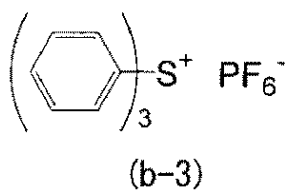
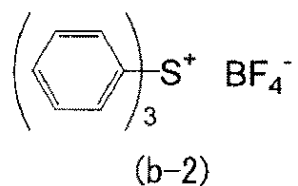
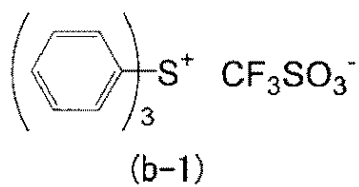
前記光酸発生剤のなかでも好ましくものとしては、式(b1)～(b3)で表される化合物を挙げることができる。

本発明に用いることのできる(b)光酸発生剤の好ましい化合物例[(b-1)～(b-96)]を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0100】

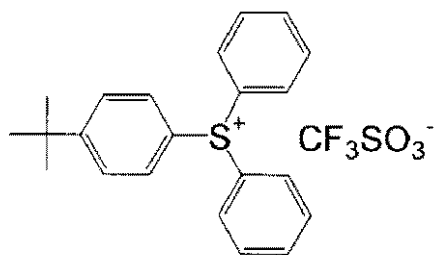


【化 1 5】

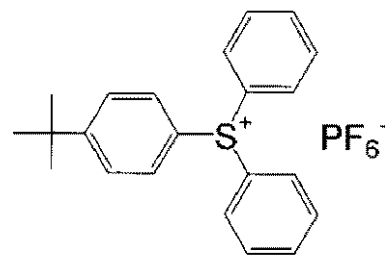


【 0 1 0 1 】

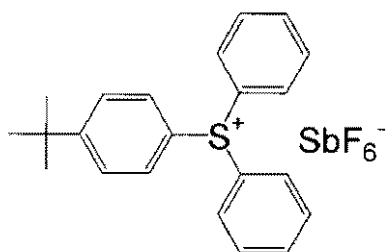
【化 1 6】



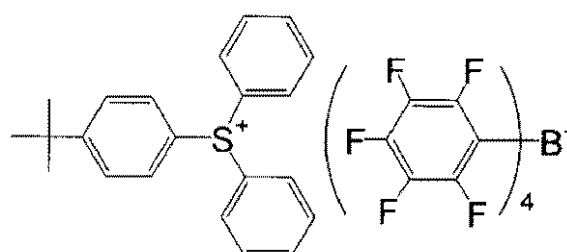
(b-13)



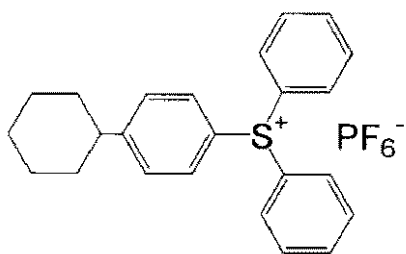
(b-14)



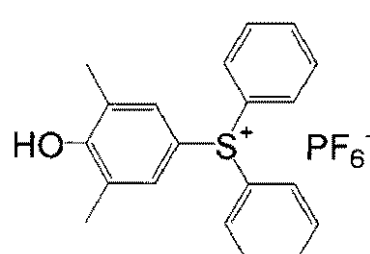
(b-15)



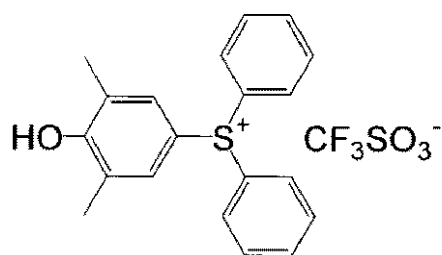
(b-16)



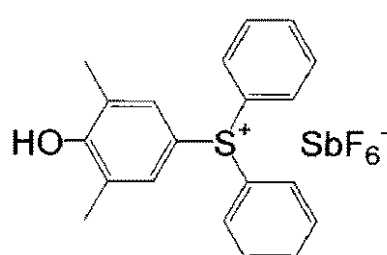
(b-17)



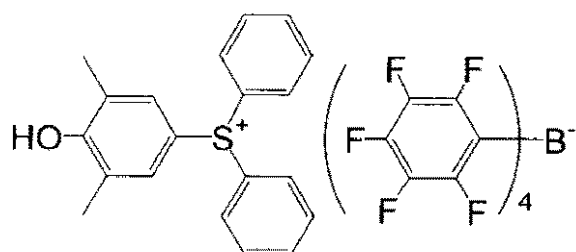
(b-18)



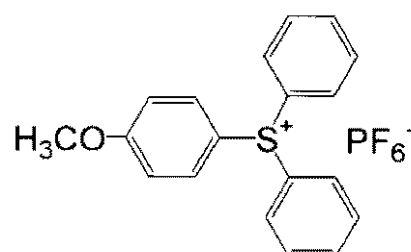
(b-19)



(b-20)



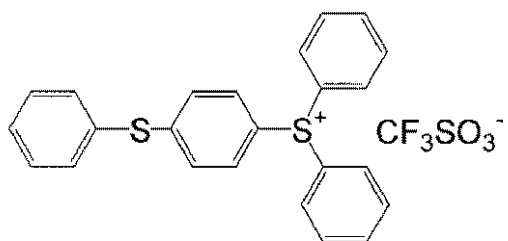
(b-21)



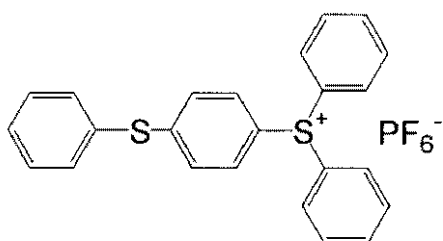
(b-22)

【 0 1 0 2】

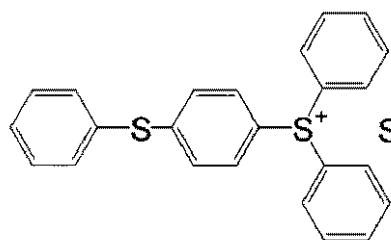
【化 1 7】



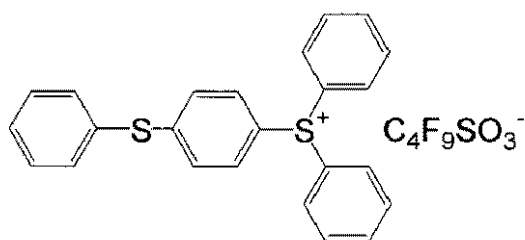
(b-23)



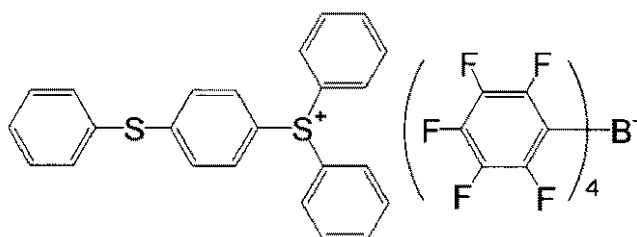
(b-24)



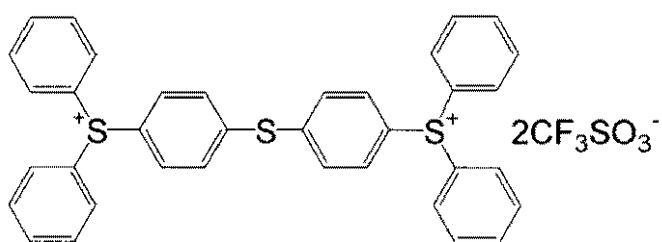
(b-25)



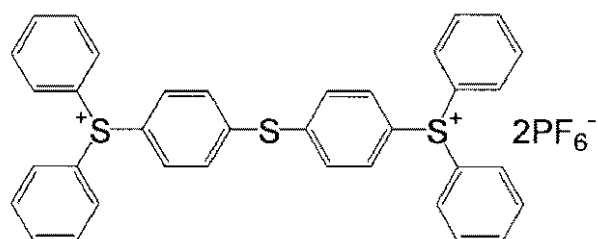
(b-26)



(b-27)



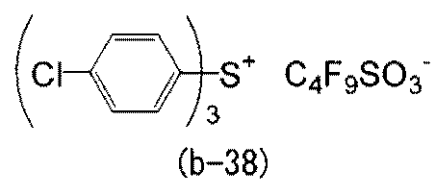
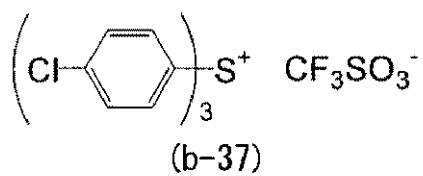
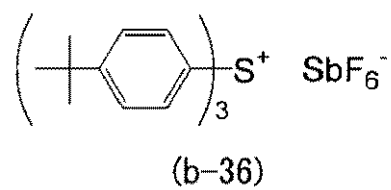
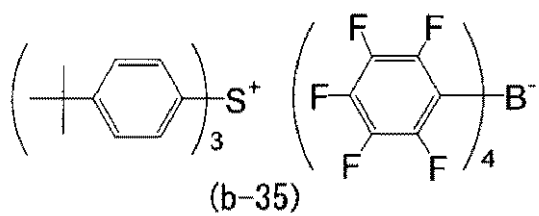
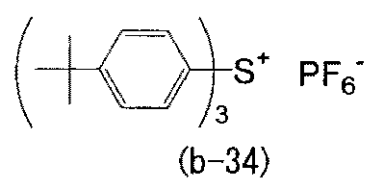
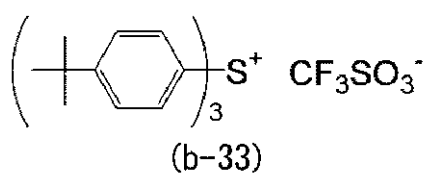
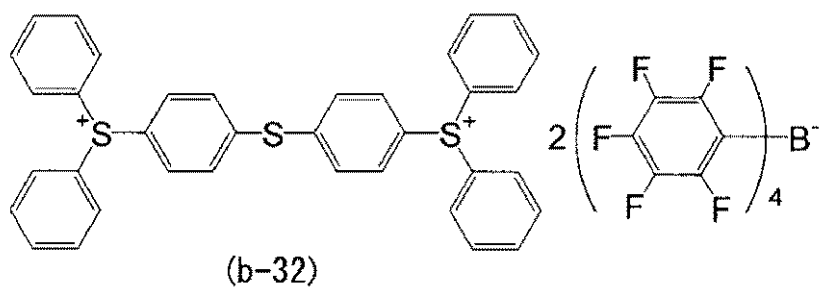
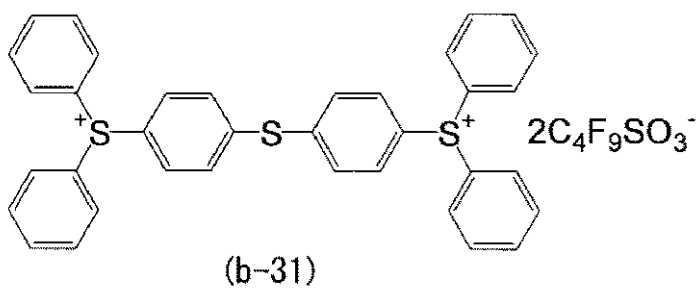
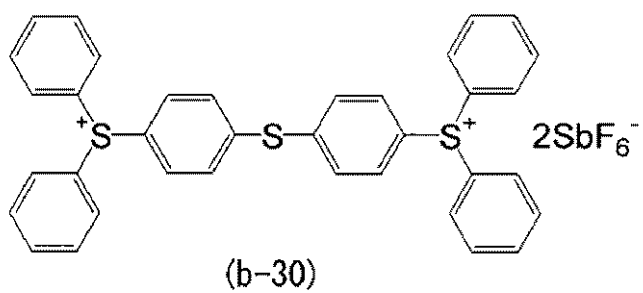
(b-28)



