

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6866077号
(P6866077)

(45) 発行日 令和3年4月28日 (2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月9日 (2021.4.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/30 (2014.01)
B 4 1 J 2/01 (2006.01)C O 9 D 11/30
B 4 1 J 2/01 1 2 9
B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 17 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2016-144983 (P2016-144983)
 (22) 出願日 平成28年7月23日 (2016.7.23)
 (65) 公開番号 特開2017-214542 (P2017-214542A)
 (43) 公開日 平成29年12月7日 (2017.12.7)
 審査請求日 令和1年7月19日 (2019.7.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-157642 (P2015-157642)
 (32) 優先日 平成27年8月7日 (2015.8.7)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-109451 (P2016-109451)
 (32) 優先日 平成28年5月31日 (2016.5.31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 本間 猛
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 小林 本和
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性インク、インクカートリッジ、および画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性化合物と光重合開始剤とを含む油性液体と、水を含む水性液体と、界面活性剤と、を含有する インクジェット記録用の光硬化性インク であって、
 前記水性液体によって形成される液滴が前記油性液体中に分散しており、
 前記液滴の体積基準のメディアン径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする光硬化性インク。

【請求項 2】

前記界面活性剤が、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の光硬化性インク。

【請求項 3】

前記界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光硬化性インク。

【請求項 4】

前記界面活性剤の含有量が、光硬化性インク的全質量を 100 質量%としたときに、 0.001 質量%以上 20 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光硬化性インク。

【請求項 5】

重合性化合物と光重合開始剤とを含む油性液体と、水を含む水性液体と、体積基準のメディアン径が、 5nm 以上 100nm 以下の無機粒子と、を含有する インクジェット記録

用の光硬化性インクであって、

前記水性液体によって形成される液滴が前記油性液体中に分散しており、

前記液滴の体積基準のメディアン径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする光硬化性インク。

【請求項 6】

前記無機粒子が、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および酸化チタンからなる群から選択される金属酸化物を含む粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載の光硬化性インク。

【請求項 7】

前記無機粒子が、前記油性液体と前記水性液体との界面に吸着されていることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光硬化性インク。

10

【請求項 8】

前記光硬化性インクは、界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 5 乃至 7 のいずれか一項に記載の光硬化性インク。

【請求項 9】

前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 8 に記載の光硬化性インク。

【請求項 10】

前記界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルを含むことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の光硬化性インク。

20

【請求項 11】

前記重合性化合物が、ラジカル重合性化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の光硬化性インク。

【請求項 12】

前記ラジカル重合性化合物が、(メタ)アクリル化合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の光硬化性インク。

【請求項 13】

前記(メタ)アクリル化合物に対する 25 における水の溶解度が、前記(メタ)アクリル化合物の全質量を 100 質量%としたときに、 0.01 質量%以上 2.0 質量%以下であることを特徴とする請求項 12 に記載の光硬化性インク。

30

【請求項 14】

重合性化合物と光重合開始剤とを含む油性液体と、水を含む水性液体と、体積基準のメディアン径が、 5 nm 以上 100 nm 以下の無機粒子と、を含有するインクジェット記録用の光硬化性インクであって、

前記水性液体によって形成される液滴が前記油性液体中に分散しており、

前記無機粒子が、前記油性液体と前記水性液体との界面に吸着されていることを特徴とする光硬化性インク。

【請求項 15】

前記光硬化性インクは、白色画像形成用の光硬化性インクであることを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の光硬化性インク。

40

【請求項 16】

請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の光硬化性インクと、前記光硬化性インクを収容するインク収容部とを備えることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 17】

請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の光硬化性インクを基材上に配置する工程と、前記基材上に配置された前記光硬化性インクに光を照射する工程と、を有することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、光硬化性インク、インクカートリッジ、および画像形成方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、商業印刷の市場では透明または半透明のフィルム、あるいは着色された紙など、白色以外の被記録媒体（基材）上に画像を形成する方法が強く求められている。これらの白色以外の被記録媒体上に画像を形成する際には、白色画像を形成することがある。

【0003】

白色画像を形成するためのインクとして、重合性化合物と低沸点溶媒とを含有する光硬化性インクが提案されている（特許文献1）。特許文献1では、光硬化性インクが硬化する際に低沸点溶媒が揮発するため、光硬化性インクを硬化して得られる硬化膜は、膜中に多数の空隙が存在する多孔質の膜となる。この多数の空隙によって光が散乱されることによって、硬化膜は白色を呈する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2005-298757号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1ではインク中において低沸点溶媒は重合性化合物と相溶して存在する。そのため、形成される硬化膜中の空隙は非常に微小なものとなりやすい。その結果、特許文献1に記載のインクを用いて形成した硬化膜は、白さの度合いが不十分であった。

20

【0006】

また、特許文献1には低沸点溶媒として水を用いたインクも記載されている。しかしながら、特許文献1に記載されている水を含むインクは、混合して時間が経過すると水層と油層の二層に層分離してしまうため、保存安定性が低い。

【0007】

そこで本発明は上述の課題に鑑み、従来よりも保存安定性が高く、白さの度合いが高い白色画像を形成することができる光硬化性インクを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る光硬化性インクは、重合性化合物と光重合開始剤とを含む油性液体と、水を含む水性液体と、界面活性剤と、を含有するインクジェット記録用の光硬化性インクであって、前記水性液体によって形成される液滴が前記油性液体中に分散しており、前記液滴の体積基準のメディアン径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

また、本発明に係る別の光硬化性インクは、重合性化合物と光重合開始剤とを含む油性液体と、水を含む水性液体と、体積基準のメディアン径が、 5nm 以上 100nm 以下の無機粒子と、を含有するインクジェット記録用の光硬化性インクであって、前記水性液体によって形成される液滴が前記油性液体中に分散しており、前記液滴の体積基準のメディアン径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

40

また、本発明に係る別の光硬化性インクは、重合性化合物と光重合開始剤とを含む油性液体と、水を含む水性液体と、体積基準のメディアン径が、 5nm 以上 100nm 以下の無機粒子と、を含有するインクジェット記録用の光硬化性インクであって、前記水性液体によって形成される液滴が前記油性液体中に分散しており、前記無機粒子が、前記油性液体と前記水性液体との界面に吸着されていることを特徴とする。

また、本発明に係るインクカートリッジは、上記の光硬化性インクと、前記光硬化性インクを収容するインク収容部とを備えることを特徴とする。

また、本発明に係る画像形成方法は、上記の光硬化性インクを基材上に配置する工程と、前記基材上に配置された前記光硬化性インクに光を照射する工程と、を有することを特

50

徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、従来よりも保存安定性が高く、白さの度合いが高い白色画像を形成することができる光硬化性インクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本実施形態に係る光硬化性インクを用いた画像形成方法を模式的に示す図である。

【図2】(a)および(b)は比較例2の光硬化性インクによって形成した膜の断面SEM画像であり、(c)および(d)は実施例5の光硬化性インクによって形成した膜の断面SEM画像であり、(e)および(f)は実施例10の光硬化性インクによって形成した膜の断面SEM画像である。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対して適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれる。

【0012】

20

本実施形態に係る光硬化性インク10(以下、「インク10」と称する)は、重合性化合物(A)と光重合開始剤(B)とを含む油性液体(O)、水(C)を含む水性液体(W)と、を含有する。インク10を15000rpm以上の回転数で3分間攪拌混合した後、25の雰囲気下で1時間以上放置しても油性液体(O)と水性液体(W)とが層分離せずに、水性液体(W)によって形成される液滴101が油性液体中(油性液体(O)中)に分散している。

【0013】

なお、本発明における「インク」は、液体、ジェル状などの流動性を有する組成物であって、基材上に配置して膜を形成したり基材の表面または内部を着色したりするための組成物を指す。すなわち、本発明における「インク」は、染料または顔料を含有していないものも含み、基材に塗布する前のインクの状態が無色のものも含む。

30

【0014】

インク10は、基材上にインクジェット塗布して光照射によって硬化させ、白色画像を形成する場合に特に好ましく用いられる。インク10を硬化させてインク膜106(以下、単に「膜106」と称することもある))を形成すると、膜106中に空隙が多数存在する膜が形成できるため、白さの度合いの高い白色画像を得ることができる。これは、インク10が硬化する途中および/または硬化した後に、インク10に含まれていた水(C)が蒸発することにより、水(C)が存在していた部分が空隙になるためであると推定される。

【0015】

40

以下、インク10の各成分について、詳細に説明する。

【0016】

<油性液体(O)>

インク10に含まれる油性液体(O)は、疎水性を有する液体である。油性液体(O)は、紫外光などの活性エネルギー線を照射されることにより硬化する光硬化性液体であることが好ましい。

【0017】

油性液体(O)は、重合性化合物(A)と光重合開始剤(B)を含む。重合性化合物(A)は、重合性官能基を有する化合物であれば特に限定はされず、モノマー、オリゴマー、ポリマーおよびそれらの混合物などを用いることができる。固体の重合性化合物を用い

50

る場合、液体の重合性化合物と混合し、液体の重合性化合物中に固体の重合性化合物を溶解させて用いることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、油性液体（O）は、後述する水性液体（W）と非相溶な液体である。油性液体（O）と水性液体（W）とが非相溶であることにより、油性液体（O）と水性液体（W）との間に界面が生成する。これにより水性液体（W）が液滴 101 を形成することができる。この液滴 101 の大きさや分散状態などを制御することで、本実施形態に係るインク 10 を硬化させた後の膜 106 中に存在する空隙 105 の大きさを制御することができ、膜 106 の白さの度合いを高めることができる。

【 0 0 1 9 】

[重合性化合物（A）]

インク 10 中の油性液体（O）に含まれる重合性化合物（A）とは、後述する光重合開始剤（B）から発生した重合因子（ラジカル等）と反応し、連鎖反応（重合反応）によって高分子化合物（重合体）から形成される膜となる化合物である。

