

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-185929

(P2016-185929A)

(43) 公開日 平成28年10月27日(2016.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 215/16 (2006.01)	C07C 215/16	4H006
C07C 323/22 (2006.01)	C07C 323/22	CSP 4J039
C09D 11/38 (2014.01)	C09D 11/38	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 38 頁)

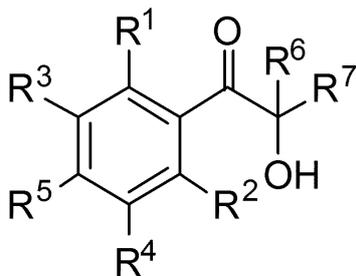
(21) 出願番号	特願2015-67174 (P2015-67174)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成27年3月27日 (2015.3.27)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
		(74) 代理人	100161469 弁理士 赤羽 修一
		(72) 発明者	吉田 有次 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	下野 勝弘 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA01 AB48 BJ50 BN10 BR30 BU46 TA04 TB36 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合開始剤、及びそれを用いた、インク組成物、インクセット及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 紫外線に対する高い感度と、水に対する高い溶解性とを併せ持ち、水溶性の光重合開始剤として有用な化合物、この化合物を用いた、インク組成物、インクセット、及び画像形成方法の提供。

【解決手段】 一般式(1)で表される化合物。



一般式(1)

10

(R¹ ~ R⁵ はH又はC6以下のアルキル基；R¹ ~ R⁴ の少なくとも1つは * - S - R - OR'、* - N(R - O - R)₂ で表される基、* はベンゼン環との結合部位；R⁶ 及びR⁷ はアルキル基又はアリール基；R⁶ とR⁷ は互いに結合して5若しくは6員環を形成してもよい)

【選択図】 なし

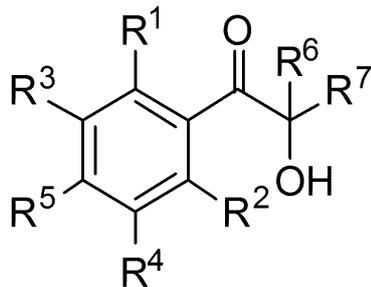
20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される化合物。

【化 1】

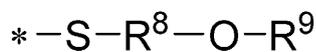


一般式(1)

10

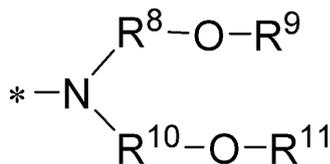
一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは下記一般式(2)又は(3)で表される基である。 R^5 は水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。 R^6 と R^7 は互いに結合して5もしくは6員環を形成してもよい。

【化 2】



一般式(2)

20



一般式(3)

一般式(2)及び(3)中、 R^8 はヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を表す。 R^9 は水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。 R^{10} は R^8 と、 R^{11} は R^9 とそれぞれ同義である。*はベンゼン環との結合部位を表す。

30

【請求項 2】

R^6 及び R^7 がメチル基である、請求項1に記載の化合物。

【請求項 3】

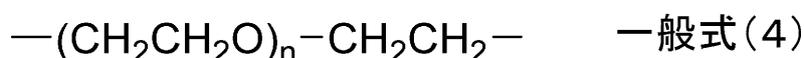
$R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが一般式(2)で表される基である、請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項 4】

R^8 が下記一般式(4)で表される基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の化合物。

40

【化 3】



一般式(4)中、 n は0～5の整数を表す。

【請求項 5】

R^3 が上記一般式(2)で表される基である、請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項 6】

50

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光重合開始剤と重合性化合物と水系媒体とを含有するインク組成物。

【請求項 7】

記録媒体上に請求項 6 に記載のインク組成物を付与するインク付与工程と、前記記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射工程とを有する画像形成方法。

【請求項 8】

前記活性エネルギー線の線源のピーク波長が 300 ~ 450 nm である請求項 7 に記載の画像形成方法。

【請求項 9】

凝集成分を含有する処理剤を、前記記録媒体上に付与する処理剤付与工程を有し、前記処理剤付与工程が、前記インク付与工程よりも先に行われる請求項 7 又は 8 に記載の画像形成方法。