(b-29)

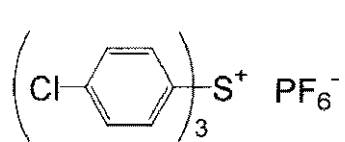
【 0 1 0 3】

【化 1 8】

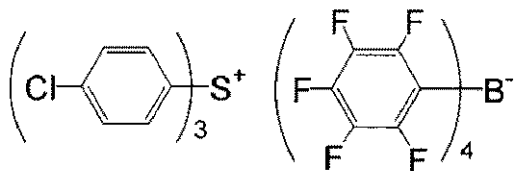


【 0 1 0 4】

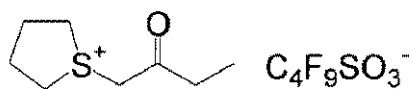
【化 19】



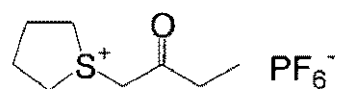
(b-39)



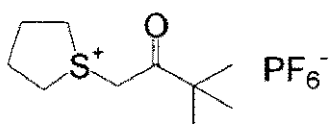
(b-40)



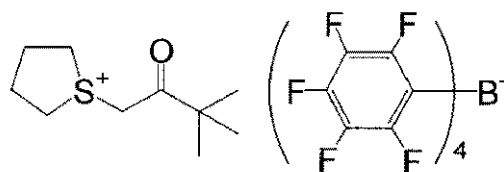
(b-41)



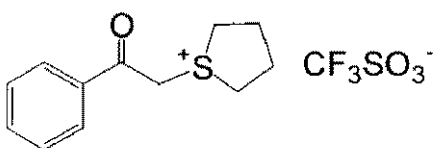
(b-42)



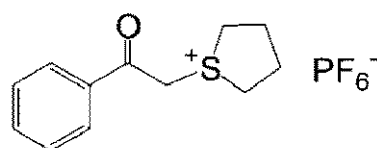
(b-43)



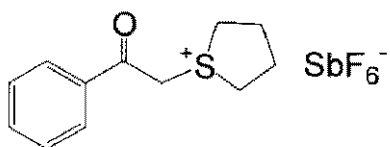
(b-44)



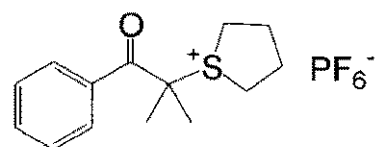
(b-45)



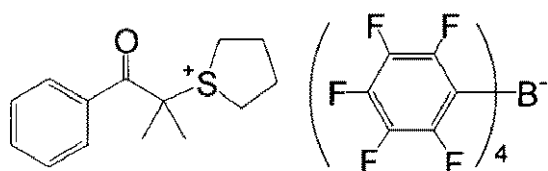
(b-46)



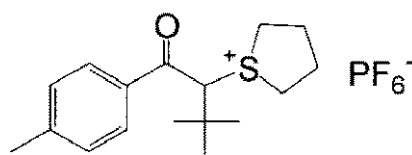
(b-47)



(b-48)



(b-49)



(b-50)

【 0 1 0 5 】

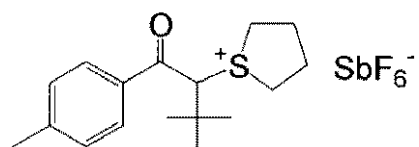
10

20

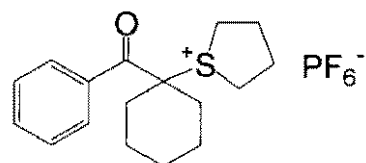
30

40

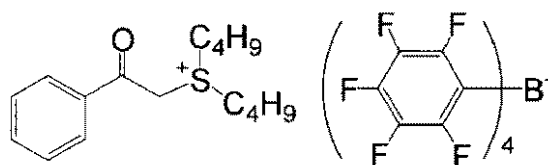
【化 20】



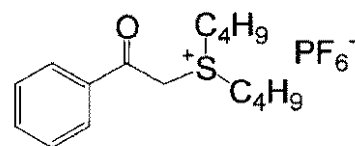
(b-51)



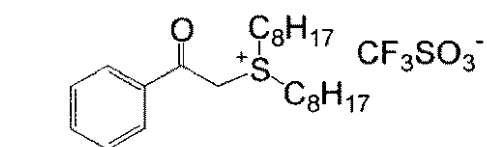
(b-52)



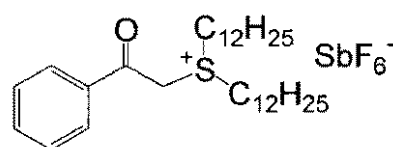
(b-53)



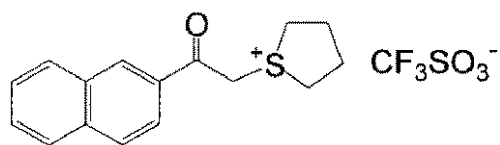
(b-54)



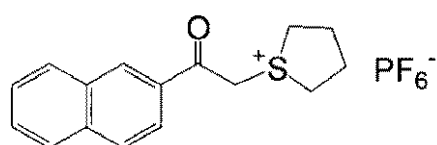
(b-55)



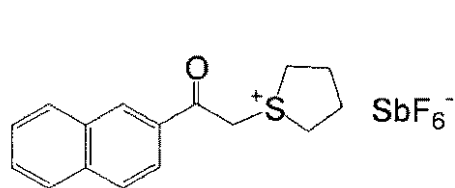
(b-56)



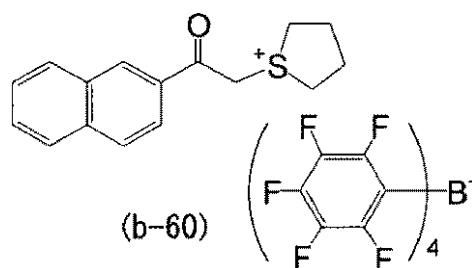
(b-57)



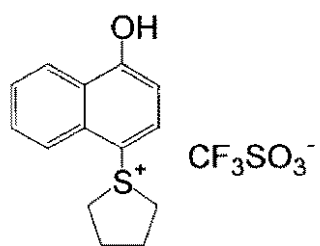
(b-58)



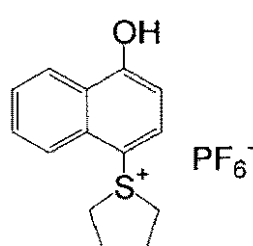
(b-59)



(b-60)



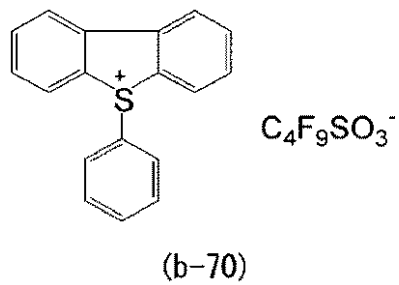
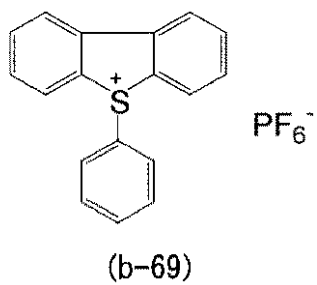
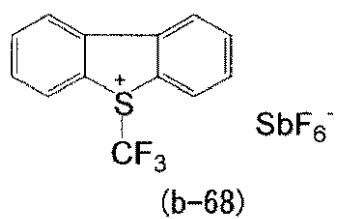
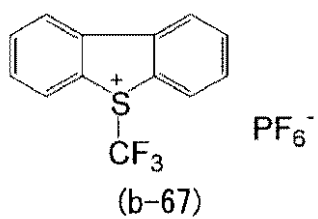
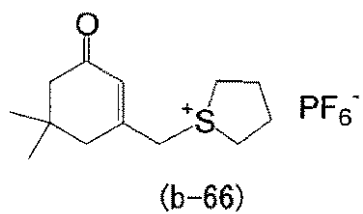
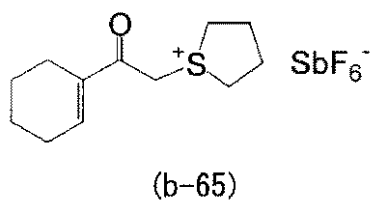
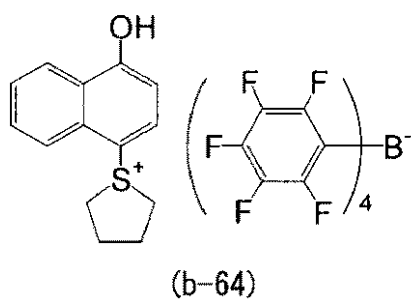
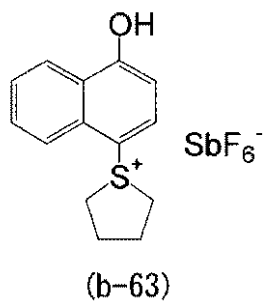
(b-61)



(b-62)

【0106】

【化 2 1】



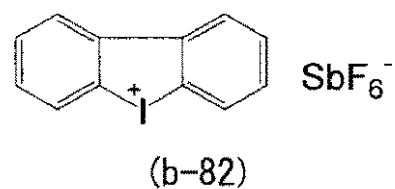
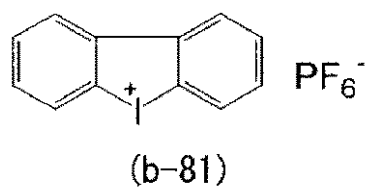
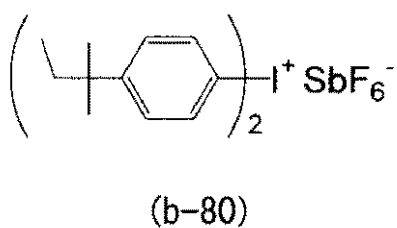
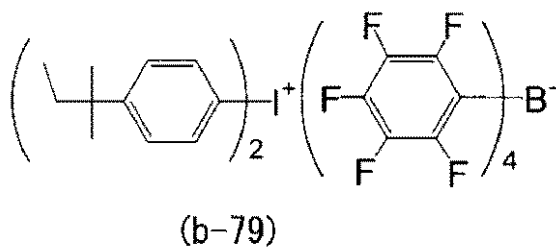
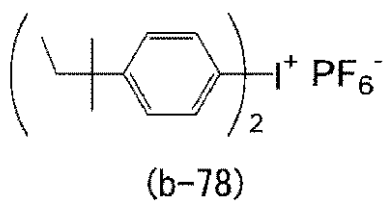
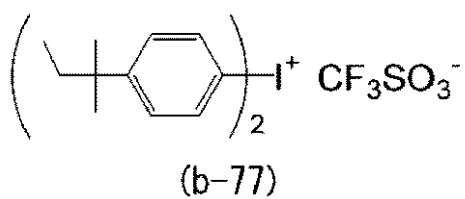
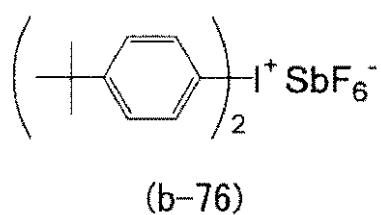
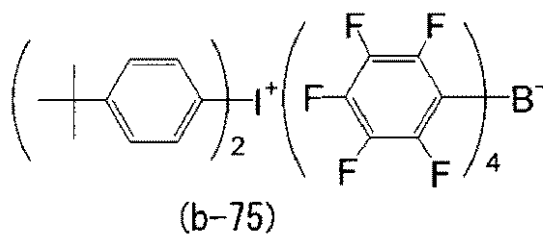
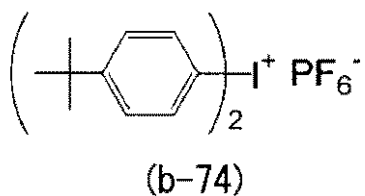
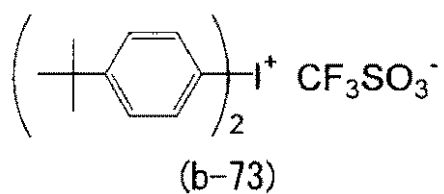
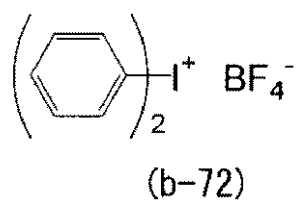
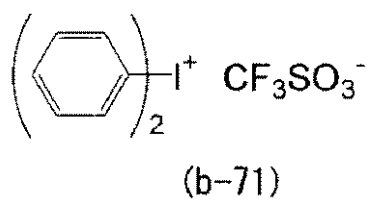
【 0 1 0 7 】