【 0 0 2 0 】

重合性化合物（A）は、一種類の重合性化合物で構成されていてもよく、複数種類の重合性化合物で構成されていてもよい。

【 0 0 2 1 】

このような重合性化合物（A）としては、例えば、ラジカル重合性化合物が挙げられる。ラジカル重合性化合物としては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を 1 つ以上有する化合物、すなわち、（メタ）アクリル化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

アクリロイル基又はメタクリロイル基を 1 つ有する単官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシ - 2 - メチルエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、4 - フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、3 - （2 - フェニルフェニル） - 2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、EO 変性 p - クミルフェノールの（メタ）アクリレート、2 - プロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2, 4 - ジプロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2, 4, 6 - トリプロモフェノキシエチル（メタ）アクリレート、EO 変性フェノキシ（メタ）アクリレート、PO 変性フェノキシ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、1 - アダマンチル（メタ）アクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチル（メタ）アクリレート、2 - エチル - 2 - アダマンチル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4 - ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t - ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、1 - ナフチルメチル（メタ）アクリレート、2 - ナフチルメチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート

10

20

30

40

50

、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、これらに限定はされない。

10

【0023】

上記単官能(メタ)アクリル化合物の市販品としては、アロニックスM101、M102、M110、M111、M113、M117、M5700、TO-1317、M120、M150、M156(以上、東亜合成製、「アロニックス」は登録商標)、MEDOL10、MIBDOL10、CHDOL10、MMDOL30、MEDOL30、MIBDOL30、CHDOL30、LA、IBXA、2-MTA、HPA、ビスコート#150、#155、#158、#190、#192、#193、#220、#2000、#2100、#2150(以上、大阪有機化学工業製)、ライトアクリレートBO-A、EC-A、DMP-A、THF-A、HOP-A、HOA-MPE、HOA-MPL、PO-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、エポキシエステルM-600A(以上、共栄社化学製)、KAYARAD TC110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬製)、NKエステルAMP-10G、AMP-20G(以上、新中村化学工業製)、FA-511A、512A、513A(以上、日立化成製)、PHE、CEA、PHE-2、PHE-4、BR-31、BR-31M、BR-32(以上、第一工業製薬製)、VP(BASF製)、ACMO、DMAA、DMA PAA(以上、興人製)等が挙げられるが、これらに限定はされない。

20

【0024】

アクリロイル基又はメタクリロイル基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリル化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO,PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジメタノールジアクリレート、o-キシリレンジ(メタ)アクリレート、m-キシリレンジ(メタ)アクリレート、p-キシリレンジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)イソシアヌレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、EO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン、PO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン、EO,PO変性2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ)フェニル)プロパン等が挙げられるが、これらに限定はされない。

30

40

【0025】

50

上記多官能（メタ）アクリル化合物の市販品としては、ユピマーUV SA1002、SA2007（以上、三菱化学製、「ユピマー」は登録商標）、ビスコート#195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#360、#700、GPT、3PA（以上、大阪有機化学工業製）、ライトアクリレート4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、TMP-A、PE-3A、PE-4A、DPE-6A（以上、共栄社化学製）、A-DCP、A-HD-N、A-NOD-N、A-DOD-N（以上、新中村化学工業製）、KAYARAD PET-30、TMPTA、R-604、DPHA、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330（以上、日本化薬製）、アロニックスM208、M210、M215、M220、M240、M305、M309、M310、M315、M325、M400（以上、東亜合成製）、リボキシVR-77、VR-60、VR-90（以上、昭和電工製、「リボキシ」は登録商標）等が挙げられるが、これらに限定はされない。

10

【0026】

なお、上述した化合物群において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートまたはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリレートを意味する。（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基またはそれと同等のアルコール残基を有するメタクリロイル基を意味する。EOは、エチレンオキシドを示し、EO変性化合物Aとは、化合物Aの（メタ）アクリル酸残基とアルコール残基がエチレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。また、POは、プロピレンオキシドを示し、PO変性化合物Bとは、化合物Bの（メタ）アクリル酸残基とアルコール残基がプロピレンオキシド基のブロック構造を介して結合している化合物を示す。

20

【0027】

また、重合性化合物（A）である（メタ）アクリル化合物は、（メタ）アクリル化合物に対する水の溶解度が低い化合物であることが好ましい。特に、（メタ）アクリル化合物の全質量を100質量%としたときに、25における水の溶解度が0.01質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。なお、重合性化合物（A）が複数種類の（メタ）アクリル化合物で構成されている場合にも同様に、重合性化合物（A）である（メタ）アクリル化合物の混合物は、水の溶解度が低い混合物であることが好ましい。特に、（メタ）アクリル化合物の混合物の全質量を100質量%としたときに、25における水の溶解度が0.01質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。

30

【0028】

このように、重合性化合物（A）として水の溶解度の低い（メタ）アクリル化合物を使用することで、水性液体（W）によって形成される液滴101に含まれる水（C）が、油性液体（O）に含まれる重合性化合物（A）に溶解する量を低減することができる。これにより、インク10中の水性液体（W）に含まれる水（C）の、重合性化合物（A）である（メタ）アクリル化合物を介した移動を抑制することができる。その結果、液滴101を所望の大きさに保つことができる。すなわち、インク10中の水性液体（W）によって形成される液滴101の安定性を向上させることができる。インク10中の液滴101の安定性を向上させることで、長期間保存した後のインク10を用いても、白さの度合いの高い白色画像を形成することができるようになる。特に、上述の水の溶解度を2.0質量%以下とすることで、長期間、液滴101を所望の大きさに保つことができる。また、液滴101のサイズが大きくなると、インク10の粘度が低下するなどして各種物性値が変化する。しかしながら上述のように液滴101の安定性を向上させることにより、長期間、インクの粘度などの物性変化を抑制することができる。なお、水性液体（W）に、後述するような水（C）以外の添加成分が含まれる場合であっても、重合性化合物（A）である（メタ）アクリル化合物に対する25における水の溶解度はほぼ変わらない。そのため、このような場合であっても水の溶解度を上述のようにすることで、液滴101の大きさの安定性を向上させることができる。

40

【0029】

50

なお、重合性化合物（Ａ）である（メタ）アクリル化合物に対する２５における水の溶解度は、カールフィッシャー水分測定装置を用いて測定することができる。具体的には、実施例の「（メタ）アクリル化合物に対する２５における水の溶解度の測定」の項目に記載の方法によって測定することができる。

【００３０】

重合性化合物（Ａ）の油性液体（Ｏ）における配合割合は、油性液体（Ｏ）の全質量を１００質量％としたときに、７０質量％以上９９．９９質量％以下であることが好ましい。また、８０質量％以上９９．９質量％以下であることがより好ましく、９０質量％以上９９質量％以下であることが好ましい。

【００３１】

重合性化合物（Ａ）の油性液体（Ｏ）における配合割合を油性液体（Ｏ）の全質量に対して７０質量％以上とすることにより、形成される膜１０６の機械的な強度を高めることができる。また、該配合割合を油性液体（Ｏ）の全質量に対して９９．９９質量％以下とすることにより、インク１０の硬化速度が速くなり、反応効率を高めることができる。

【００３２】

〔光重合開始剤（Ｂ）〕

インク１０中の油性液体（Ｏ）に含まれる光重合開始剤（Ｂ）は、所定の波長の光を感じて重合因子（ラジカル等）を発生させる化合物である。具体的には、光重合開始剤（Ｂ）は、光（赤外線、可視光線、紫外線、遠紫外線、Ｘ線、電子線等の荷電粒子線、放射線等）により重合因子を発生する重合開始剤である。より具体的には、例えば、１５０ｎ

【００３３】

光重合開始剤（Ｂ）は、一種類の光重合開始剤で構成されていてもよく、複数種類の光重合開始剤で構成されていてもよい。

【００３４】

このような光重合開始剤（Ｂ）としては、例えば、ラジカル発生剤が挙げられる。

【００３５】

ラジカル発生剤としては、例えば、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、２－（ｏ－フルオロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－又はｐ－メトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体等の置換基を有してもよい２，４，５－トリアリールイミダゾール二量体；ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、Ｎ，Ｎ’－テトラエチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４－メトキシ－４’－ジメチルアミノベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、４，４’－ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノ－プロパン－１－オン等の

アミノ芳香族ケトン誘導体；２－エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、１，２－ベンズアントラキノン、２，３－ベンズアントラキノン、２－フェニルアントラキノン、２，３－ジフェニルアントラキノン、１－クロロアントラキノン、２－メチルアントラキノン、１，４－ナフトキノン、９，１０－フェナントラキノン、２－メチル－１，４－ナフトキノン、２，３－ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル誘導体；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、プロピルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；９－フェニルアクリジン、１，７－ビス（９，９’－アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体；Ｎ－フェニルグリシン等のＮ－フェニルグリシン誘導体；アセトフェノン、３－メチルアセトフェノン、アセトフェノンベ

10

20

30

40

50

ンジルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体；チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド誘導体；1, 2 - オクタンジオン, 1 - [4 - (フェニルチオ) - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム)等のオキシムエステル誘導体；キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノ、トリフェニルアミン、カルバゾール、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられるが、これらに限定はされない。

10

【0036】

上記ラジカル発生剤の市販品として、Irgacure 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI - 1700、- 1750、- 1850、CG24 - 61、Darocur 1173、Lucirin TPO、LR8893、LR8970(以上、BASF製、「Darocur」および「Lucirin」は登録商標)、ユベクリル P36(UCB製)等が挙げられるが、これらに限定はされない。

20

【0037】

光重合開始剤(B)の油性液体(O)における配合割合は、油性液体(O)の全質量を100質量%としたときに、0.01質量%以上15質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

【0038】

光重合開始剤(B)の油性液体(O)における配合割合を油性液体(O)の全質量に対して0.01質量%以上とすることにより、インク10の硬化速度が速くなり、反応効率を高めることができる。また、該配合割合を油性液体(O)の全質量に対して15質量%以下とすることにより、形成される膜106の機械的な強度を高めることができる。

【0039】

30

[その他の添加成分]