【請求項 10】

前記インク付与工程が、インクジェット記録方式によりインクを付与する工程である請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】

請求項 6 に記載のインク組成物と、凝集剤を含有する処理剤とを含むインクセット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合開始剤として有用な化合物に関する。また、本発明は、この化合物を含有するインク組成物及びインクセットに関する。さらに、本発明は、このインク組成物又はインクセットを用いた画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

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

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

【0003】

近年、省エネ、省スペースの観点から、放射線硬化性インク組成物を硬化させるための紫外（UV）光源の発光ダイオード（LED）化が望まれている。

【0004】

また、環境保護や安全性の観点から、溶剤等として従来広く用いられてきた揮発性有機化合物（VOC）の低減化が求められている。このため、VOCの使用量を低減化しうる水系の光硬化システムが注目されている。印刷用インク分野においても、媒体に水やアルコール等の水溶性有機溶剤を用いた水系の光硬化型インクが種々提案されており、インクジェット記録方式にも適用されている。

【0005】

このような水系の光硬化型インクジェット記録用インクには、水溶性の光重合開始剤が

10

20

30

40

50

用いられる。しかし、現在のところ市販されている光重合開始剤の中で、水系で用いることができるものは、 α -ヒドロキシアセトフェノン系（例えば、特許文献 1 及び 2）など、非常に種類が限られていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2009-173879 号公報

【特許文献 2】国際公開第 86/05778

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

特許文献 1 には、カルボン酸、スルホン酸、硫酸又はその塩からなるアニオン性基をペンドラントとして有する、 α -ヒドロキシアセトフェノン型光開始剤が開示されている。しかしながら、特許文献 1 が開示の、 α -ヒドロキシアセトフェノン型光開始剤は、その合成と精製が容易でない、かつ入手しづらいという問題があった。また、この光開始剤を用いたインクを低温保管した場合には、光開始剤が析出してしまふ懸念があった。

また、特許文献 2 には、ケトン基に対してパラ位に水溶性基を有する、 α -ヒドロキシアセトフェノン型光開始剤が開示されている。しかしながら、特許文献 2 が開示の 2- α -ヒドロキシアセトフェノン型光重合開始剤は、十分な水溶性を有しない、また、極大吸収波長の点で UV-LED 光源（365 nm 付近）によるエネルギー線に対しては十分な吸収を有さない、という難点があった。

20

【0008】

本発明は、紫外線に対する高い感度と、水に対する高い溶解性とを併せ持ち、水溶性の光重合開始剤として有用な化合物を提供することを課題とする。特に、この化合物は、365 nm 付近の波長の光に高い吸収を有しており、UV-LED 光源を用いた光重合反応の開始剤として適している。

また、本発明は、この化合物を光重合開始剤として配合した、硬化性に優れたインク組成物を提供することを課題とする。さらに、本発明は、このインク組成物を用いたインクセット、及び画像記録方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った。その結果、特定の構造を有する α -ヒドロキシアセトフェノン化合物が、高い水溶性と紫外領域の光に対して優れた吸収を有すること、そして、この化合物を用いたインク組成物は、紫外線光源、特に UV-LED 光源、を用いた活性エネルギー線照射により良好な硬化性を示すことを見出した。本発明はこれらの知見に基づき完成されたものである。

【0010】

すなわち、上記課題は下記的手段により解決された。

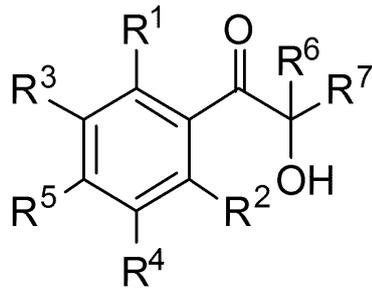
[1]

下記一般式 (1) で表される化合物。

40

【0011】

【化1】



一般式(1)