10

20

30

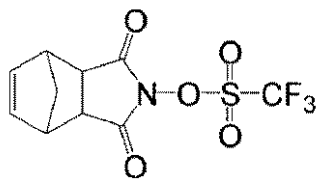
【化 2 2】



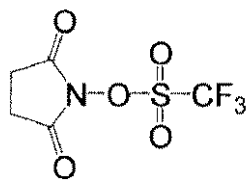
【 0 1 0 8】



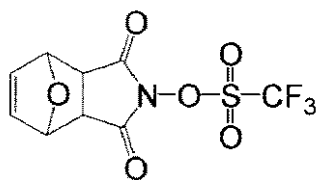
【化 2 3】



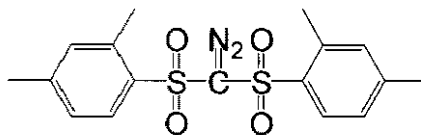
(b-83)



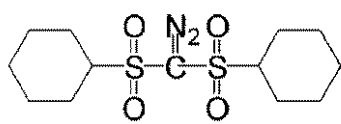
(b-84)



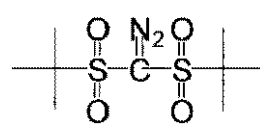
(b-85)



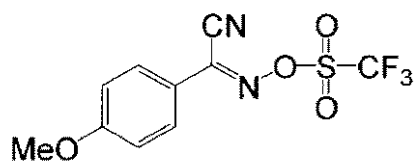
(b-86)



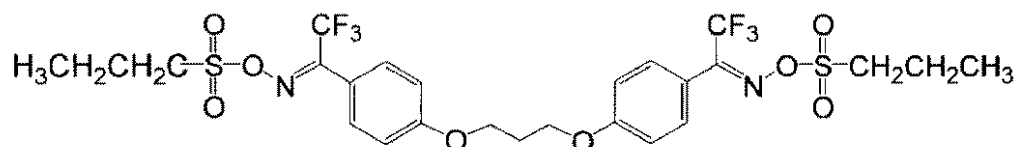
(b-87)



(b-88)



(b-89)



(b-90)

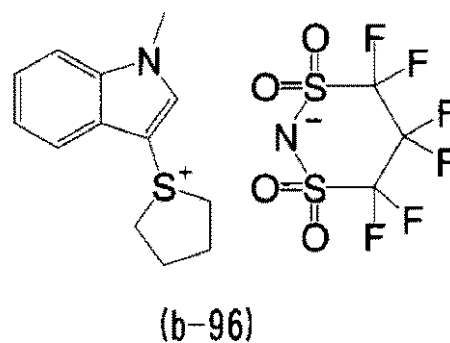
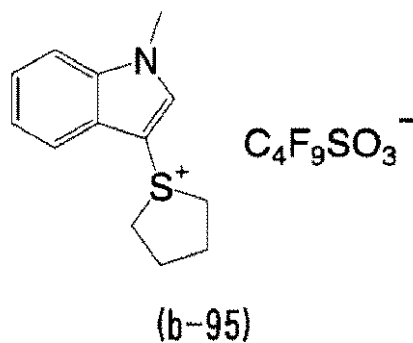
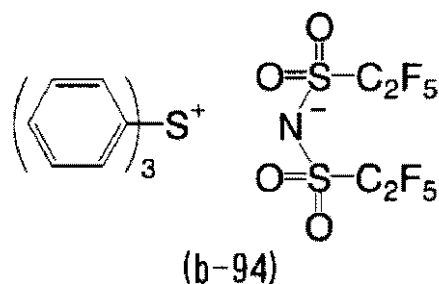
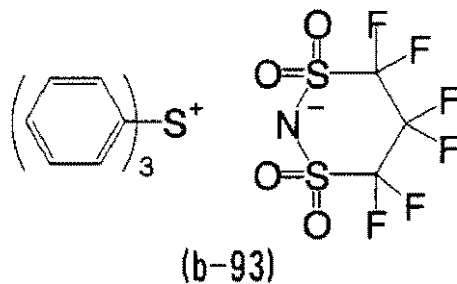
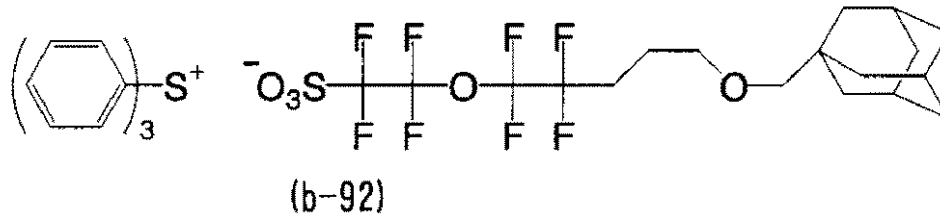
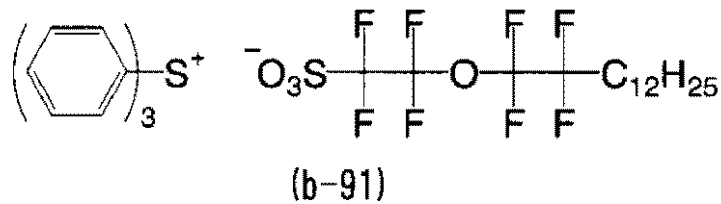
【 0 1 0 9 】

10

20

30

## 【化 2 4】



## 【0110】

また、特開2002-122994号公報、段落番号[0029]乃至[0030]に記載のオキサゾール誘導体、s-トリアジン誘導体なども好適に用いられる。

特開2002-122994号公報、段落番号[0037]乃至[0063]に例示されるオニウム塩化合物、スルホネート系化合物も本発明に好適に使用しうる。

## 【0111】

(b) 光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

インク組成物中の(b)光酸発生剤の含有量は、インク組成物の全固形分換算で、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

## 【0112】

[(c) 着色剤]

本発明のインク組成物は、(c)着色剤を含有する。

本発明に用いることのできる着色剤としては、特に制限はないが、耐候性に優れ、色再現性に富んだ顔料及び油溶性染料が好ましく、溶解性染料等の任意の公知の着色剤から選択して使用することができる。本発明のインク組成物又はインクジェット記録用インク組成物に好適に使用し得る着色剤は、硬化反応である重合反応において重合禁止剤として機能しないことが好ましい。これは、活性放射線による硬化反応の感度を低下させないためである。

#### 【0113】

##### 〔顔料〕

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

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

#### 【0114】

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

#### 【0115】

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

#### 【0116】

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

【0117】

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

10

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

【0118】

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

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

20

【0119】

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

【0120】

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

30

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

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

40

【0121】

インク組成物において、顔料などの諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶媒で、低分子量成分である前記(a)カチオン重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明のインク組成物は、放射線硬化型のインクであり、インクを被記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC（Volatile Organic Compound）の問題が生じるためである。このような観点から、分散媒としては、(a)カチオン重合性化合物を用い、中でも、最も粘度

50

が低いカチオン重合性モノマーを選択することが分散適性やインク組成物のハンドリング性向上の観点から好ましい。

【0122】

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

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

【0123】

〔染料〕

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

【0124】

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

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

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

【0125】

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

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

【0126】

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

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

【0127】

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

10

20

30

40

50

特に好ましい染料は、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 4 号公報の段落番号 [ 0 0 8 4 ] から [ 0 1 2 2 ] に記載されている一般式 ( M - 1 ) ~ ( M - 2 ) で表されるアゾ染料であり、具体例として特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 4 号公報の段落番号 [ 0 1 2 3 ] から [ 0 1 3 2 ] に記載の化合物が挙げられる。尚、該公報記載の一般式 ( 3 )、( 4 )、( M - 1 ) ~ ( M - 2 ) の油溶性染料はマゼンタのみでなく、ブラックインク、レッドインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

【 0 1 2 8 】

シアン色の染料としては、特開 2 0 0 1 - 1 8 1 5 4 7 号公報に記載の式 ( I ) ~ ( I V ) で表される染料、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 4 号公報の段落番号 [ 0 0 6 3 ] から [ 0 0 7 8 ] に記載されている一般式 ( I V - 1 ) ~ ( I V - 4 ) で表される染料が好ましいものとして挙げられ、具体例として特開 2 0 0 1 - 1 8 1 5 4 7 号公報の段落番号 [ 0 0 5 2 ] から [ 0 0 6 6 ]、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 4 号公報の段落番号 [ 0 0 7 9 ] から [ 0 0 8 1 ] に記載の化合物が挙げられる。

10

特に好ましい染料は、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 4 号公報の段落番号 [ 0 1 3 3 ] から [ 0 1 9 6 ] に記載されている一般式 ( C - I )、( C - II ) で表されるフタロシアニン染料であり、更に一般式 ( C - II ) で表されるフタロシアニン染料が好ましい。この具体例としては、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 1 4 号公報の段落番号 [ 0 1 9 8 ] から [ 0 2 0 1 ] に記載の化合物が挙げられる。尚、前記式 ( I ) ~ ( I V )、( I V - 1 ) ~ ( I V - 4 )、( C - I )、( C - II ) の油溶性染料はシアンのみでなく、ブラックインクやグリーンインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