油性液体(O)には、前述した重合性化合物(A)、光重合開始剤(B)の他に、種々の目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、更なる疎水性の添加成分を含有していてもよい。このような添加成分としては、酸化防止剤、ポリマー成分、重合禁止剤等が挙げられるが、これらに限定はされない。

【0040】

<水性液体(W)>

インク10に含まれる水性液体(W)は、親水性を有する液体である。水性液体(W)は、水(C)を含む。また、水性液体(W)は油性液体(O)と非相溶な液体である。

【0041】

40

水性液体(W)は、油性液体(O)中に液滴101を形成して分散している。このようなインク10を硬化させた後、硬化した膜106中の水性液体(W)が蒸発することで、水性液体(W)の液滴101が存在していた空間に空隙105が形成される。この空隙105が入射光を散乱させることで、インク10により形成された膜106は白く見える。

【0042】

水性液体(W)は、油性液体(O)中に液滴101を形成して分散したエマルションを形成していることが好ましい。すなわち、いわゆる、W/O型(油中水滴型)エマルションを形成していることが好ましい。インク10がこのようなエマルションを形成することで、水性液体(W)によって形成される液滴101の粒径(サイズ)や分散性を安定的に保つことができるため好ましい。すなわち、インク10の保存特性が向上するため好まし

50

い。

【0043】

本明細書において、「第1の液体が第2の液体中に液滴を形成して分散している」とは、第1の液体が、第2の液体との間で閉じた界面を形成し、粒子状態で第2の液体中に複数存在することをいう。なおこの定義において、粒子の大きさ（直径）は1 nm以上であるものとし、この粒子を「液滴」と称する。粒子の大きさが1 nm未満であると、第1の液体と第2の液体との間の界面を認めることができず、その場合は第1の液体と第2の液体とが相溶して溶液を形成していることになる。

【0044】

インク10は、インク10を25の雰囲気下で一定時間以上放置しても、油性液体（O）と水性液体（W）とが層分離せずに、水性液体（W）によって形成される液滴101が油性液体（O）中に分散している。油性液体と水性液体とを含む液体を所定の容器の中で長時間保存すると、容器の中に油性液体からなる層と水性液体からなる層の二つの層が生じ、一方の層の上にもう一方の層が存在するように分離してしまう。本明細書ではこのように、二つの層に分離することを「層分離する」と称する。

10

【0045】

インク10は、インク10を15000 rpm以上の回転数で3分間攪拌混合した後、25の雰囲気下で1時間放置しても、油性液体（O）と水性液体（W）とが層分離しない。また、24時間放置しても層分離しないことがより好ましく、1週間放置しても層分離しないことが特に好ましい。なお、攪拌混合の回転数を高くすると、層分離するまでに要する時間が長くなると考えられる。そのため、例えば2000 rpmまたは3000 rpmで3分間攪拌混合した後、25の雰囲気下で1時間放置しても油性液体（O）と水性液体（W）とが層分離しなかった場合には、回転数を15000 rpmに変えても層分離しないと考えられる。

20

【0046】

攪拌混合後に層分離しないことを確認する際には、以下の手順で確認することが好ましい。まず、対象とするインクをボトル（20 mL）に入れてホモジナイザー（AHG-160D、アズワン製）を用いて15000 rpm以上の回転数で3分間攪拌混合する。このとき、シャフトジェネレーターとしてはアズワン製のHT1008を用いるとよい。その後、混合したインクを遮光サンプル管に移し、25の雰囲気下で静置して一定時間おきに観察する。

30

【0047】

上述のとおりインク10は、インク10が硬化する途中および/または硬化した後にインク10に含まれていた水（C）が蒸発することにより、水（C）が存在していた部分が空隙になることで多孔質の膜106を形成することができる。このとき、0.1 μm以上20 μm以下の直径を有する空隙が多数存在すると、膜106に入射した入射光を効率的に散乱させることができ、白さの度合いの高い膜106を実現できる。膜106中の空隙は、0.1 μm以上1 μm以下であることがより好ましく、0.2 μm以上0.5 μm以下であることがさらに好ましい。なお、膜106中の空隙の直径が20 μmより大きい場合には、膜106の隠蔽性が低下する場合がある。

40

【0048】

ここで、インク10を硬化した後に形成される空隙のサイズは、インク10中の液滴101のサイズに依存しており、本発明者らの検討によれば、これらの2つのサイズは概ね一致することがわかった。したがって、油性液体（O）中の水性液体（W）の液滴101の体積基準のメディアン径d50は、0.1 μm以上20 μm以下であることが好ましい。また、油性液体（O）中の水性液体（W）の液滴101の体積基準のメディアン径d50は、0.1 μm以上1 μm以下であることがより好ましく、0.2 μm以上0.5 μm以下であることがさらに好ましい。体積基準のメディアン径d50は、例えば光散乱式粒度分布測定法によって測定して得られる体積基準の粒度分布から算出することができる。

【0049】

50

〔水（Ｃ）〕

水（Ｃ）のインク１０における配合割合は、インク１０の全質量を１００質量％としたときに、５質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上３０質量％以下であることがより好ましい。

【００５０】

水（Ｃ）のインク１０における配合割合を５質量％以上とすることで、膜１０６に形成される空隙の体積を増やすことができ、膜１０６の白さの度合いを高くすることができる。なお水（Ｃ）のインク１０における配合割合が５０質量％より大きい場合には、膜１０６の隠蔽性が低下したり、白さの度合いが低くなったりする場合がある。

【００５１】

〔その他の添加成分〕

水性液体（Ｗ）には、前述した水（Ｃ）の他に、種々の目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、更なる添加成分を含有していてもよい。なおここで用いる添加成分としては、前述の油性液体（Ｏ）と非相溶な成分を用いる。このような添加成分としては、親水性の酸化防止剤、親水性の有機溶媒、親水性の比重調整剤等が挙げられるが、これらに限定はされない。

【００５２】

比重調整剤は、油性液体（Ｏ）と水性液体（Ｗ）との比重差によって生じる水性液体（Ｗ）の液滴の浮上（クリーミング）を抑制することができる。このような水溶性の比重調整剤としては、塩化ナトリウムや塩化カリウム等の水溶性の塩などが挙げられるが、これらに限定されない。比重調整剤としての塩の配合割合は、油性液体（Ｏ）の比重によっても異なるが、水性液体（Ｗ）の全質量を１００質量％としたときに、１質量％以上５質量％以下が好ましい。

【００５３】

＜その他の添加成分＞

インク１０には、前述した油性液体（Ｏ）、水性液体（Ｗ）の他に、種々の目的に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、更なる添加成分を含有していてもよい。このような添加成分としては、乳化剤（Ｄ）等が挙げられる。上述のとおり、インク１０は水性液体（Ｗ）によって形成される液滴１０１が油性液体（Ｏ）中に分散している形態を有するが、乳化剤（Ｄ）はこの液滴１０１の分散を安定化させる機能を有する。このような乳化剤（Ｄ）としては、界面活性剤（Ｄａ）、無機粒子（Ｄｂ）等が挙げられる。なお、乳化剤（Ｄ）としては、界面活性剤（Ｄａ）および無機粒子（Ｄｂ）のいずれかを単独で用いてもよいし、これらを併用、あるいは他の乳化剤（Ｄ）と組み合わせて使用してもよい。

【００５４】

〔界面活性剤（Ｄａ）〕

インク１０は、界面活性剤（Ｄａ）を含むことが好ましい。これにより、インク１０中に分散している液滴１０１の分散安定性を向上させたり、液滴１０１の大きさを制御したりすることができる。すなわち、インク１０が界面活性剤（Ｄａ）を含有することで液滴１０１同士の合一を抑制し、長期間、液滴１０１を所望の大きさに保つことができる。すなわち、界面活性剤（Ｄａ）を含有させることで、インク１０を２５の雰囲気下で一定時間以上放置しても、油性液体（Ｏ）と水性液体（Ｗ）とが層分離せずに、水性液体（Ｗ）によって形成される液滴１０１が油性液体（Ｏ）中に分散させることができる。

【００５５】

界面活性剤（Ｄａ）は、一種類の界面活性剤で構成されていてもよく、複数種類の界面活性剤で構成されていてもよい。

【００５６】

界面活性剤（Ｄａ）は、非イオン性界面活性剤であることが好ましい。界面活性剤（Ｄａ）が非イオン性界面活性剤であることにより、油性液体（Ｏ）中に水性液体（Ｗ）の液滴が分散したＷ／Ｏ型エマルジョンを形成しやすい。非イオン性界面活性剤としては、炭化水素系界面活性剤が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

炭化水素系界面活性剤としては、炭素数 1 ~ 5 0 のアルキルアルコールに炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイドを付加した、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等が含まれる。

【 0 0 5 8 】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルとしては、メチルアルコールエチレンオキサイド付加物、デシルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、セチルアルコールエチレンオキサイド付加物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキサイド / プロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。なお、アルキルアルコールポリアルキレンオキサイド付加物の末端基は、単純にアルキルアルコールにポリアルキレンオキサイドを付加して製造できるヒドロキシル基に限定はされない。このヒドロキシル基が他の置換基、例えば、カルボキシル基、アミノ基、ピリジル基、チオール基、シラノール基等の極性官能基やアルキル基、アルコキシ基等の疎水性官能基に変換されていてもよい。

10

【 0 0 5 9 】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、日油製の NON ION シリーズ (「NON ION」は登録商標)、青木油脂工業製の BLAUNON シリーズ、FINE SURF シリーズ、BASF 製の Pluriol シリーズ (「Pluriol」は登録商標)、花王製の EMULGEN シリーズ (「EMULGEN」は登録商標) 等が挙げられるが、これらに限定はされない。

20

【 0 0 6 0 】

インク 1 0 が界面活性剤 (D a) を含む場合、この界面活性剤 (D a) の含有量は、インク 1 0 の全量に対して、例えば、0 . 0 0 1 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下であることが好ましい。より好ましくは 0 . 0 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下であり、さらに好ましくは、0 . 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下である。界面活性剤 (D a) の含有量を上記範囲内とすることで、液滴 1 0 1 の分散安定性を向上させることができる。

【 0 0 6 1 】

[無機粒子 (D b)]