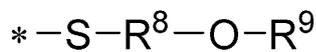
10

【0012】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは下記一般式(2)又は(3)で表される基である。 R^5 は水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。 R^6 と R^7 は互いに結合して5もしくは6員環を形成してもよい。

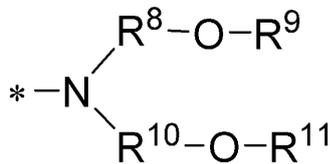
【0013】

【化2】



一般式(2)

20



一般式(3)

【0014】

一般式(2)及び(3)中、 R^8 はヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を表す。 R^9 は水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。 R^{10} は R^8 と、 R^{11} は R^9 とそれぞれ同義である。*はベンゼン環との結合部位を表す。

30

[2]

R^6 及び R^7 がメチル基である、[1]に記載の化合物。

[3]

$R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つが一般式(2)で表される基である、[1]又は[2]に記載の化合物。

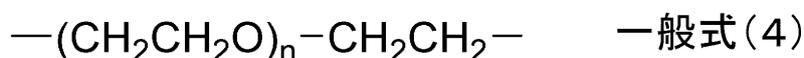
[4]

R^8 が下記一般式(4)で表される基である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の化合物。

40

【0015】

【化3】



【0016】

一般式(4)中、 n は0～5の整数を表す。

[5]

R^3 が上記一般式(2)で表される基である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の

50

化合物。

[6]

[1] ~ [5] のいずれか 1 つに記載の光重合開始剤と重合性化合物と水系媒体とを含有するインク組成物。

[7]

記録媒体上に [6] に記載のインク組成物を付与するインク付与工程と、記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射工程とを有する画像形成方法。

[8]

活性エネルギー線のピーク波長が 300 ~ 450 nm である [7] に記載の画像形成方法。

[9]

凝集成分を含有する処理剤を、記録媒体上に付与する処理剤付与工程を有し、処理剤付与工程が、インク付与工程よりも先に行われる [7] 又は [8] に記載の画像形成方法。

[10]

インク付与工程が、インクジェット記録方式によりインクを付与する工程である [7] ~ [9] のいずれか 1 つに記載の画像形成方法。

[11]

[6] に記載のインク組成物と、凝集成分を含有する処理剤とを含むインクセット。

【 0017 】

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

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

本発明において、「(メタ)アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方又はいずれかを表し、「(メタ)アクリルアミド」はアクリルアミド及びメタクリルアミドの双方又はいずれかを表す。

また、本発明において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

【発明の効果】

【 0018 】

本発明の化合物は、紫外線に対する高い感度を有し、水溶性の光重合開始剤として有用である。また、本発明のインク組成物及びインクセットは、本発明の化合物が光重合開始剤として配合され、硬化性に優れる。さらに、本発明の画像形成方法によれば、画像品質（耐擦性・耐ブロッキング性等）を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0019 】

本発明の化合物は、下記一般式(1)で表される。

【 0020 】

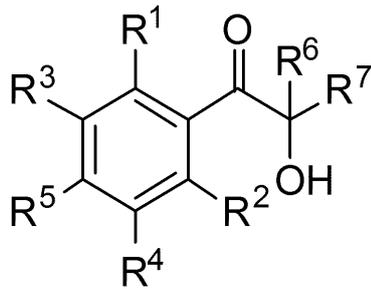
10

20

30

40

【化4】



一般式(1)

10

【0021】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。但し、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは下記一般式(2)又は(3)で表される基である。 R^5 は水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を表す。 R^6 と R^7 は互いに結合して5又は6員環を形成してもよい。

【0022】

上記 $R^1 \sim R^4$ として採りうる炭素数6以下のアルキル基は、好ましくは炭素数1~4、より好ましくは炭素数1~3の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。炭素数6以下のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、3-エチルペンチル、及びヘキシルが挙げられる。

20

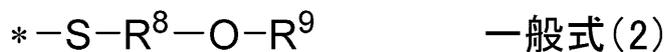
中でも、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、メチル又はエチルが好ましく、より好ましくは水素原子又はメチルであり、さらに好ましくは水素原子である。