20

【 0 1 2 9 】

- 酸化電位 -

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

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

30

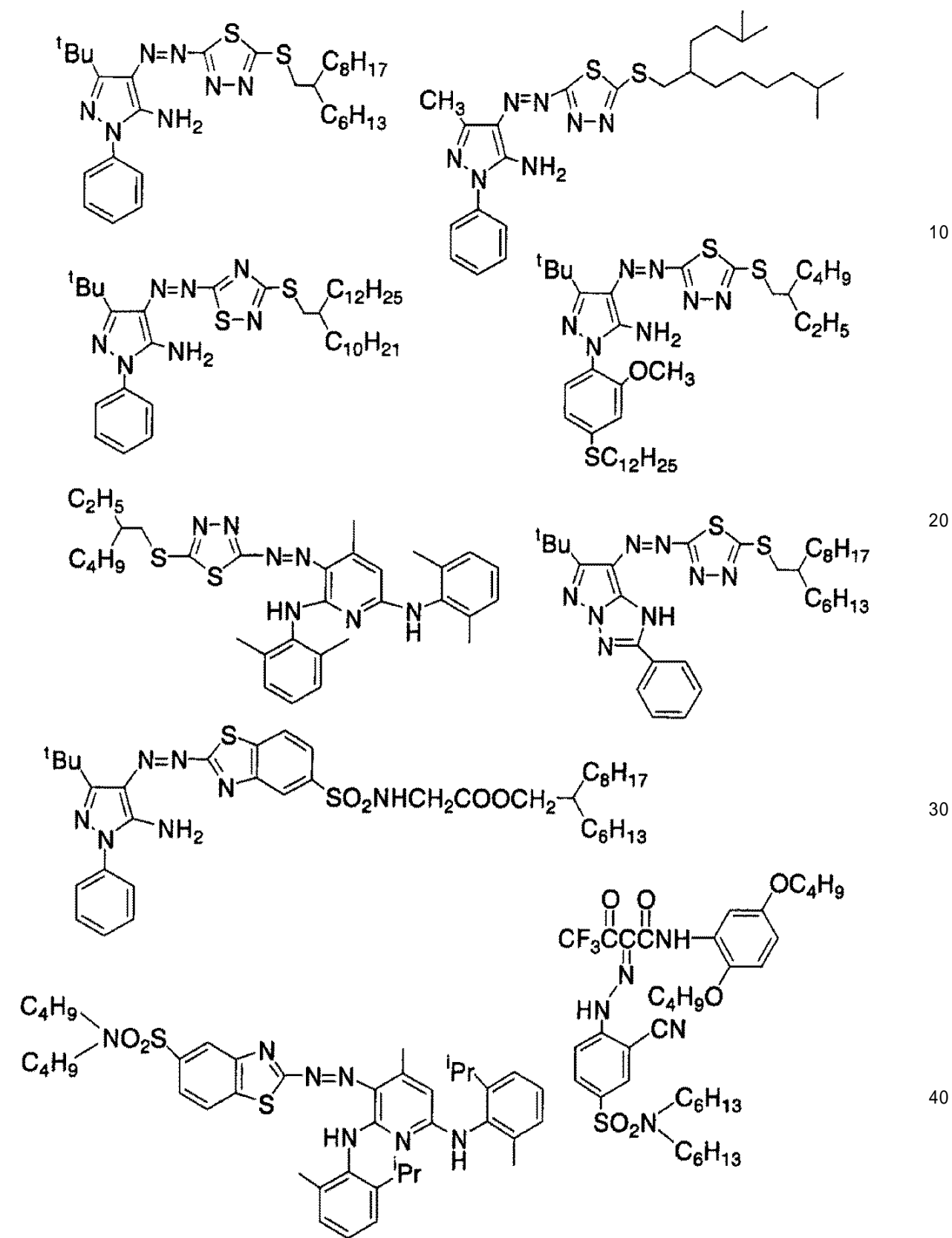
40

【 0 1 3 0 】

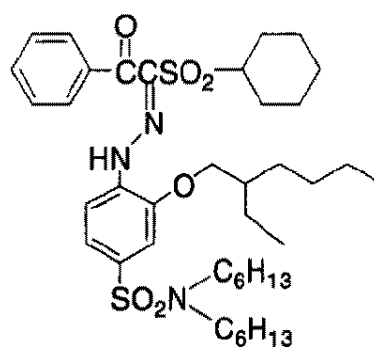
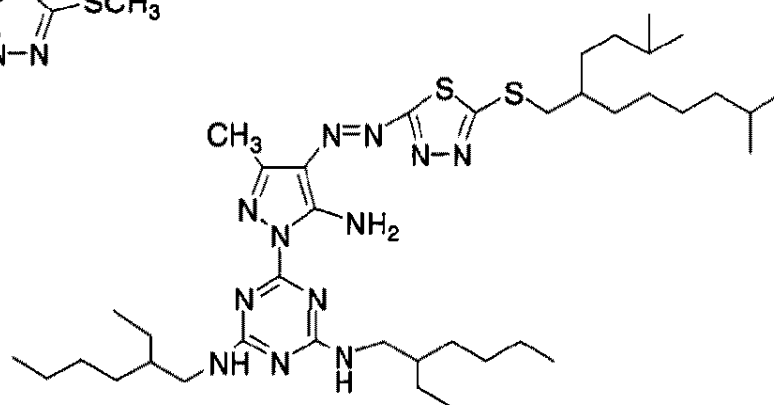
以下に、本発明で使用する染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものでない。

【 0 1 3 1 】

【化 25】



【 0 1 3 2 】

CCN(C)Cc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(cc2)/N=N/c3cc(C)c(Nc4cc(C)c(C)cc4N)c3CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)N2C(=NC(=C2)N)C(=C3C(=N2)C(=CC=C3)C4=CC=CC=C4)N=N5C=NC(=S5)CCCCCC(CC)COC(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)Nc3nc4nc5c(n3)N(CCOCCO)CC5Nc6ccc(cc6)/N=N/c7ccc(cc7)C(=O)OCC(CC)CCCCCCCCC(C)COC(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)C(=O)N(=O)Nc3ccc(cc3)C(=O)N(=O)Nc4ccc(cc4)C(=O)OCC(C)CCCC

【 0 1 3 3 】

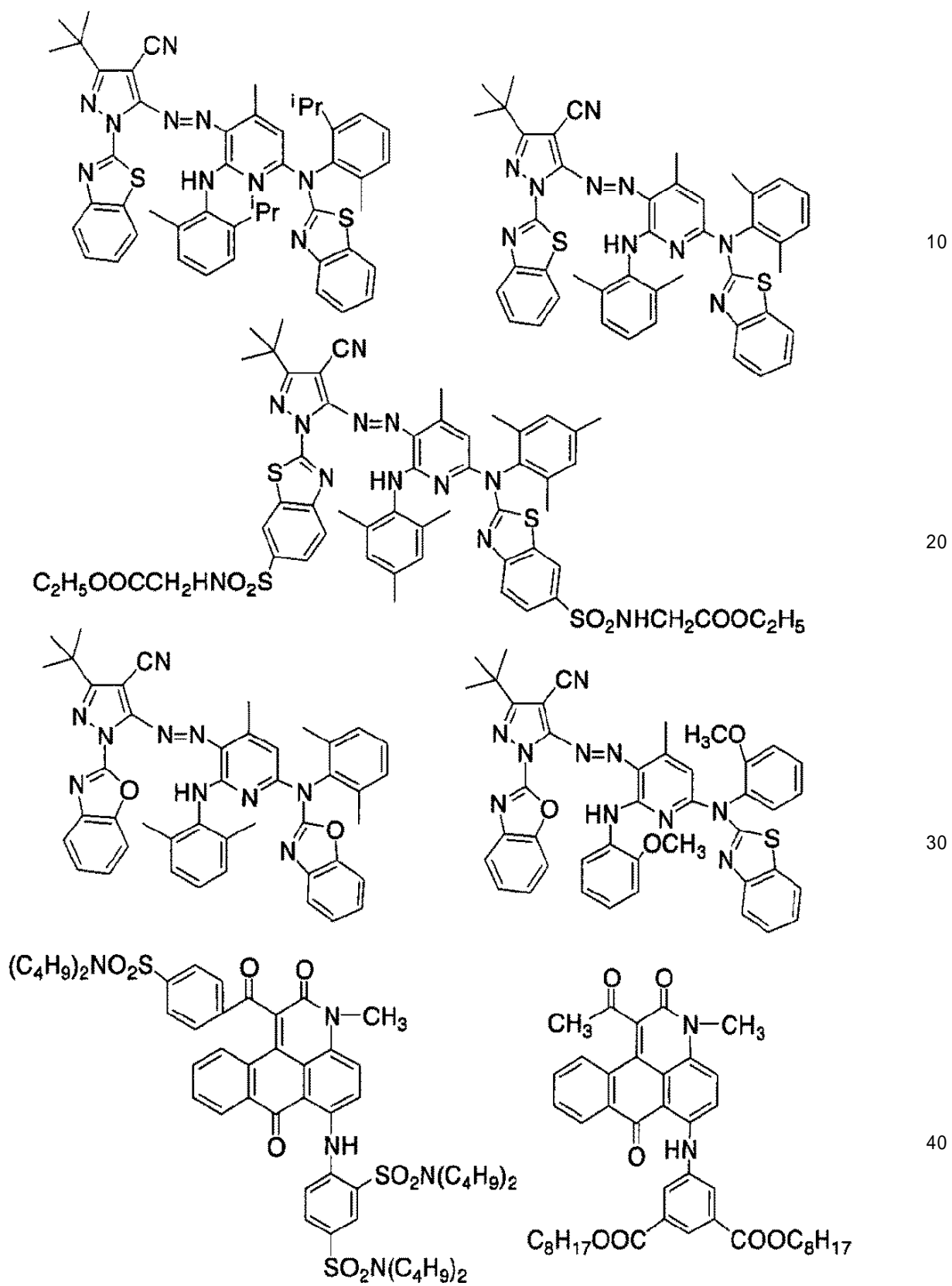


The image displays 12 chemical structures of substituted 1,2,4-triazole derivatives, arranged in four rows. Each structure features a 1,2,4-triazole core with various substituents, including hydroxyl groups, carbonyl groups, amide groups, sulfonamide groups, and various alkyl and aryl groups.

- Structure 1 (top left):** A 1,2,4-triazole with a 4-hydroxy-3-methyl-1,2,4-triazol-5-ylidene group, a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, and a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group.
- Structure 2 (top right):** A 1,2,4-triazole with a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, and a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group.
- Structure 3 (middle left):** A 1,2,4-triazole with a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, and a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group.
- Structure 4 (middle right):** A 1,2,4-triazole with a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, and a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group.
- Structure 5 (bottom left):** A 1,2,4-triazole with a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, and a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group.
- Structure 6 (bottom right):** A 1,2,4-triazole with a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group, and a 4-(13-oxo-13-phenyloxy)phenyl group.