インク 1 0 は、無機粒子 (D b) を含むことが好ましい。無機粒子 (D b) はインク 1 0 中に分散している液滴 1 0 1 の分散安定性を向上させたり、液滴 1 0 1 の大きさを制御したりすることができる。すなわち、インク 1 0 が無機粒子 (D b) を含有することで液滴 1 0 1 同士の合一を抑制し、長期間、液滴 1 0 1 を所望の大きさに保つことができる。すなわち、インク 1 0 を 2 5 の雰囲気下で一定時間以上放置しても、油性液体 (O) と水性液体 (W) とが層分離せずに、水性液体 (W) によって形成される液滴 1 0 1 が油性液体 (O) 中に分散させることができる。

30

【 0 0 6 2 】

本発明者らは、インク 1 0 が無機粒子 (D b) を含むことによって上述の効果が得られるメカニズムを、下記のように推測している。すなわち、インク 1 0 は、複数の無機粒子 (D b) を含み、そのうちの少なくとも一部の無機粒子 (D b) は、油性液体 (O) と水性液体 (W) の界面に吸着して存在している。すなわち、油性液体 (O) と液滴 1 0 1 との界面に無機粒子 (D b) が配置されている。このとき、1 つの無機粒子 (D b) に着目すると、無機粒子 (D b) の少なくとも一部分は油性液体 (O) と液滴 1 0 1 との界面から油性液体 (O) 側にはみ出して存在している。そのため、このように無機粒子 (D b) が界面に吸着した 2 つ以上の液滴 1 0 1 同士が接近しても、界面に吸着した無機粒子 (D b) 同士が立体的に反発することで、液滴 1 0 1 同士の合一が抑制される。その結果、油性液体 (O) 中に水性液体 (W) が安定して分散する状態が形成されると考えられる。

40

【 0 0 6 3 】

このような無機粒子 (D b) としては、無機材料を含む粒子であれば特に限定はされず、粒子表面に適宜、有機材料や無機材料からなる表面修飾層や吸着層を有していてもよい

50

。無機粒子(Db)に含まれる無機材料は、1種類であってもよいし、複数種類であってもよい。また、無機粒子(Db)として、複数種類の無機粒子を用いてもよい。

【0064】

無機粒子(Db)に含まれる無機材料の種類は特に限定されるものではないが、二酸化ケイ素、マイカ、酸化アルミニウム、ベーマイト、酸化鉄、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、および、酸化ニオブからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物を用いることが好ましい。これらの中でも、液滴101の分散安定性や無機粒子(Db)の材料コストの観点から、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、および、酸化チタンからなる群から選択される少なくとも1つを用いることが好ましい。

【0065】

さらに、無機粒子(Db)としては、屈折率の高い無機粒子を用いることが好ましい。このとき、無機粒子(Db)の屈折率は、重合性化合物(A)が硬化して得られる硬化物の屈折率よりも0.05以上大きいことが好ましい。

【0066】

無機粒子(Db)の屈折率を重合性化合物(A)が硬化して得られる硬化物の屈折率よりも0.05以上大きくすることで、無機粒子(Db)と重合性化合物(A)が硬化して得られる硬化物(重合体)との間の界面での光の反射率を高くすることができる。その結果、膜106に入射した光は無機粒子(Db)と重合性化合物(A)が硬化して得られる硬化物との間の界面においても乱反射または拡散され、膜106の白さの度合いをさらに向上させることができる。その結果、インク10を用いて形成した白色画像の白さの度合いをさらに向上させることができる。

【0067】

重合性化合物(A)が硬化して得られる硬化物の屈折率は概ね1.5程度である。そのため、無機粒子(Db)の屈折率は、特に限定はされるものではないが、1.7以上2.8以下であることが好ましい。

【0068】

以上から、無機粒子(Db)としては、酸化チタン粒子を用いることが特に好ましい。無機粒子(Db)として酸化チタン粒子を用いることで、液滴101の分散安定性を向上させつつ、膜106の白さの度合いを向上させることができる。また、酸化チタン粒子はコストの観点からも有利である。なお、酸化チタンの屈折率はその結晶形態によって異なるが、2.52~2.71である。

【0069】

インク10が含有する無機粒子(Db)の体積基準のメディアン径d50は5nm以上100nm以下であることが好ましい。無機粒子(Db)のサイズを小さくすることで、インク10中に分散している液滴101と油性液体(O)との間の界面に無機粒子(Db)が吸着しやすくなり、液滴101の分散安定性が向上する。

【0070】

液滴101のメディアン径をR、無機粒子(Db)のメディアン径をrとすると、これらの比(R/r)は、5以上400以下であることが好ましい。比(R/r)が5より小さい場合、液滴101に対して無機粒子(Db)が大きすぎ、無機粒子(Db)が液滴101と油性液体(O)との間の界面に吸着しにくくなる傾向がある。また、比(R/r)が400より大きい場合、液滴101に対して無機粒子(Db)が小さすぎ、液滴101の分散を安定化させるために液滴101と油性液体(O)の界面に吸着させる無機粒子(Db)の量が増える傾向がある。いずれにせよ、比(R/r)が上記の範囲外となると、無機粒子(Db)による分散安定化効果が低減するため好ましくない。

【0071】

無機粒子(Db)が液滴101と油性液体(O)との間の界面に吸着した際の、液滴101の被覆率は、50%以上100%以下であることが好ましい。70%以上100%以下であることがより好ましく、80%以上100%以下であることがさらに好ましく、90%以上100%以下であることが特に好ましい。無機粒子(Db)の液滴101に対す

10

20

30

40

50

る被覆率を50%以上とすることで、無機粒子(Db)に被覆された液滴101同士が接触しても、無機粒子(Db)同士の立体的な反発によって液滴101の合一を抑制できる。その結果、液滴101の分散安定性をより向上させることができる。

【0072】

また、インク10が無機粒子(Db)を含有する場合には、インク10は複数個の無機粒子(Db)を含有するが、そのすべてが液滴101と油性液体(O)との間の界面に吸着していなくてもよい。すなわち、インク10の含有する複数の無機粒子(Db)の一部は、油性液体(O)中に分散していてもよい。

【0073】

無機粒子(Db)は上述の通り、金属酸化物などの比重の大きな無機材料を含み、油性液体(O)や水性液体(W)よりも比重が大きい傾向にある。小さな粒子が流体中を沈降する際の沈降速度(終端速度)を表す式であるストークスの式によれば、粒子の粒子径を小さくすることで、流体(インク10中の液体成分)中に分散させた粒子の沈降速度を小さくすることができることが知られている。インク10中の液体成分の粘度によっても異なるが、無機粒子(Db)として100nm以下の粒径の粒子を用いることで、沈降速度を極めて小さくすることができる。その結果、インク10中に無機粒子(Db)を分散させた状態を長時間保つことが容易となり、沈降を抑制することができる。

【0074】

インク10が無機粒子(Db)を含む場合、この無機粒子(Db)の含有量は、インク10の全量に対して、例えば、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1.0質量%以上15質量%以下であり、さらに好ましくは、5.0質量%以上10質量%以下である。無機粒子(Db)の含有量を上記範囲内とすることで、液滴101の分散安定性を向上させることができる。

【0075】

<光硬化性インク組成物の調製方法>

インク10は、油性液体(O)の中に、水性液体(W)が液滴101を形成して分散している形態を有する。したがって、以下のような調製方法でインク10を調製することが好ましい。

【0076】

まず、重合性化合物(A)と光重合開始剤(B)と混合する。これに、必要に応じて添加成分を加えて混合し、油性液体(O)を調製する。また、水(C)に、必要に応じて添加成分を加えて混合し、水性液体(W)を調製する。

【0077】

次に、調製した油性液体(O)を攪拌しながら、水性液体(W)を油性液体(O)中に投入し、さらに攪拌する。このようにすることで油性液体(O)の中に、水性液体(W)の液滴101を形成することができる。

【0078】

攪拌の手段としては、ホモジナイザー、超音波分散機、攪拌機などが挙げられる。これらの中でも、水性液体(W)によって形成される液滴101の粒径を微細化できる観点から、ホモジナイザーや超音波分散機を用いることが好ましい。インク10の組成によって異なるが、攪拌の条件によって、インク10中に分散する液滴101の粒径を制御することができる。

【0079】

また、インク10に乳化剤(D)として界面活性剤(Da)や無機粒子(Db)を添加する場合は、重合性化合物(A)と光重合開始剤(B)を含む油性液体(O)を調製した後、界面活性剤(Da)や無機粒子(Db)を油性液体(O)に加える。その後、この液体を攪拌しながら、水性液体(W)を投入してさらに攪拌することで水性液体(W)の液滴101を形成することが好ましい。

【0080】

<インクカートリッジ>

本実施形態に係るインクカートリッジは、インクと、このインクを収容するインク収容部とを備える。そして、インク収容部に収容されているインクが、上記で説明したインク 10 である。

【0081】

インクカートリッジの構造としては、インク収容部が、負圧によりインクを含浸した状態で保持する負圧発生部材を収容する負圧発生部材収容室と、負圧発生部材に含浸されない状態でインクを収容するインク収容室とで構成されるものが挙げられる。または、このようなインク収容室を持たず、インクの全量を負圧発生部材に含浸させた状態で保持する構成や、負圧発生部材を持たず、インクの全量を負圧発生部材に含浸されない状態で収容する構成のインク収容部としてもよい。さらには、インク収容部と記録ヘッドとを有する

10

【0082】

< 画像形成方法 >

本実施形態に係る画像形成方法は、上記で説明した本実施形態に係るインク 10 を基材上に配置し、画像を形成する方法である。より詳細には、本実施形態に係る画像形成方法は、インク 10 を被記録媒体である基材 102 上に配置する工程（配置工程）と、基材 102 上に配置されたインク 10 に光を照射する工程（光照射工程）と、を有する。なお本明細書における「画像」は、ある範囲内と単一色で塗りつぶしたベタパターンも含むものとする。

【0083】

20

[1] インク 10 を被記録媒体 102 上に配置する工程（配置工程）

本工程では、インク 10 を基材 102 上に配置する。好ましくは、インク 10 をインクジェット方式の記録ヘッドから吐出させて基材 102 上に配置する。インクジェット方式の記録ヘッドから吐出させて配置することで、形成する画像の解像度を高くすることができる。インクジェット方式によってインクを吐出する方式は特に限定はされないが、インク 10 は重合性化合物（A）を含むため、インクに力学的エネルギーを作用させて液滴を吐出する方法（ピエゾジェット方式）が好ましい。

【0084】

なお、被記録媒体である基材 102 の種類は特に限定はされず、紙、塩化ビニルや PET などの高分子材料、金属、木材、布、ガラス、セラミックスなどを用いることができる。なお、基材の形状は特に限定はされず、フィルムであっても板であってもよいし、その他の立体物であってもよい。

30

【0085】

[2] 基材 102 上に配置されたインク 10 に光を照射する工程（光照射工程）

インク 10 を基材 102 上に着弾させて配置した（図 1（a））後、図 1（b）に示すように、紫外光などの光 103 を照射する。これにより、インク 10 を硬化させる。

【0086】

本工程において照射する光 103 の種類は特に限定はされず、インク 10 の感度波長に応じて選択することができる。具体的には、150nm 以上 400nm 以下の波長の紫外光や、X 線、電子線等を適宜選択して使用することが好ましい。

40

【0087】

これらの中でも、インク 10 に照射する光は、紫外光が特に好ましい。これは、光重合開始剤として市販されているものは、紫外光に感度を有する化合物が多いからである。ここで紫外光を発する光源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、低圧水銀灯、Deep-UV ランプ、炭素アーク灯、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、発光ダイオード（LED）ランプ、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザ、F₂ エキシマレーザ等が挙げられるが、超高圧水銀灯または LED ランプが特に好ましい。また使用する光源の数は 1 つでもよいし又は複数であってもよい。

【0088】

上述のとおり、本実施形態に係るインク 10 は水性液体（W）が液滴を形成しており、

50

該液滴が油性液体（Ｏ）中に分散した形態を有する。インク１０に光を照射すると、油性液体（Ｏ）が硬化して硬化物１０４を形成する。

【００８９】

このとき、水性液体（Ｗ）は硬化せず、油性液体（Ｏ）の硬化中および／または硬化後に、水性液体（Ｗ）は蒸発する。その結果、水性液体（Ｗ）によって形成される液滴１０１が存在していた部分には、液滴１０１の粒径に対応した大きさの空隙１０５が形成される。

【００９０】

なお、上記光照射工程の途中および／または工程後にヒーターなどによる加熱や、送風による乾燥工程を設けてもよい。これにより、水性液体（Ｗ）の蒸発が促進され、膜１０６を素早く乾燥できる。

10

【実施例】

【００９１】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」および「％」は、特に示さない限りすべて質量基準である。

【００９２】

< 光硬化性インクの調製 >

以下に示す構成材料を表１および表２に示す比率で配合して攪拌し、実施例１～２０および比較例１～５の光硬化性インクをそれぞれ調製した。表１および表２に示す比率で各成分を混合した油性液体（Ｏ）をボトル（２０ｍＬ）に入れて、シャフトジェネレーター（ＨＴ１００８、アズワン製）を取り付けたホモジナイザー（ＡＨＧ－１６０Ｄ、アズワン製）で攪拌した。そして、そこへ水（Ｃ）をゆっくり添加した後、３分間攪拌混合した。このときのホモジナイザーの回転速度は、実施例１～８および比較例２、３、５では２０００ｒｐｍとした。また、実施例９～２０および比較例４では１５０００ｒｐｍとした。なお、表１および表２に示す比率は質量％である。

20

【００９３】

[構成材料]

（重合性化合物（Ａ））

（Ａ－１）ライトアクリレートＩＢ－ＸＡ（イソボルニルアクリレート、共栄社化学製）

30

（Ａ－２）ビスコート＃２３０（１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、大阪有機化学製）

（Ａ－３）ビスコート＃１６０（ベンジルアクリレート、大阪有機化学製）

（Ａ－４）１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート（東京化成工業製）

（Ａ－５）ライトアクリレートＮＰ－Ａ（ネオペンチルグリコールジアクリレート、共栄社化学製）

（Ａ－６）ビスコート＃３１０ＨＰ（トリプロピレングリコールジアクリレート、大阪有機化学製）

【００９４】

40

（光重合開始剤（Ｂ））

（Ｂ－１）Lucirin TPO（２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド、ＢＡＳＦ製）

【００９５】

（水（Ｃ））

（Ｃ－１）イオン交換水

（Ｃ－２）２％塩化ナトリウム水溶液（塩化ナトリウム濃度が２質量％のもの）

【００９６】

（乳化剤（Ｄ））

（界面活性剤（Ｄａ））

50

(D a - 1) NON I O N E - 2 0 2 (ポリエチレンオキサイドオレイルエーテル、日油製)

(D a - 2) NON I O N S - 2 0 2 (ポリエチレンオキサイドステアリルエーテル、日油製)

【 0 0 9 7 】

(無機粒子 (D b))

(D b - 1) 酸化チタン粒子 (A M T - 1 0 0) のアクリルモノマー分散体

酸化チタン粒子 A M T - 1 0 0 のイソプロピルアルコール分散体である T K D - 7 0 1 (酸化チタンスラリー、テイカ製) とビスコート # 2 3 0 を 1 : 1 の質量比で混合して撹拌した。その後、エバポレーターを用いて T K D - 7 0 1 に含まれていたイソプロピルアルコールを除去することで、酸化チタン粒子 A M T - 1 0 0 のアクリルモノマー (ビスコート # 2 3 0) 分散体を得た。

10

【 0 0 9 8 】

なお T K D - 7 0 1 に含まれる酸化チタン粒子 A M T - 1 0 0 の体積基準のメディアン径 d_{50} を動的光散乱式粒子径分布測定装置 (ナノトラック U P A - E X 1 5 0 、日機装製) を用いて測定したところ、 91 nm であった。また、T K D - 7 0 1 に含まれる酸化チタン粒子 A M T - 1 0 0 の含有量は $17\text{ 質量}\%$ であった。したがって、調整後の分散体 (D b - 1) における酸化チタン粒子の含有量は $17\text{ 質量}\%$ である。

【 0 0 9 9 】

(D b - 2) 酸化チタン粒子 (M T - 1 0 0 H D) のアクリルモノマー分散体

20

酸化チタン粒子 M T - 1 0 0 H D (テイカ製) をアクリロイルモルホリンに分散し、分散体を得た。

【 0 1 0 0 】

この分散体に含まれる酸化チタン粒子 M T - 1 0 0 H D の体積基準のメディアン径 d_{50} を動的光散乱式粒子径分布測定装置 (ナノトラック U P A - E X 1 5 0 、日機装製) を用いて測定したところ、 71 nm であった。また、この分散体に含まれる酸化チタン粒子 M T - 1 0 0 H D の含有量は $30\text{ 質量}\%$ であった。

【 0 1 0 1 】

(D b - 3) 二酸化ケイ素粒子のメチルエチルケトン (M E K) 分散体 (M E K - S T)

30

この分散体 (M E K - S T 、日産化学製) に含まれる二酸化ケイ素粒子の体積基準のメディアン径 d_{50} は 15 nm である。また、M E K - S T に含まれる二酸化ケイ素粒子の含有量は $30\text{ 質量}\%$ である。

【 0 1 0 2 】

(D b - 4) 二酸化ケイ素粒子のメチルエチルケトン (M E K) 分散体 (M E K - S T - L)

この分散体 (M E K - S T - L 、日産化学製) に含まれる二酸化ケイ素粒子の体積基準のメディアン径 d_{50} は 50 nm である。また、M E K - S T - L に含まれる二酸化ケイ素粒子の含有量は $30\text{ 質量}\%$ である。

【 0 1 0 3 】

40

(D b - 5) 二酸化ケイ素粒子のメチルイソブチルケトン (M I B K) 分散体 (M I B K - S T)

この分散体 (M I B K - S T 、日産化学製) に含まれる二酸化ケイ素粒子の体積基準のメディアン径 d_{50} は 15 nm である。また、M I B K - S T に含まれる二酸化ケイ素粒子の含有量は $30\text{ 質量}\%$ である。

【 0 1 0 4 】

(D b - 6) 酸化チタン粒子 (M T - 1 0 0 H D) アクリルモノマー分散体

酸化チタン粒子 M T - 1 0 0 H D (テイカ製) を 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレートに分散し、分散体を得た。

【 0 1 0 5 】

50

この分散体に含まれる酸化チタン粒子MT-100HDの体積基準のメディアン径d50を動的光散乱式粒子径分布測定装置(ナノトラックUPA-EX150、日機装製)を用いて測定したところ、53nmであった。また、この分散体に含まれる酸化チタン粒子MT-100HDの含有量は28質量%であった。

【0106】

(Db-7)酸化アルミニウム粒子のトリプロピレングリコールジアクリレート分散体(NANOBYK-3601)

この分散体(NANOBYK-3601、BYK製)に含まれる酸化アルミニウム粒子の体積基準のメディアン径d50は40nmである。また、NANOBYK-3601に含まれる酸化アルミニウム粒子の含有量は30質量%である。

10

【0107】

(Db-8)酸化アルミニウム粒子の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート分散体(NANOBYK-3602)

この分散体(NANOBYK-3602、BYK製)に含まれる酸化アルミニウム粒子の体積基準のメディアン径d50は40nmである。また、NANOBYK-3602に含まれる酸化アルミニウム粒子の含有量は30質量%である。

【0108】

(Db-9)二酸化ケイ素粒子の1,6-ヘキサンジオールジアクリレート分散体(NANOBYK-3605)

この分散体(NANOBYK-3605、BYK製)に含まれる二酸化ケイ素粒子の体積基準のメディアン径d50は25nmである。また、NANOBYK-3605に含まれる二酸化ケイ素粒子の含有量は50質量%である。

20

【0109】

(その他の成分(比較例用))