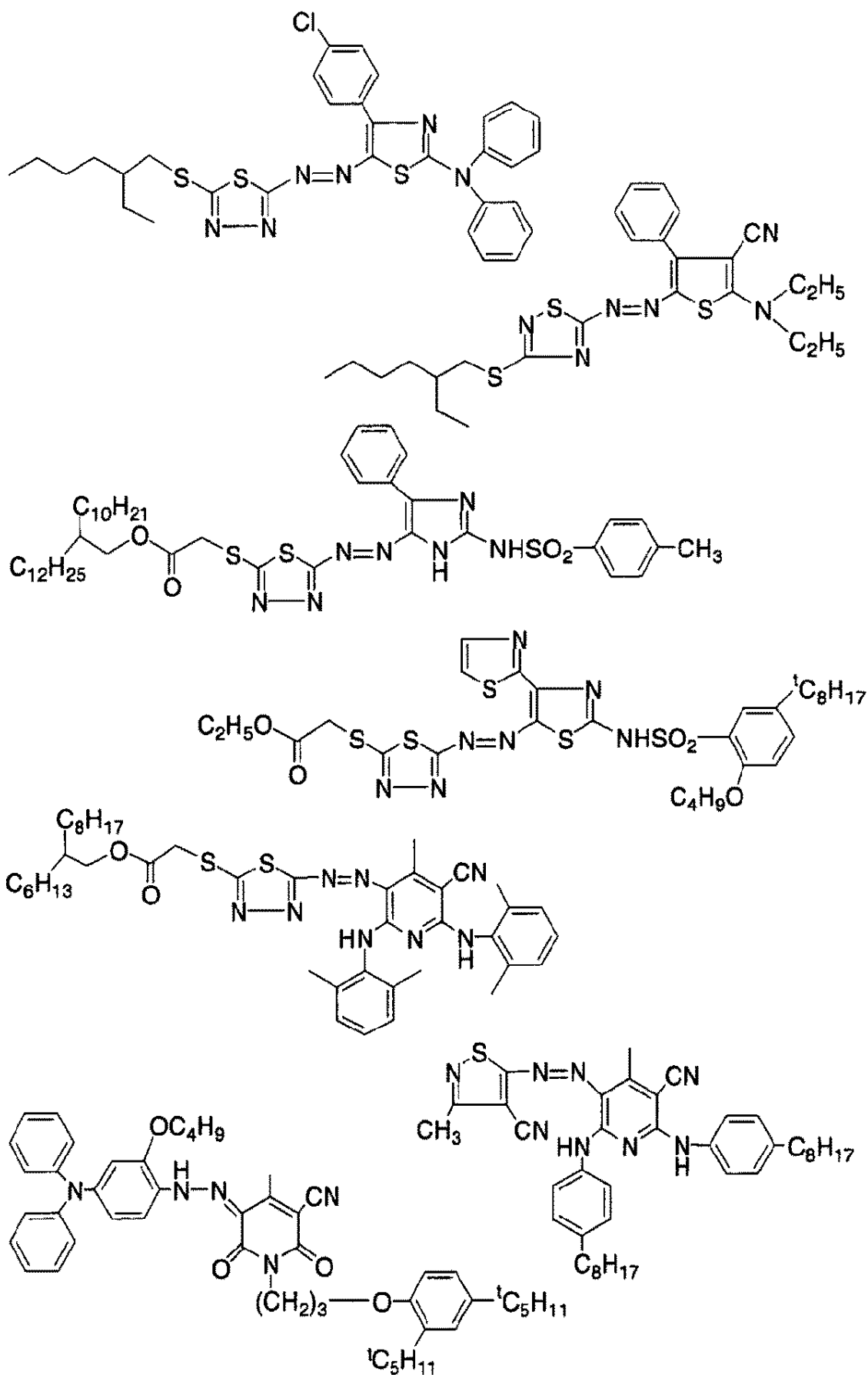
【 0 1 3 4 】

【化 28】



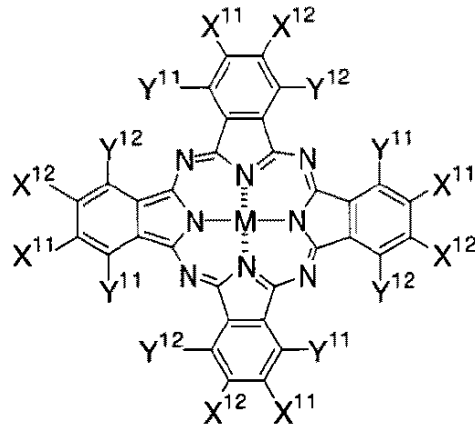
【 0 1 3 5 】

【化 2 9】



【 0 1 3 6 】

【化 3 0】



10

式中  $(X^{11}, X^{12}) (Y^{11}, Y^{12})$  の各組の具体例はそれぞれに順不同である。

番号	M	$X^{11}$	$X^{12}$	$Y^{11}, Y^{12}$
e-1	Cu		H	H, H
e-2	Cu		H	H, H
e-3	Cu		H	H, H
e-4	Cu		H	H, H
e-5	Cu		H	H, H
e-6	Cu		H	H, H
e-7	Cu		H	H, H
e-8	Cu		H	H, H

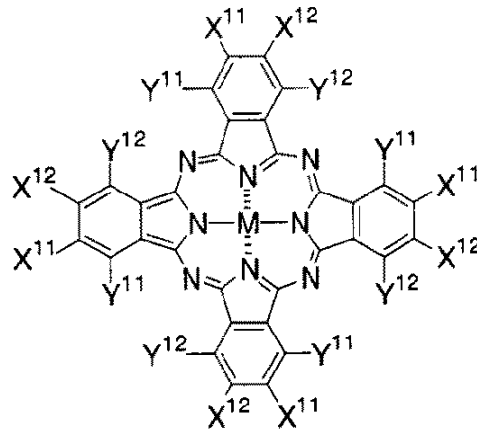
20

30

40

【 0 1 3 7】

【化 3 1】

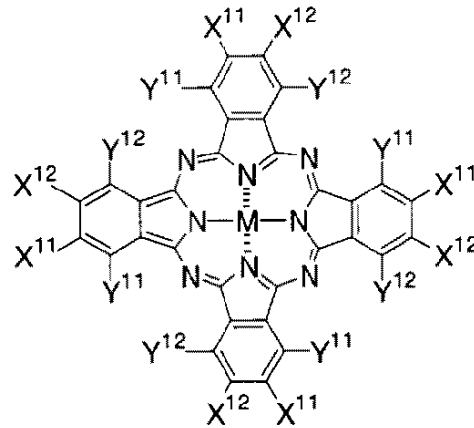


式中  $(X^{11}, X^{12}) (Y^{11}, Y^{12})$  の各組の具体例はそれぞれに順不同である。

番号	M	$X^{11}$	$X^{12}$	$Y^{11}, Y^{12}$
e-9	Cu		H	H, H
e-10	Cu		H	H, H
e-11	Cu		H	H, H
e-12	Cu		H	H, H
e-13	Cu		H	H, H
e-14	Cu		H	H, H
e-15	Cu		H	H, H
e-16	Cu		H	H, H

【 0 1 3 8 】

【化 3 2】

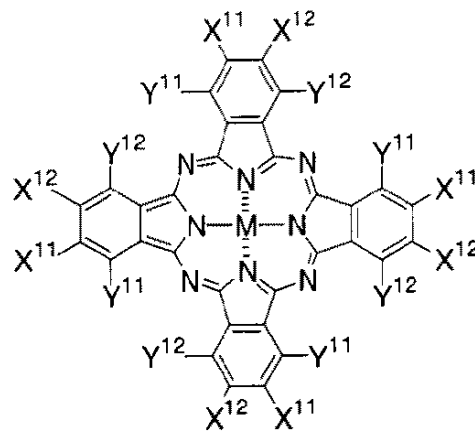


式中  $(X^{11}, X^{12})(Y^{11}, Y^{12})$  の各組の具体例はそれぞれに順不同である。

番号	M	$X^{11}$	$X^{12}$	$Y^{11}, Y^{12}$
e-17	Cu		H	H, H
e-18	Cu		H	H, H
e-19	Cu		H	H, H
e-20	Cu		H	H, H
e-21	Cu		H	H, H
e-22	Cu		H	H, H
e-23	Cu		H	H, H

【 0 1 3 9】

【化 3 3】



10

式中  $(X^{11}, X^{12}) (Y^{11}, Y^{12})$  の各組の具体例はそれぞれに順不同である。

番号	M	$X^{11}$	$X^{12}$	$Y^{11}, Y^{12}$
e-24	Cu		H	H, H
e-25	Cu		H	H, Cl
e-26	Cu		H	H, Cl
e-27	Cu		H	H, Cl
e-28	Cu		H	H, Cl
e-29	Cu		H	H, Cl
e-30	Cu		H	H, Cl

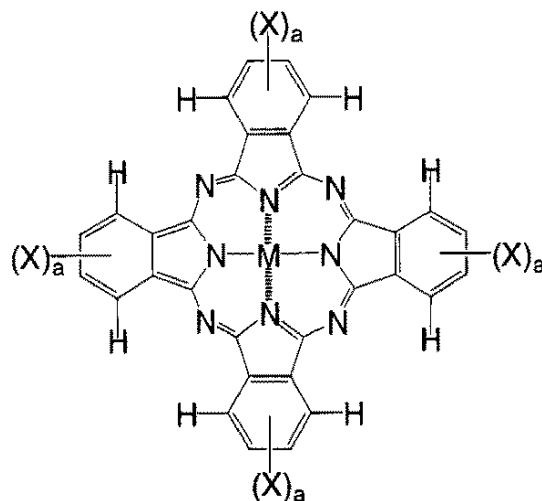
20

30

40

【 0 1 4 0 】

【化 3 4】



10

番号	M	X	a
e-31	Cu		1
e-32	Cu		1
e-33	Cu		1
e-34	Ni		1
e-35	Cu		1
e-36	Cu		1
e-37	Cu		1
e-38	Cu		1

20

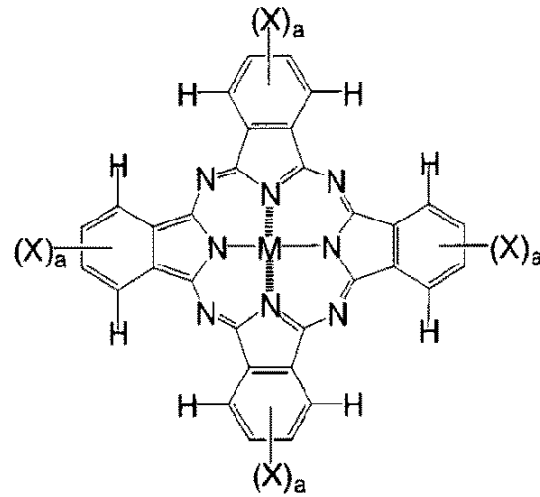
30

40

【 0 1 4 1】



【化 3 5】



10

番号	M	X	a
e-39	Cu		1
e-40	Cu		1
e-41	Cu		1
e-42	Cu		1
e-43	Cu		1
e-44	Cu		1
e-45	Cu		1
e-46	Ni		1

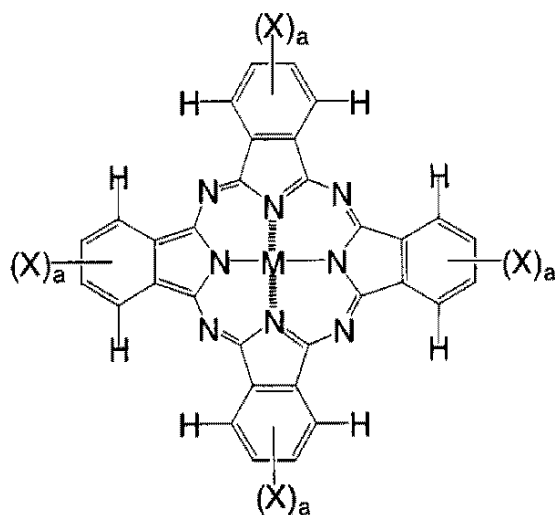
20

30

40

【 0 1 4 2 】

【化 3 6】



10

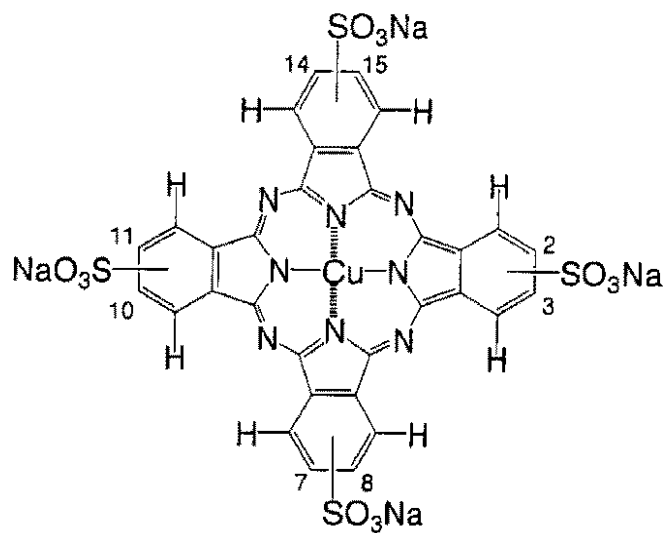
番号	M	X	a
e-47	Zn	$\text{—SO}_2\text{NH—(CH}_2\text{)}_3\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
e-48	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—(CH}_2\text{)}_3\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
e-49	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—(CH}_2\text{)}_3\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{K} \end{array}$	1
e-50	Cu	$\text{—SO}_2\text{NH—(CH}_2\text{)}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{K}$	1