(Z-1)エタノール(和光純薬工業製)

(Z-2)メチルエチルケトン(キシダ化学製)

【0110】

[調製]

(実施例1)

光重合開始剤(B-1)を3.0質量部、界面活性剤(Da-1)を3.0質量部、それぞれ用意し、重合性化合物(A-1)84.0質量部に溶解させ、油性液体(O)を調製した。調製した油性液体(O)を前述した攪拌条件で攪拌しながら、水(C-1)を10.0質量部加えた。その後、さらに攪拌して、水(C-1)によって形成される液滴が油性液体(O)中に分散したW/Oエマルションを形成させ、実施例1のインク1を調製した。

30

【0111】

(実施例2)

実施例1において、重合性化合物(A-1)の割合を74.0質量部に変え、水(C-1)の割合を20.0質量部に変えて、実施例2のインク2を調製した。

【0112】

(実施例3)

光重合開始剤(B-1)を3.0質量部、界面活性剤(Da-1)を3.0質量部、それぞれ用意し、重合性化合物(A-2)37.9質量部に溶解させた。これに、無機粒子(Db)の分散体(Db-1)29.4質量部をさらに加えて、油性液体(O)を調製した。調製した油性液体(O)を前述した攪拌条件で攪拌しながら、水(C-1)を26.7質量部加えた。その後、さらに攪拌してW/Oエマルションを形成させ、実施例3のインク3を調製した。ここで、実施例3のインク3における無機粒子(Db)の固形分濃度は5.0質量部である。

40

【0113】

(実施例4)

50

実施例 3 において、重合性化合物 (A - 2) の割合を 51.3 質量部に変え、水 (C - 1) の割合を 13.3 質量部に変えて、実施例 4 のインク 4 を調製した。

【0114】

(実施例 5)

光重合開始剤 (B - 1) を 3.0 質量部、界面活性剤 (Da - 2) を 3.0 質量部、それぞれ用意し、重合性化合物 (A - 2) 57.3 質量部に溶解させた。これに、無機粒子 (Db) の分散体 (Db - 2) 16.7 質量部をさらに加えて、油性液体 (O) を調製した。調製した油性液体 (O) を前述した攪拌条件で攪拌しながら、水 (C - 1) を 20.0 質量部加えた。その後、さらに攪拌して W/O エマルションを形成させ、実施例 5 のインク 5 を調製した。ここで、実施例 5 のインク 5 における無機粒子 (Db) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

10

【0115】

(比較例 1)

光重合開始剤 (B - 1) を 3.0 質量部、重合性化合物 (A - 1) 97.0 質量部に溶解させ、比較例 1 のインク 6 を調製した。

【0116】

(比較例 2)

光重合開始剤 (B - 1) を 3.0 質量部、重合性化合物 (A - 2) 77.0 質量部に溶解させ、油性液体 (O) を調製した。調製した油性液体 (O) を前述した攪拌条件で攪拌しながら、エタノール (Z - 1) を 20.0 質量部加えた。その後、さらに攪拌して、比較例 2 のインク 7 を調製した。

20

【0117】

(比較例 3)

光重合開始剤 (B - 1) を 3.0 質量部、重合性化合物 (A - 2) 80.3 質量部に溶解させ、油性液体 (O) を調製した。調製した油性液体 (O) を前述した攪拌条件で攪拌しながら、無機粒子 (Db) の分散体 (Db - 2) 16.7 質量部を加えた。その後、さらに攪拌して、比較例 3 のインク 8 を調製した。ここで、比較例 3 のインク 8 における無機粒子 (Db) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0118】

(比較例 4)

光重合開始剤 (B - 1) 3.0 質量部を、重合性化合物 (A - 2) 56.0 質量部に溶解させ、油性液体 (O) を調製した。調製した油性液体 (O) を前述した攪拌条件で攪拌しながら、水 (C - 1) 41.0 質量部を加えた。その後、さらに攪拌して、比較例 4 のインク 9 を調製した。

30

【0119】

(実施例 6)

光重合開始剤 (B - 1) 3.0 質量部を、重合性化合物 (A - 2) 60.3 質量部に溶解させた。これに、無機粒子 (Db) の分散体 (Db - 3) 16.7 質量部をさらに加えて、油性液体 (O) を調製した。調製した油性液体 (O) を前述した攪拌条件で攪拌しながら、水 (C - 1) を 20.0 質量部加えた。その後、さらに攪拌して、水 (C - 1) によって形成される液滴が油性液体 (O) 中に分散した W/O エマルションを形成させ、実施例 6 のインク 10 を調製した。ここで、実施例 6 のインク 10 における無機粒子 (Db) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

40

【0120】

(実施例 7)

実施例 6 において、無機粒子の分散体 (Db - 3) の代わりに無機粒子の分散体 (Db - 4) を 16.7 質量部用いて、実施例 7 のインク 11 を調製した。ここで、実施例 7 のインク 11 における無機粒子 (Db) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0121】

(実施例 8)

50

実施例 6 において、無機粒子の分散体 (D b - 3) の代わりに無機粒子の分散体 (D b - 5) を 16.7 質量部用いて、実施例 8 のインク 12 を調製した。ここで、実施例 8 のインク 12 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0122】

(実施例 9)

実施例 6 において、重合性化合物 (A - 2) の割合を 73.4 質量部に変え、無機粒子の分散体 (D b - 3) の代わりに無機粒子の分散体 (D b - 6) を 3.6 質量部用いて、実施例 9 のインク 13 を調製した。ここで、実施例 9 のインク 13 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 1.0 質量部である。

【0123】

(実施例 10)

実施例 9 において、重合性化合物 (A - 2) の割合を 59.1 質量部に変え、無機粒子の分散体 (D b - 6) の割合を 17.9 質量部に変えて、実施例 10 のインク 14 を調製した。ここで、実施例 10 のインク 14 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0124】

(実施例 11)

実施例 9 において、重合性化合物 (A - 2) の割合を 41.2 質量部に変え、無機粒子の分散体 (D b - 6) の割合を 35.8 質量部に変えて、実施例 11 のインク 15 を調製した。ここで、実施例 11 のインク 15 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 10.0 質量部である。

【0125】

(実施例 12)

実施例 6 において、無機粒子の分散体 (D b - 3) の代わりに無機粒子の分散体 (D b - 7) を 16.7 質量部用いて、実施例 12 のインク 16 を調製した。ここで、実施例 12 のインク 16 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0126】

(実施例 13)

実施例 6 において、無機粒子の分散体 (D b - 3) の代わりに無機粒子の分散体 (D b - 8) を 16.7 質量部用いて、実施例 13 のインク 17 を調製した。ここで、実施例 13 のインク 17 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0127】

(実施例 14)

実施例 6 において、重合性化合物 (A - 2) の割合を 67.0 質量部に変え、無機粒子の分散体 (D b - 3) の代わりに無機粒子の分散体 (D b - 9) を 10.0 質量部用いて、実施例 14 のインク 18 を調製した。ここで、実施例 14 のインク 18 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

【0128】

(比較例 5)

比較例 2 において、エタノール (Z - 1) の代わりにメチルエチルケトン (Z - 2) を 20.0 質量部用いて、比較例 5 のインク 19 を調製した。

【0129】

(実施例 15)

光重合開始剤 (B - 1) 10.0 質量部を、重合性化合物 (A - 1) 52.1 質量部に溶解させた。これに、無機粒子 (D b) の分散体 (D b - 6) 17.9 質量部をさらに加えて、油性液体 (O) を調製した。調製した油性液体 (O) を前述した攪拌条件で攪拌しながら、2%塩化ナトリウム水溶液 (C - 2) を 20.0 質量部加えた。その後、さらに攪拌して、2%塩化ナトリウム水溶液 (C - 2) によって形成される液滴が油性液体 (O) 中に分散した W/O エマルションを形成させ、実施例 15 のインク 20 を調製した。ここで、実施例 15 のインク 20 における無機粒子 (D b) の固形分濃度は 5.0 質量部である。

ある。

【0130】

(実施例16)

実施例15において、重合性化合物(A-1)の代わりに重合性化合物(A-3)を52.1質量部用いて、実施例16のインク21を調製した。ここで、実施例16のインク21における無機粒子(Db)の固形分濃度は5.0質量部である。

【0131】

(実施例17)

実施例15において、重合性化合物(A-1)の代わりに重合性化合物(A-4)を52.1質量部用いて、実施例17のインク22を調製した。ここで、実施例17のインク22における無機粒子(Db)の固形分濃度は5.0質量部である。

10

【0132】

(実施例18)

実施例15において、重合性化合物(A-1)の代わりに重合性化合物(A-2)を52.1質量部用いて、実施例18のインク23を調製した。ここで、実施例18のインク23における無機粒子(Db)の固形分濃度は5.0質量部である。

【0133】

(実施例19)

実施例15において、重合性化合物(A-1)の代わりに重合性化合物(A-5)を52.1質量部用いて、実施例19のインク24を調製した。ここで、実施例19のインク24における無機粒子(Db)の固形分濃度は5.0質量部である。

20

【0134】

(実施例20)

実施例15において、重合性化合物(A-1)の代わりに重合性化合物(A-6)を52.1質量部用いて、実施例20のインク25を調製した。ここで、実施例20のインク25における無機粒子(Db)の固形分濃度は5.0質量部である。

【0135】

【表 1】

(表1)

| | | 重合性化合物 (A) | | 光重合 開始剤 (B) | 水 (C) | 乳化剤 (D) | | | | | | | | | | | | | | その他の成分 (Z) | | 合計 |
|-------|-------|---------------|------|-------------------|----------|------------|-----|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|------|----|
| | | | | | | 界面活性剤 (Da) | | 無機粒子 (Db) | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | A-1 | A-2 | B-1 | C-1 | Da-1 | Da-2 | Db-1 | Db-2 | Db-3 | Db-4 | Db-5 | Db-6 | Db-7 | Db-8 | |
| 実施例1 | インク1 | 84.0 | | 3.0 | 10.0 | 3.0 | | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例2 | インク2 | 74.0 | | 3.0 | 20.0 | 3.0 | | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例3 | インク3 | | 37.9 | 3.0 | 26.7 | 3.0 | | 29.4 | | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例4 | インク4 | | 51.3 | 3.0 | 13.3 | 3.0 | | 29.4 | | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例5 | インク5 | | 57.3 | 3.0 | 20.0 | | 3.0 | | 16.7 | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例6 | インク10 | | 60.3 | 3.0 | 20.0 | | | | | 16.7 | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例7 | インク11 | | 60.3 | 3.0 | 20.0 | | | | | | 16.7 | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例8 | インク12 | | 60.3 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | 16.7 | | | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例9 | インク13 | | 73.4 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | | | 3.6 | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例10 | インク14 | | 59.1 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | | | 17.9 | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例11 | インク15 | | 41.2 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | | | 35.8 | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例12 | インク16 | | 60.3 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | | | 16.7 | | | | | | 100.0 | | |
| 実施例13 | インク17 | | 60.3 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | | | | 16.7 | | | | | 100.0 | | |
| 実施例14 | インク18 | | 67.0 | 3.0 | 20.0 | | | | | | | | | | | 10.0 | | | | 100.0 | | |
| 比較例1 | インク6 | 97.0 | | 3.0 | | | | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 比較例2 | インク7 | | 77.0 | 3.0 | | | | | | | | | | | | | 20.0 | | | 100.0 | | |
| 比較例3 | インク8 | | 80.3 | 3.0 | | | | | 16.7 | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 比較例4 | インク9 | | 56.0 | 3.0 | 41.0 | | | | | | | | | | | | | | | 100.0 | | |
| 比較例5 | インク19 | | 77.0 | 3.0 | | | | | | | | | | | | | | 20.0 | | 100.0 | | |

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

【表 2】

(表2)

| | | 重合性化合物 (A) | | | | | | 光重合 開始剤 (B) | 水 (C) | 乳化剤 (D) | 合計 |
|-------|-------|---------------|------|------|------|------|------|-------------------|----------|--------------|-------|
| | | | | | | | | | | 無機粒子 (Db) | |
| | | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | B-1 | C-2 | Db-6 | |
| 実施例15 | インク20 | 52.1 | | | | | | 10.0 | 20.0 | 17.9 | 100.0 |
| 実施例16 | インク21 | | | 52.1 | | | | 10.0 | 20.0 | 17.9 | 100.0 |
| 実施例17 | インク22 | | | | 52.1 | | | 10.0 | 20.0 | 17.9 | 100.0 |
| 実施例18 | インク23 | | 52.1 | | | | | 10.0 | 20.0 | 17.9 | 100.0 |
| 実施例19 | インク24 | | | | | 52.1 | | 10.0 | 20.0 | 17.9 | 100.0 |
| 実施例20 | インク25 | | | | | | 52.1 | 10.0 | 20.0 | 17.9 | 100.0 |

10

【0137】

< 光硬化性インクの評価 >

[膜の形成]

調製した実施例 1 のインク 1 を、スライドガラス（松浪硝子工業製、S 1 1 1 1）上にマイクロピペットを用いて 17 μ L 滴下した。さらにその上から、厚さ 100 μ m の P E T フィルム（帝人デュポンフィルム製、テトロン H L 9 2 W）を被せ、26 mm \times 26 mm の領域をインク 1 で充填させた。

20

【0138】

次に、超高圧水銀ランプを備えた UV 光源から出射された光を、拡散板を通した上で P E T フィルムを通して 20 秒照射した。これにより、インク 1 を硬化させた。なお、使用した照射光は、波長 365 nm、照度 15 mW / c m² の UV 光とした。

【0139】

光照射後、スライドガラスから P E T フィルムを剥がした。その後、室温で放置することで硬化膜中に含まれている水を蒸発させて、P E T フィルム上に膜厚およそ 25 μ m の膜を形成した。

30

【0140】

実施例 2 ~ 実施例 20、比較例 1 ~ 比較例 3 および 5 の各インクについても、同様の手順でそれぞれ膜を形成した。

【0141】

なお比較例 4 のインク 9 は、調製した後、1 分程度経過した時点で容器内の液体の上部に合一して大きくなった液滴（水滴と推定される）が見え始め、10 分経過した時点で二層に完全に分離していた。したがって、比較例 4 のインク 9 は保存安定性が低かったため、膜の形成および評価は行わなかった。二層に分離した後のこれらの層はそれぞれ、重合性化合物（A - 2）および光重合開始剤（B - 1）を含む油性液体（O）からなる油層と、水（C）からなる水層であると考えられる。このように層分離した状態で膜を形成したとしても、膜の白さは比較例 1 のインク 6 と同様になると考えられる。

40

【0142】

[白色画像の白さの度合いの評価]

上記方法により得られた白色画像の白さの度合いの評価は、目視および明度（L* 値）の測定によって行った。明度の測定は、分光測色計（コニカミノルタ製、CM - 2600 d）を用いて、正反射光を含む S C I 方式で行った。

【0143】

その結果をまとめて表 3 に示す。

【0144】

[（メタ）アクリル化合物に対する 25 における水の溶解度の測定]

50

実施例および比較例の(メタ)アクリル化合物(複数種類の(メタ)アクリル化合物が含まれる場合はその混合物)と水を、8:2(質量比)の割合でサンプル管に入れて振とうした。その後、(メタ)アクリル化合物と水が相分離するまでサンプル管を静置した。分離した(メタ)アクリル化合物を分けとり、カールフィッシャー水分計(MKC-510、京都電子工業製)を用いて(メタ)アクリル化合物中に含まれる水分量を測定し、その値を25における水の溶解度とした。なお、上述の実験はすべて25環境下で行った。

【0145】

[保存安定性の評価]

調製した各インクを遮光サンプル管に入れ、25環境下で1週間保存した。各インクの保存安定性を、沈降性および分散安定性の観点から目視により評価した。

10

【0146】

その結果をまとめて表3に示す。なお、保存後のサンプル管を傾けたときに沈殿物の存在が認められた場合は沈降性を×、認められなかった場合は沈降性を○とした。また、保存後のサンプル管中のインクが目視観察によって二つ以上の層に分離(層分離)していることが認められた場合は分散安定性を×、認められなかった場合は分散安定性を○とした。

【0147】

また、調製した各インクを遮光サンプル管に入れ、25環境下で2週間保存した。各インクの液滴の安定性を、保存前後での粘度変化の観点から評価した。ここでは、各インクの粘度を調製直後と2週間保存後にそれぞれ測定し、調製直後の粘度に対する保存後の粘度の百分率を計算した。保存後に粘度が大きく低下した場合、すなわち、上記百分率が90%未満であった場合は液滴安定性を×とし、保存後にも粘度がそれほど変わらなかった場合、すなわち、上記百分率が90%以上であった場合は液滴安定性を○とした。

20

【0148】

[膜の断面観察]

以下の方法により実施例および比較例により得られた白色画像の断面を観察した。

【0149】

白色画像を形成している膜(インク層)を液体窒素中に10分間浸漬させ、凍結させた。次に剃刀(FAS-10、フェザー安全剃刀製)の刃を凍結したインク層の上面にあて、その上からハンマーで叩いてインク層を切断した。続いて切断面を上向きにして走査電子顕微鏡(SEM)観察用の試料台に固定した。

30

【0150】

断面の観察はSEM(XL30-SFEG(FEI製)、またはS-4800(日立製))を用いて行った。倍率3000~60000倍、加速電圧2.0~5.0kVで行った。なお観察に際しては断面にPt-Pdを蒸着させて行った。

【0151】

【表 3】

(表3)

| | 膜の白さ | | 25℃における重合性化合物 (A) に対する水の溶解度 (質量%) | 保存安定性 | | |
|-------|--------|---------|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| | 目視観察 | 明度 (L*) | | 沈降性 | 分散安定性 | 液滴安定性 |
| 実施例1 | わずかに白い | 40 | 0.2 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | 白い | 45 | 0.2 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | 十分白い | 64 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | 十分白い | 60 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | 十分白い | 72 | - | ○ | ○ | - |
| 実施例6 | 白い | 56 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | 白い | 46 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例8 | 白い | 55 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例9 | 十分白い | 61 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例10 | 十分白い | 75 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例11 | 十分白い | 77 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例12 | 十分白い | 63 | 1.3 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例13 | 十分白い | 66 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例14 | 十分白い | 67 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例15 | 十分白い | 75 | 0.4 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例16 | 白い | 56 | 0.6 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例17 | 十分白い | 75 | 0.7 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例18 | 十分白い | 73 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例19 | 十分白い | 77 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例20 | 十分白い | 74 | 2.1 | ○ | ○ | × |
| 比較例1 | 透明 | — | 0.2 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例2 | ほぼ透明 | 36 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例3 | わずかに白い | 54 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例4 | — | — | 1.1 | ○ | × | - |
| 比較例5 | ほぼ透明 | 36 | 1.1 | ○ | ○ | ○ |

【0152】

水性液体 (W) を含有しないインクである、比較例 1 ~ 2 および比較例 5 のインク 6 ~ 7 およびインク 19 によって形成した膜は白さの度合いが非常に低く、透明またはほぼ透明であった。それぞれの膜の断面観察を行ったところ、比較例 1 のインク 6 によって形成した膜の中には空隙がほとんど存在せず、比較例 2 のインク 7 によって形成した膜中には空隙が存在するものの、その大きさは非常に小さかった (図 2 (a)、(b))。比較例 2 のインク 7 によって形成した膜中に存在する空隙は、インク 7 が硬化する途中および / または硬化した後にインク 7 に含まれていたエタノール (Z-1) が蒸発することによって形成されたものと考えられる。しかしながら、インク 7 中においてエタノール (Z-1) は、重合性化合物 (A-2) と相溶しており、インク 7 中におけるエタノール (Z-1) は 1 分子または高々数 nm 程度の液滴として存在していると推測される。そのため、硬化後の膜に形成される空隙もそれに準じたサイズとなり、非常に微小なものとなったと考えられる。