20

30

【 0 1 4 3 】

【化 3 7】



40

50

## 【 0 1 4 4 】

これらの着色剤はインク組成物中、固形分換算で 1 ~ 2 0 重量 % 添加されることが好ましく、2 ~ 1 0 重量 % がより好ましい。

## 【 0 1 4 5 】

## 〔その他の成分〕

以下に、必要に応じて本発明のインク組成物に用いることのできる種々の添加剤について述べる。

## 【 0 1 4 6 】

## 〔紫外線吸収剤〕

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

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭 5 8 - 1 8 5 6 7 7 号公報、同 6 1 - 1 9 0 5 3 7 号公報、特開平 2 - 7 8 2 号公報、同 5 - 1 9 7 0 7 5 号公報、同 9 - 3 4 0 5 7 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 4 6 - 2 7 8 4 号公報、特開平 5 - 1 9 4 4 8 3 号公報、米国特許第 3 2 1 4 4 6 3 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 4 8 - 3 0 4 9 2 号公報、同 5 6 - 2 1 1 4 1 号公報、特開平 1 0 - 8 8 1 0 6 号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平 4 - 2 9 8 5 0 3 号公報、同 8 - 5 3 4 2 7 号公報、同 8 - 2 3 9 3 6 8 号公報、同 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号公報、特表平 8 - 5 0 1 2 9 1 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー N o . 2 4 2 3 9 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で 0 . 5 ~ 1 5 重量 % であることが好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

## 〔増感剤〕

本発明のインク組成物には、光酸発生剤の酸発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、必要に応じ、増感剤を添加してもよい。増感剤としては、光酸発生剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものであれば、何れでもよい。好ましくは、アントラセン、9 , 1 0 - ジアルコキシアントラセン、ピレン、ペリレンなどの芳香族多縮環化合物、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーケトンなどの芳香族ケトン化合物、フェノチアジン、N - アリールオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物が挙げられる。添加量は目的に応じて適宜選択されるが、( b ) 光酸発生剤に対し 0 . 0 1 ~ 1 モル % で用いることが好ましく、0 . 1 ~ 0 . 5 モル % がより好ましい。

## 【 0 1 4 8 】

## 〔酸化防止剤〕

インク組成物の安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許、同第 2 2 3 7 3 9 号公報、同 3 0 9 4 0 1 号公報、同第 3 0 9 4 0 2 号公報、同第 3 1 0 5 5 1 号公報、同第 3 1 0 5 5 2 号公報、同第 4 5 9 4 1 6 号公報、ドイツ公開特許第 3 4 3 5 4 4 3 号公報、特開昭 5 4 - 4 8 5 3 5 号公報、同 6 2 - 2 6 2 0 4 7 号公報、同 6 3 - 1 1 3 5 3 6 号公報、同 6 3 - 1 6 3 3 5 1 号公報、特開平 2 - 2 6 2 6 5 4 号公報、特開平 2 - 7 1 2 6 2 号公報、特開平 3 - 1 2 1 4 4 9 号公報、特開平 5 - 6 1 1 6 6 号公報、特開平 5 - 1 1 9 4 4 9 号公報、米国特許第 4 8 1 4 2 6 2 号明細書、米国特許第 4 9 8 0 2 7 5 号明細書等に記載のものを挙げることができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、固形分換算で 0 . 1 ~ 8 重量 % であることが好ましい。

## 【 0 1 4 9 】

## 〔褪色防止剤〕

本発明のインク組成物には、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用すること

10

20

30

40

50

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

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、固形分換算で 0.1 ~ 8 重量%であることが好ましい。

#### 【0150】

##### 〔導電性塩類〕

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

#### 【0151】

##### 〔溶剤〕

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

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

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

#### 【0152】

##### 〔高分子化合物〕

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

#### 【0153】

##### 〔界面活性剤〕

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭 62 - 173463 号、同 62 - 183457 号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界

面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

#### 【0154】

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

10

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

#### 【0155】

##### [インク組成物の好ましい物性]

本発明のインク組成物は、吐出性を考慮し、吐出時の温度において（例えば、25～80、好ましくは25～50）、インク粘度が5～30mPa・sであることが好ましく、更に好ましくは7～15mPa・sであり、上記範囲になるように適宜組成比を調整し決定することが好ましい。なお、25～30でのインク粘度は、好ましくは8～30mPa・s、より好ましくは10～100mPa・sである。本発明のインク組成物は、粘度が上記範囲になるように適宜組成比を調整することが好ましい。室温での粘度を高く設定した場合、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を回避し、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となる。更にインク液滴着弾時のインクの滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善される利点を有する。室温での粘度を低く設定した場合、インク吐出時の加温が不要、または加温温度を比較的低温に設定できるため、インクジェット装置に対する負荷が小さくなるとともに、使用できるインクジェットヘッドの範囲が広がる利点を有する。

20

30

#### 【0156】

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

#### 【0157】

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

40

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

#### 【0158】

##### [インクジェット記録方法およびインクジェット記録装置]

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

#### 【0159】

本発明のインクジェット記録方法は、（a）被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び、（b）吐出されたインク組成物に放射線を照射してインク組成物を硬化する工

50

程を含むインクジェット記録方法であって、本発明のインク組成物を用いるインクジェット記録方法である。

また、本発明の印刷物は、前記インクジェット記録方法によって記録された印刷物である。

インクジェット記録方法においては、上記インク組成物を40～80℃に加熱して、インク組成物の粘度を5～10 mPa・sに下げた後、吐出することが好ましく、この方法を用いることにより高い吐出安定性を実現することができる。一般に、放射線硬化型インク組成物では、概して水性インクより粘度が高いため、印字時の温度変動による粘度変動幅が大きい。このインク組成物の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴吐出速度に対して大きな影響を与え、これにより画質劣化を引き起こすため、印字時のインク組成物温度はできるだけ一定に保つことが必要である。インク組成物温度の制御幅は設定温度±5とすることが好ましく、より好ましくは設定温度±2℃、更に好ましくは設定温度±1℃である。

#### 【0160】

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

#### 【0161】

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

#### 【0162】

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

ここで、使用される放射線としては、γ線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。活性放射線のピーク波長は、増感色素の吸収特性にもよるが、例えば、200～600 nm、好ましくは、300～450 nm、より好ましくは、350～450 nmであることが適当である。また、本発明では、重合開始系は、低出力の活性放射線であっても十分な感度を有するものである。従って、活性放射線の出力は、例えば、2,000 mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは、10～2,000 mJ/cm<sup>2</sup>、より好ましくは、20～1,000 mJ/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは、50～800 mJ/cm<sup>2</sup>の照射エネルギーであることが適当である。また、活性放射線は、露光面照度が、例えば、10～2,000 mW/cm<sup>2</sup>、好ましくは、20～1,000 mW/cm<sup>2</sup>で照射されることが適当である。

#### 【0163】

また本発明では、インク組成物を一定温度に加熱するとともに、着弾から照射までの時間を0.01～0.5秒とすることが望ましく、好ましくは0.01～0.3秒、更に好ましくは0.01～0.15秒後に放射線を照射することである。このように着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができる為、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。上記説明したインクジェット記録方法と本発明

のインク組成物とを併せて用いることにより、大きな相乗効果をもたらすことになる。特に、25におけるインク粘度が $8 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のインク組成物を用いると大きな効果を得ることが出来る。このような記録方法を取ることで、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことが出来、画質が向上する。なお、カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインクを重ねると、下部のインクまで照射線が到達しにくく、硬化感度の阻害、残留モノマーの増加および臭気の発生、密着性の劣化が生じやすい。また、照射は、全色を射出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

#### 【0164】

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

本発明で用いることのできるインクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、活性放射線源を含む。

インク供給系は、例えば、本発明の上記インク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、 $1 \sim 100 \text{ pl}$ 、好ましくは、 $8 \sim 30 \text{ pl}$ のマルチサイズドットを例えば、 $320 \times 320 \sim 4,000 \times 4,000 \text{ dpi}$ 、好ましくは、 $400 \times 400 \sim 1,600 \times 1,600 \text{ dpi}$ 、より好ましくは、 $720 \times 720 \text{ dpi}$ の解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいう $\text{dpi}$ とは、 $2.54 \text{ cm}$ 当たりのドット数を表す。

上述したように、放射線硬化型インクは、吐出されるインクを一定温度にすることが望ましいことから、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

活性放射線源としては、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には、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。しかしながら、現在環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、 $\text{GaN}$ 系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。更に $\text{LED}(\text{UV-LED})$ 、 $\text{LD}(\text{UV-LD})$ は小型、高寿命、高効率、低コストであり、光硬化型インクジェット用光源として期待されている。

また、発光ダイオード( $\text{LED}$ )及びレーザーダイオード( $\text{LD}$ )を活性放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外 $\text{LED}$ 及び紫外 $\text{LD}$ を使用することができる。例えば、日亜化学(株)は、主放出スペクトルが $365 \text{ nm}$ と $420 \text{ nm}$ との間の波長を有する紫色 $\text{LED}$ を上市している。更に一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第6,084,250号明細書は、 $300 \text{ nm}$ と $370 \text{ nm}$ との間に中心付けされた活性放射線を放出し得る $\text{LED}$ を開示している。また、他の紫外 $\text{LED}$ も、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性放射線源は、 $\text{UV-LED}$ であり、特に好ましくは、 $350 \sim 420 \text{ nm}$ にピーク波長を有する $\text{UV-LED}$ である。

また、 $\text{LED}$ の被記録媒体上での最高照度は $10 \sim 2,000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \sim 1,000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であることがより好ましく、特に好ましくは $50 \sim 800 \text{ mW} / \text{cm}^2$ である。

## 【 0 1 6 5 】

## 〔 被記録媒体 〕

本発明のインク組成物を適用しうる被記録媒体としては、特に制限はなく、通常の非コート紙、コート紙などの紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料あるいは、それをフィルム状に成形した樹脂フィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルム等を挙げることができる。その他、被記録媒体材料として使用しうるプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが挙げられる。また、金属類や、ガラス類も被記録媒体として使用可能である。

10

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

## 【 0 1 6 6 】

## 〔 平版印刷版 〕

本発明のインク組成物の好適な応用例として、平版印刷版への使用が挙げられる。

本発明の平版印刷版の製造方法は、（a）本発明のインク組成物を親水性支持体上に吐出する工程、及び、（b）吐出されたインク組成物に放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させることにより、前記インク組成物が硬化してなる疎水性画像を前記親水性支持体上に形成する工程を含む。

20

また、本発明の平版印刷版は、前記平版印刷版の製造方法によって製造された平版印刷版である。

本発明のインク組成物を、インクジェット記録装置などを用いて、親水性支持体上に吐出した後、放射線を照射してインクを硬化させ疎水性画像を形成することで、親水性支持体表面に画像様に疎水性のインク受容性領域が形成される。ここに、インクと水性成分を供給すると、水性成分が親水性支持体の露出している領域に保持され、インクが疎水性画像に保持されて、そのまま印刷工程を実施することができる。

本発明のインク組成物は放射線照射により優れた硬化性を示すことから、これを応用した本発明の平版印刷版は耐刷性に優れた画像部を有することになる。また、画像部を形成するのにインクジェット記録装置を用いて、デジタルデータにより直接、高精細な平版印刷版の画像部を形成することができる。