【0153】

一方、水性液体 (W) を含有するインクである実施例 1 ~ 5 のインク 1 ~ 5 および実施例 6 ~ 20 のインク 10 ~ 25 によって形成した膜は、いずれも白さの度合いが高かった

。それぞれの膜の断面観察を行ったところ、いずれの膜中にも、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の直径を有する空隙が多数存在していた。一例として、実施例5のインク5によって形成した膜の断面SEM画像を図2(c)、(d)に示す。実施例1~5のインク1~5および実施例6~20のインク10~25によって形成した膜は、いずれもこのような空隙を有するため、空隙によって入射光が乱反射され、白さの度合いが高くなったと推測される。

【0154】

なお、各実施例の各インクはいずれも、乳白色のインクであり、エマルションを形成していると考えられ、形成した膜の断面観察の結果を考慮すると、水性液体(W)が油性液体(O)中に分散したW/O型エマルションを形成しているものと推測される。また、膜中の空隙のサイズと、インク中の水性液体(W)の液滴のサイズは概ね一致することがわかったので、これらのインクのいずれについても、液滴のサイズは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であると考えられる。

【0155】

比較例4のインク9は水性液体(W)を含有するインクであるが、上述の通り、攪拌混合して調製が完了した後、1分程度経過した時点で層分離が始まっており、10分経過した時点で完全に層分離していた。層分離した状態で膜を形成した場合、基材上でも2層に分かれた状態で膜が形成され则认为られるため、実質的には比較例1と同様に透明な膜が得られるとえられる。

【0156】

一方、実施例1~5のインク1~5および実施例6~20のインク10~25も、いずれも水性液体(W)を含有するインクであるが、これらは攪拌混合して調製が完了した後、1週間保存した後も層分離が生じていなかった。したがって、各実施例の各インクはいずれも、保存安定性が高く、白さの度合いが高い白色画像を形成することができる光硬化性インクであると言える。

【0157】

実施例1~2の各インクは、乳化剤(D)として界面活性剤(Da)のみを含有する。これらのインクは他の実施例の各インクに比べると形成できる膜の白さの度合いはやや劣るものの、白色顔料として機能する酸化チタンを含む従来の光硬化性インク(比較例3)と比べて、高い保存安定性を有しつつ、形成できる膜の白さの度合いは遜色なかった。このことから、本実施例によれば、酸化チタン粒子等の屈折率の高い無機粒子を用いずとも、白さの度合いの高い膜を形成することができることがわかった。

【0158】

実施例3~5、実施例9~11および実施例15~20の各インクは、乳化剤(D)として無機粒子(Db)である酸化チタン粒子を含有する。いずれのインクを用いて形成した膜についても、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の直径を有する空隙が膜中に多数存在しており、白さの度合いの高い膜を形成することができた。

【0159】

中でも、実施例10のインク14については、白さの度合いの特に高い膜を形成することができた。実施例10のインク14によって形成した膜を断面観察したところ、他の実施例で形成した膜に比べて、膜中の空隙のサイズが小さかった(図2(e))。これは、インク14は 15000rpm の回転速度で攪拌したために、インク中の水性液体(W)の液滴のサイズが、他の各実施例の各インクに比べて小さくなったからであると考えられる。なお、実施例11~20の各インクによって形成された膜も同様の結果であったが、実施例9のインク13によって形成した膜は、実施例10~14の各インクに比べて空隙のサイズは大きかった。これは無機粒子(Db)の含有量が少なかったために、調製された液滴のサイズが大きかったからであると考えられる。

【0160】

また、実施例10のインク14によって形成した膜の空隙の表面には、多数の粒子が存在していることが確認できた(図2(f))。これはインク14中の液滴(水滴)の界面

に、無機粒子（D b）である酸化チタンが吸着されて、エマルションを安定化させていることを示していると考えられる。また、複数の酸化チタン粒子が空隙の界面に隙間なく並んでいることから、酸化チタン粒子による液滴の被覆率はほぼ100%であると考えられる。

【0161】

また、実施例1～4および6～19の各インクは調製直後の粘度に対する2週間保存後の粘度の百分率が90%以上であった。すなわち、これらのインクは2週間保存した後においても粘度はあまり変化していなかった。また、これらのインクの（メタ）アクリル化合物に対する25における水の溶解度は0.01質量%以上2.0質量%以下であった。これらのインクにおいては、（メタ）アクリル化合物に対する水の溶解度が低いことで、（メタ）アクリル化合物を介しての水の移動を抑制することができたと考えられる。これにより、これらのインクにおいては水を含む液滴が所望の大きさに保たれている、すなわち、液滴の安定性を向上させることができたと考えられる。一方、実施例20のインク25の（メタ）アクリル化合物に対する25における水の溶解度は2.0質量%よりも大きく、インク25は2週間保存した後に粘度が大きく低下した。これは、保存中に（メタ）アクリル化合物を介しての水の移動が生じ、これにより水を含む液滴が大きくなったためであると考えられる。

【0162】

次に、乳化剤（D）として無機粒子（D b）である二酸化ケイ素粒子を含有するインクである、実施例6～8および実施例14の各インクの結果について考察する。実施例6～8および実施例14の各インクはいずれも、攪拌混合後に乳白色のインクが得られ、1週間の保存後にも乳白色の状態を保ち、層分離していなかった。これは、無機粒子（D b）である二酸化ケイ素が水性液体（W）の液滴と油性液体（O）との間の界面に吸着し、液滴同士の合一を抑制したためであると考えられる。また、メチルエチルケトンを含む比較例5のインク19に比べて、水性液体（W）を含み、無機粒子（D b）である二酸化ケイ素を含む実施例6～8の各インクの方が白さの度合いが高く、明度（L*値）も大きかった。これは、実施例6～8および実施例14で形成した膜中にはいずれも0.1μm以上20μm以下の直径を有する空隙が多数存在していたのに対し、比較例5で形成した膜中には非常に小さなサイズの空隙しか存在していなかったからであると考えられる。

【0163】

なお、実施例6と実施例7は、用いた二酸化ケイ素粒子の粒子径が異なり、実施例6のほうが実施例7よりも用いた二酸化ケイ素粒子の粒子径が小さい。いずれの実施例においても用いた二酸化ケイ素粒子の質量部は同じであるが、粒子径が小さい分、実施例6の方が二酸化ケイ素粒子の個数濃度は大きい。そのため、実施例6のほうが水性液体（W）によって形成される液滴の大きさを小さく保つことができ、その結果、形成される膜の白さの度合いを高くすることができたと考えられる。

【0164】

また、無機粒子（D b）として酸化アルミニウム粒子を含有するインクである、実施例12～13の各インクについても、保存安定性が高く、白さの度合いの高い白色画像を形成することができる光硬化性インクであった。

【0165】

以上のように、本実施例によれば、無機粒子（D b）として酸化チタン粒子、二酸化ケイ素粒子、酸化アルミニウム粒子の各粒子を用いることができることがわかった。また、これらの中でも、無機粒子（D b）として酸化チタン粒子を用いることで、形成される膜の白さの度合いをより向上させることができることがわかった。これは、酸化チタン粒子の屈折率が高く、酸化チタン粒子自身も白色顔料として機能するからであると考えられる。

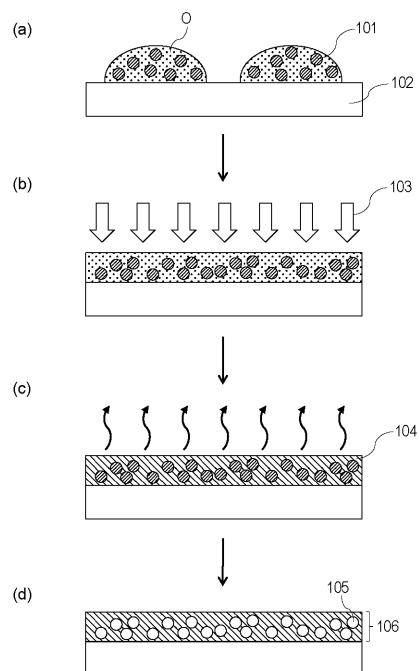
【符号の説明】

【0166】

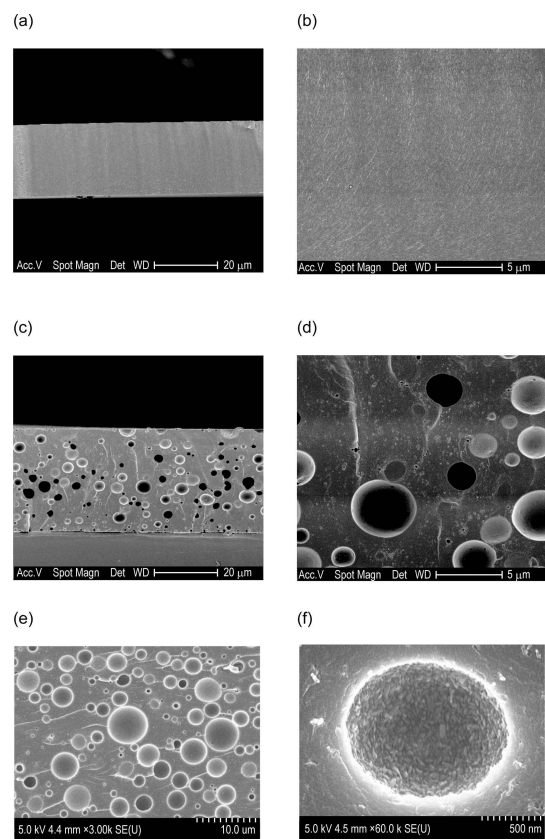
O 油性液体

1 0 1 液滴 (水性液体)

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 小谷 佳範
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 飯田 賢一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 米澤 詩織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 坂本 和美
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 安福 香織
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 宮地 慧

- (56)参考文献 特開平08-003501(JP,A)
特開平10-316919(JP,A)
特開2006-297719(JP,A)
特開2009-035716(JP,A)
国際公開第97/044363(WO,A1)
国際公開第2004/009650(WO,A1)
特開2005-298757(JP,A)
国際公開第2010/140294(WO,A1)
特開2017-186520(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D11
B41J
B41M