30

平版印刷版の製造に用いられるインク組成物は、前記した本発明のインク組成物をそのまま適用すればよい。

## 【 0 1 6 7 】

## 〔 支持体 〕

本発明の平版印刷版を作製するにあたって好ましく使用される支持体について説明する。

本発明の平版印刷版に用いられる支持体は、特に限定されず、寸度的に安定な板状の支持体であればよい。支持体を構成する材料が表面親水性を有するものであれば、そのまま用いてもよく、また、支持体を構成する板状材料の表面に親水化処理を行って用いてもよい。

40

支持体を構成する材料としては、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上述した金属がラミネートされまたは蒸着された紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステル

50



フィルムおよびアルミニウム板が挙げられる。なかでも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

【0168】

アルミニウム板は、純アルミニウム板、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、または、アルミニウムもしくはアルミニウム合金の薄膜にプラスチックがラミネートされているものである。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等が挙げられる。合金中の異元素の含有量は10重量%以下であるのが好ましい。本発明においては、純アルミニウム板が好ましいが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、わずかに異元素を含有するものでもよい。アルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、公知公用の素材のものを適宜利用することができる。

10

【0169】

支持体の厚さは0.1~0.6mmであるのが好ましく、0.15~0.4mmであるのがより好ましい。

【0170】

アルミニウム板を使用するに先立ち、粗面化处理、陽極酸化処理等の表面処理を施すのが好ましい。表面処理により、親水性の向上および画像記録層と支持体との密着性の確保が容易になる。アルミニウム板を粗面化处理するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための界面活性剤、有機溶剤、アルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0171】

20

アルミニウム板表面の粗面化处理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的粗面化处理、電気化学的粗面化处理（電気化学的に表面を溶解させる粗面化处理）、化学的粗面化处理（化学的に表面を選択溶解させる粗面化处理）が挙げられる。

機械的粗面化处理の方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、アルミニウムの圧延段階において凹凸を設けたロールで凹凸形状を転写する転写法も用いてもかまわない。

電気化学的粗面化处理の方法としては、例えば、塩酸、硝酸等の酸を含有する電解液中で交流または直流により行う方法が挙げられる。また、特開昭54-63902号公報に記載されているような混合酸を用いる方法も挙げられる。

【0172】

30

粗面化处理されたアルミニウム板は、必要に応じて、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液を用いてアルカリエッチング処理を施され、更に、中和処理された後、所望により、耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施される。

【0173】

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成させる種々の電解質の使用が可能である。一般的には、硫酸、塩酸、シュウ酸、クロム酸またはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化処理の条件は、用いられる電解質により種々変わるので一概に特定することはできないが、一般的には、電解質濃度1~80重量%溶液、液温5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分であるのが好ましい。形成される陽極酸化皮膜の量は、1.0~5.0g/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1.5~4.0g/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。この範囲で、良好な耐刷性と平版印刷版の非画像部の良好な耐傷性が得られるので好ましい。

40

【0174】

本発明で用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ陽極酸化皮膜を有する基板をそのまま用いても良いが、上層との接着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などをの一層改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号や特開2001-322365号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理や封孔処理、および親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化处理などを適宜選択して行うことがで

50

きる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理は、これらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。

【 0 1 7 5 】

〔封孔処理〕

封孔処理としては、蒸気封孔のほかフッ化ジルコン酸の単独処理、フッ化ナトリウムによる処理など無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、塩化リチウムを添加した蒸気封孔、熱水による封孔処理でも可能である。

なかでも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理および熱水による封孔処理が好ましい。

【 0 1 7 6 】

〔親水化処理〕

本発明に用いられる親水化処理としては、米国特許第 2, 7 1 4, 0 6 6 号、同第 3, 1 8 1, 4 6 1 号、同第 3, 2 8 0, 7 3 4 号および同第 3, 9 0 2, 7 3 4 号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウムなどの水溶液で浸漬処理し、または電解処理する。そのほかに、特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第 3, 2 7 6, 8 6 8 号、同第 4, 1 5 3, 4 6 1 号および同第 4, 6 8 9, 2 7 2 号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが挙げられる。

【 0 1 7 7 】

本発明に用いることのできる支持体は、中心線平均粗さが 0 . 1 0 ~ 1 . 2  $\mu$ m であるのが好ましい。この範囲であると、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られ好ましい。

【実施例】

【 0 1 7 8 】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【 0 1 7 9 】

〔実施例 1〕

《顔料分散物の調製》

下記に記載の方法に従って、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各顔料分散物 1 を調製した。なお、分散条件は、各顔料粒子の平均粒径が 0 . 2 ~ 0 . 3  $\mu$ m の範囲となるように、公知の分散装置を用いて、分散条件を適宜調整して行、次いで加熱下でフィルター濾過を行って調製した。

(イエロー顔料分散物 1)

- |   |         |    |
|---|---------|----|
| ・ C . I . ピグメントイエロー 1 3   | 2 0 重量部 |    |
| ・ 高分子分散剤 ( Z e n e c a 社製 S o l s p e r s e シリーズ )                      | 2 0 重量部 |    |
| ・ ジエチレングリコールジビニルエーテル ( B A S F 社製 )                                     | 4 0 重量部 |    |
| ・ ビス ( 3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル ) エーテル<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) ) | 2 0 重量部 | 40 |

(マゼンタ顔料分散物 1)

- |   |         |  |
|---|---------|--|
| ・ C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1  | 2 0 重量部 |  |
| ・ 高分子分散剤 ( Z e n e c a 社製 S o l s p e r s e シリーズ )                      | 2 0 重量部 |  |
| ・ ジエチレングリコールジビニルエーテル ( B A S F 社製 )                                     | 4 0 重量部 |  |
| ・ ビス ( 3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル ) エーテル<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) ) | 2 0 重量部 |  |

(シアン顔料分散物 1)

- |  |         |    |
|--|---------|----|
| ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3                         | 2 0 重量部 |    |
| ・ 高分子分散剤 ( Z e n e c a 社製 S o l s p e r s e シリーズ ) | 2 0 重量部 |    |
| ・ ジエチレングリコールジビニルエーテル ( B A S F 社製 )                | 4 0 重量部 | 50 |

- ・ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル  
(OXT-221:東亜合成(株)) 20重量部
- (ブラック顔料分散物1)
- ・C.I.ピグメントブラック7 20重量部
- ・高分子分散剤(Zeneca社製 Solisperseシリーズ) 20重量部
- ・ジエチレングリコールジビニルエーテル(BASF社製) 40重量部
- ・ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル  
(OXT-221:東亜合成(株)) 20重量部

## 【0180】

## 《インクの調製》

10

下記の成分を混合し、フィルターによって濾過して、各色のインク1とした。

- (イエローインク1)
- ・(a)カチオン重合性化合物
  - セロキサイド2021(エポキシ化合物:ダイセルUCB(株)製) 35重量部
  - OXT-221(オキセタン化合物:東亜合成(株)製) 55重量部
- ・(b)光酸発生剤
  - 化合物例(b-27)/(b-32)=1/2 5重量部
- ・(c)着色剤(前記顔料分散物)
  - イエロー顔料分散物1 5重量部
- ・(d)pKaが4~8の弱酸の塩
  - 具体例(4)のトリメチルベンジルアンモニウム塩(pKa4.9) 0.5重量部
- (マゼンタインク1)
- ・(a)カチオン重合性化合物
  - セロキサイド2021(エポキシ化合物:ダイセルUCB(株)製) 35重量部
  - OXT-221(オキセタン化合物:東亜合成(株)製) 55重量部
- ・(b)光酸発生剤
  - 化合物例(b-3) 5重量部
- ・(c)着色剤(前記顔料分散物)
  - マゼンタ顔料分散物1 5重量部
- ・(d)pKaが4~8の弱酸の塩
  - 具体例(18)のテトラメチルアンモニウム塩(pKa4.2) 0.5重量部
- (シアンインク1)
- ・(a)カチオン重合性化合物
  - セロキサイド2021(エポキシ化合物:ダイセルUCB(株)製) 35重量部
  - OXT-221(オキセタン化合物:東亜合成(株)製) 55重量部
- ・(b)光酸発生剤
  - 化合物例(b-75) 5重量部
- ・(c)着色剤(前記顔料分散物)
  - シアン顔料分散物1 5重量部
- ・(d)pKaが4~8の弱酸の塩
  - 具体例(18)のテトラメチルアンモニウム塩(pKa4.2) 0.5重量部
- (ブラックインク1)
- ・(a)カチオン重合性化合物
  - セロキサイド2021(エポキシ化合物:ダイセルUCB(株)製) 35重量部
  - OXT-221(オキセタン化合物:東亜合成(株)製) 55重量部
- ・(b)光酸発生剤
  - 化合物例(b-10) 5重量部
- ・(c)着色剤(前記顔料分散物)
  - ブラック顔料分散物1 5重量部
- ・(d)pKaが4~8の弱酸の塩

50

具体例(4)のトリメチルベンジルアンモニウム塩(pKa 4.9) 0.5重量部  
・増感剤

9,10-ジメトキシアントラセン 0.5重量部

#### 【0181】

《インクジェット画像記録》(多色画像の評価)

次に、ピエゾ型インクジェットノズルを有する市販のインクジェット記録装置を用いて、被記録媒体への記録を行った。インク供給系は、元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドから成り、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までを断熱および加温を行った。温度センサーは、インク供給タンクおよびインクジェットヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に $40 \pm 2$ となるよう、温度制御を行った。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ のマルチサイズドットを $720 \times 720 \text{ dpi}$ の解像度で射出できるよう駆動した。着弾後はUV-A光を露光面照度 $100 \text{ mW/cm}^2$ に集光し、被記録媒体上にインク着弾した0.1秒後に照射が始まるよう露光系、主走査速度及び射出周波数を調整した。また、露光時間を可変とし、露光エネルギーを照射した。なお、本発明というdpiとは、 $2.54 \text{ cm}$ 当たりのドット数を表す。

#### 【0182】

上記調製した各色インクを用い、環境温度 $25^\circ\text{C}$ にて、ブラック シアン マゼンタ イエローの順に射出、1色毎に紫外線を照射した。触診で粘着性が無くなる様、完全に硬化するエネルギーとして、1色あたりのトータル露光エネルギーが一律 $300 \text{ mJ/cm}^2$ で露光した。被記録媒体としては、砂目立てしたアルミニウム支持体、印刷適性を持たせた表面処理済みの透明二軸延伸ポリプロピレンフィルム、軟質塩化ビニルシート、キャストコート紙、市販の再生紙に各カラー画像を記録したところ、いずれもドットの滲みの無い高解像度の画像が得られた。更に、上質紙においてもインクが裏周りすることなく、十分にインクが硬化し、未反応モノマーによる臭気が殆どしなかった。また、フィルムに記録したインクには十分な可とう性があり、折り曲げてインクにクラックが入ることは無く、セロハンテープ剥離による密着性テストにおいても問題無かった。

#### 【0183】

[実施例2~8、比較例1]

《インクの調製》

(マゼンタインク2~9)

・(a) カチオン重合性化合物	90重量部
・(b) 光酸発生剤	5重量部
・(c) 着色剤(前記マゼンタ顔料分散物1)	5重量部
・(d) pKaが4~8の弱酸の塩	0.5重量部
・必要に応じ増感剤	0.5重量部

実施例2~8(マゼンタインク2~8)、比較例1(マゼンタインク9)に使用した各成分の化合物は、下記表2に示す。また、使用した弱酸の塩は全てテトラメチルアンモニウム塩を使用した。弱酸のpKa値については、同じく下記表2に示す。

#### 【0184】

なお、下記表2に記載のカチオン重合性化合物、及び、増感剤の詳細は以下の通りである。

カチオン重合性化合物(1): セロキサイド2021(エポキシ: ダイセルUCB(株)製)/OXT-221(オキセタン: 東亜合成(株)製) = 35/55混合物

カチオン重合性化合物(2): セロキサイド3000(エポキシ: ダイセルUCB(株)製)/OXT-211(オキセタン: 東亜合成(株)製) = 50/40混合物

カチオン重合性化合物(3): ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル/OXT-221(オキセタン: 東亜合成(株)製) = 40/50混合物

カチオン重合性化合物(4): セロキサイド2021(エポキシ: ダイセルUCB(株)製)/OXT-101(オキセタン: 東亜合成(株)製) = 55/35混合物

増感剤(5): 9, 10 - ジメトキシアントラセン

増感剤(6): ピレン

なお、比較例1では、オクチルアミンを添加した。

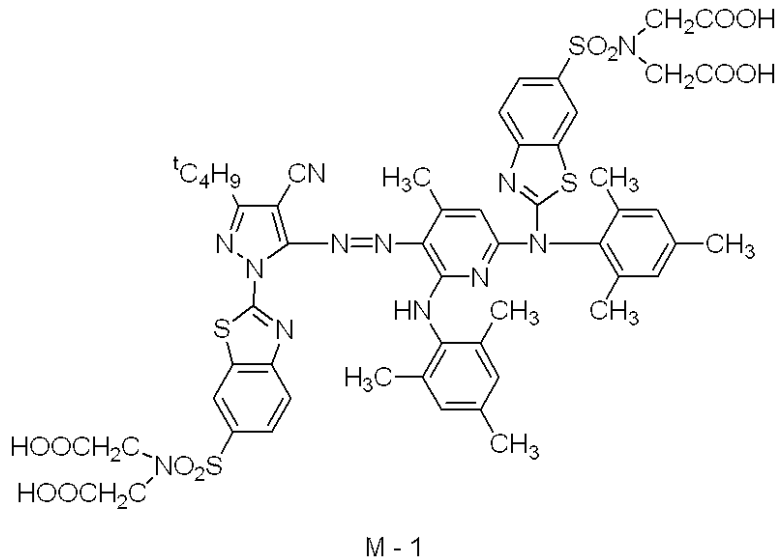
【0185】

(実施例9)

C・I・ピグメントレッド57: 1の代わりに、油溶性染料として下記の化合物M-1(酸化電位+1.40V)を用いた以外は、マゼンタインク1と同様に調製し、マゼンタインク10とした。

【0186】

【化38】



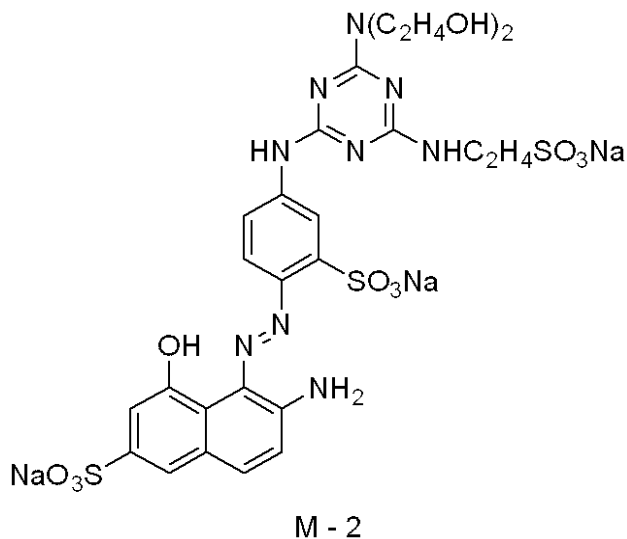
【0187】

(実施例10)

C・I・ピグメントレッド57: 1の代わりに、油溶性染料として下記の化合物M-2(酸化電位+0.70V)を用いた以外は、マゼンタインク1と同様に調製し、マゼンタインク11とした。

【0188】

【化39】



【0189】

〔インクジェット画像記録〕(単色画像評価)

以上のようにして調製したマゼンタインク2~11を用いて、実施例1に記載の方法と同様にして、マゼンタ画像を作製した。

## 1. インクジェット画像の評価

次いで、各形成した画像について、下記に記載の方法に準じて、硬化に必要な感度、市販の再生紙における浸透性、砂目立てしたアルミニウム支持体でのインク滲み、密着性、耐刷性、保存安定性の評価を行った。

### 2. 硬化感度の測定

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

### 3. 保存安定性の評価

作製したインクを 75%RH、60℃ で 3 日保存した後、射出温度でのインク粘度を測定し、インク粘度の増加分を、保存後 / 保存前の粘度比で表した。粘度が変化せず 1.0 に近いほうが保存安定性良好であり、1.5 を超えると射出時に目詰まりを起こす場合があり好ましくない。

【0190】

### 4. 市販の再生紙に対する浸透性評価

市販の再生紙に対し印字した画像について、下記の基準に従い浸透性の評価を行った。

：殆ど浸透せず、残留モノマー臭もしない

：僅かに浸透し、残留モノマー臭も僅かに認められる

×：明らかにインクが裏面側に浸透し、残留モノマー臭も強い

### 5. 砂目立てしたアルミニウム支持体におけるインク滲み評価

砂目立てしたアルミニウム支持体上に印字した画像について、下記の基準に従いインク滲みの評価を行った。

：隣接するドット間の滲みが無い

：僅かにドットが滲む

×：ドットが滲み、明らかに画像がぼやける

### 6. 砂目立てしたアルミニウム支持体における密着性の評価

上記作製した印字画像について、全く印字面に傷をつけない試料と、JIS K 5400 に準拠して、印字面上に 1mm 間隔で縦、横に 11 本の切れ目をいれ、1mm 角の碁盤目を 100 個作った試料を作製し、各印字面上にセロハンテープを貼り付け、90 度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った印字画像あるいは碁盤目の状況について、下記の基準に則り評価した。

：碁盤目テストでも、印字画像の剥がれが全く認められない

：碁盤目テストでは若干のインク剥がれが認められるが、インク面に傷をつけないで剥がれは殆ど認められない

×：両条件共に、簡単にセロハンテープでの剥がれが認められる

【0191】

〔平版印刷版としての評価〕

上記で作製した砂目立てしたアルミニウム支持体上に本発明のインク組成物で印字し、画像形成した。これを平版印刷版として評価した。

#### a. 画像の評価

本発明のインク組成物により作製した平版印刷版を、ハイドル K O R - D 機に掛け、インク〔枚葉用 VALUES - G 紅（大日本インク（株）製）〕と湿し水〔Ecology 2（富士写真フイルム（株）製）〕とを供給して印刷を行った。100 枚印刷後の印刷物を目視で以下の基準により評価した。

：画像部の白ヌケ、及び、非画像部の汚れのない画像が得られた。

：画像部に僅かな白ヌケ、及び / 又は、非画像部に僅かな汚れが観察された。

×：画像部の白ヌケ、及び / 又は、非画像部の汚れが観察され、実用上問題のあるレベルであった。

#### b. 耐刷性の評価

そのまま印刷を継続し、刷了枚数を耐刷性の指標として相対比較した（比較例 1 を 100 とした）。数値が大きいものほど高耐刷であり好ましい。

10

20

30

40

50

これらの評価結果を下記表 2 に示す。

【 0 1 9 2 】

【 表 2 】

実施例	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
マゼンタインク	2	3	4	5	6	7	8	10	11	9
(a)カチオン 重合性化合物	(1)	(1)	(2)	(3)	(3)	(4)	(4)	(1)	(1)	(4)
(b)光酸 発生剤	b-10	b-78	b-18	b-40	b-24/b-29 (1/1)	b-59	b-3	b-75	b-75	b-3
弱酸の塩 (pKa値)	具体例(5) (4.9)	具体例(8) (4.3)	具体例(18) (4.2)	具体例(29) (4.2)	具体例(19) (4.4)	具体例(33) (5.7)	具体例(41) (4.8)	具体例(15) (4.4)	具体例(34) (4.2)	オクチルアミン
増感剤	なし	(5)	なし	(6)	なし	(6)	なし	(5)	(5)	なし
再生紙への 浸透性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
アルミ支持体 での滲み	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
アルミ支持体 での密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	350	300	340	310	330	310	340	240	280	550
インク 保存安定性	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.1	1.6
平版印刷版の 画像評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐刷性	145	145	135	145	145	155	145	145	155	100

【 0 1 9 3 】

( 実施例 1 1 )

10

20

30

40

50

マゼンタインク 1 を用いて、Integration Technology 社製メタルハライドランプ Vzero085 の代わりに、紫外発光ダイオード (UV-LED) を用いた以外は、実施例 1 に記載の方法と同様にして、マゼンタ画像を作製した。

本実施例で UV-LED は、日亜化学製 NCCU033 を用いた。前記 LED は 1 チップから波長 365 nm の紫外光を出力するものであって、約 500 mA の電流を通電することにより、チップから約 100 mW の光が発光される。これを 7 mm 間隔に複数個配列し、被記録媒体 (以下、メディアとも言う。) 表面で  $0.3 \text{ W/cm}^2$  のパワーが得られる。打滴後露光されるまでの時間、及び露光時間はメディアの搬送速度及びヘッドと LED の搬送方向の距離により変更可能である。本実施例では着弾後、約 0.5 秒後に露光される。

メディアとの距離及び搬送速度の設定に応じて、メディア上の露光エネルギーを  $0.01 \sim 15 \text{ J/cm}^2$  の間で調整することができる。

その結果、触診で粘着性が無くなる様、完全に硬化するエネルギーとしては、 $250 \text{ mJ/cm}^2$  であった。被記録媒体としては、砂目立てしたアルミニウム支持体、印刷適性を持たせた表面処理済みの透明二軸延伸ポリプロピレンフィルム、軟質塩化ビニルシート、キャストコート紙、市販の再生紙に各カラー画像を記録したところ、いずれもドットの滲みの無い高解像度の画像が得られた。更に、上質紙においてもインクが裏周りすることなく、十分にインクが硬化し、未反応モノマーによる臭気が殆どしなかった。また、フィルムに記録したインクには十分な可とう性があり、折り曲げてインクにクラックが入ることは無く、セロテープ (登録商標) 剥離による密着性テストにおいても問題無かった。

ピエゾ型インクジェットヘッド CA3 (東芝テック社製) を使用し、30 分間連続突出させた後、ノズルの状態を確認したところ、目詰りを生じたノズルはなく問題はなかった。またインクに、ピエゾ型インクジェットヘッド CA3 (東芝テック社製) を一部浸し、50 にて 1 週間経時させた後、浸した金属部分の腐食 (変色) を調べたところ、変色は見られず、全く問題なかった。

#### 【0194】

上記結果より、各実施例のインク組成物は、放射線の照射に対して高感度で硬化し、紙への画像形成性においても高画質の画像を形成することができ、保存安定性も良好であった。このように、本発明においては、硬化感度、非浸透性支持体上での滲み抑制と、インクの保存安定性の両立が達成されたことがわかる。

一方、(d) pKa が 4 ~ 8 の弱酸の塩を含まない比較例 1 のインク組成物は、保存安定性に問題があり、且つ、再生紙への浸透性、アルミ支持体での滲み、硬化感度のいずれもやや劣ることがわかった。

また、本発明のインク組成物により画像形成した平版印刷版は、高画質の画像形成が可能であり、耐刷性も良好であることがわかった。



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特許第4597736(JP, B2)  
特許第4597735(JP, B2)  
特許第4606916(JP, B2)  
特許第4606907(JP, B2)  
特開平11-124528(JP, A)  
特開2005-194380(JP, A)  
特開2004-338404(JP, A)  
特開2004-181951(JP, A)  
特開平11-227150(JP, A)  
特開平11-092697(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D11/00 - 11/20、  
B41M5/00