【0023】

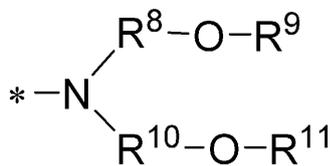
一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つは、下記一般式(2)又は(3)で表される基である。

【0024】

【化5】



30



一般式(3)

【0025】

一般式(2)及び(3)中、 R^8 はヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を表す。 R^9 は水素原子又は炭素数6以下のアルキル基を表す。 R^{10} は R^8 と、 R^{11} は R^9 とそれぞれ同義である。*はベンゼン環との結合部位を表す。

40

ここで、「ヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基」とは、2価の炭化水素基の炭素-炭素結合の一部がヘテロ原子により分断されていてもよいことを意味する。

【0026】

R^8 として採りうる、ヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基は、好ましくはアリール基又はヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基である。

R^8 として採りうる、上記のアルキレン基(ヘテロ原子を含まない場合)は、直鎖でも分岐を有してもよい。上記アルキレン基が直鎖の場合、その炭素数は好ましくは1~4、

50

より好ましくは 1 ~ 3 である。また、上記アルキレン基が分岐を有している場合、その炭素数は好ましくは 3 ~ 7、より好ましくは 3 ~ 6 である。

R⁸ として採りうる上記アリーレン基は、好ましくはフェニレン又はナフチレン、より好ましくはフェニレンである。このアリーレン基は置換基を有してもよく、アリーレン基上の置換基としては炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が挙げられる。

R⁸ で表される基がヘテロ原子を含む炭化水素基である場合、炭化水素基中に含まれるヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子が挙げられる。なかでも炭化水素基の炭素 - 炭素結合中に - O -、- S -、を有する形態が好ましく、- O - を有する形態がより好ましい。

R⁸ が採りうるヘテロ原子を含むアルキレン基は、好ましくは炭素数 1 ~ 12、より好ましくは炭素数 1 ~ 6、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 4 の、ヘテロ原子を少なくとも 1 つ含む、直鎖又は分岐のアルキレン基である。

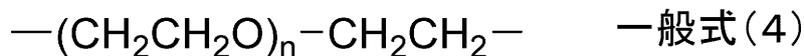
R⁸ は、アルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基であることが好ましい。

【0027】

R⁸ は下記一般式(4)で表される基であることが水への溶解性の観点から特に好ましい。

【0028】

【化6】



20

【0029】

一般式(4)中、nは0~5の整数を表す。nは、1~5が好ましく、1又は2であることがより好ましい。

【0030】

中でも、R⁸ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基又は一般式(4)で表される、nが1又は2である基が好ましい。

【0031】

R¹⁰ は R⁸ と同義であり、好ましい範囲も同様である。R¹⁰ と R⁸ は同一でも異なっているもよい。

30

【0032】

一般式(2)及び(3)中、R⁹ は水素原子又は炭素数 6 以下のアルキル基を表す。

R⁹ として採りうる炭素数 6 以下のアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 4、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。炭素数 6 以下のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、3-エチルペンチル、及びヘキシルなどが挙げられる。

中でも、R⁹ は、水素原子、メチル、又はエチルが好ましく、より好ましくは水素原子又はメチルであり、さらに好ましくは水素原子である。

40

【0033】

R¹¹ は R⁹ と同義であり、好ましい範囲も同様である。R¹¹ と R⁹ は同一でも異なっているもよい。

【0034】

一般式(1)で表される化合物は、一般式(2)又は(3)で表される基を、1つ又は2つ有することが好ましく、1つ有することが好ましい。

【0035】

一般式(1)において、R⁵ は R⁹ と同義であり、好ましい形態も同じである。

【0036】

R⁶ 及び R⁷ として採りうるアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 6、より好ましくは

50

炭素数 1 ~ 3 の直鎖又は分岐を有するアルキル基である。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びブチルが挙げられる。

R^6 及び R^7 として採りうるアリール基は、好ましくは炭素数 6 ~ 18、より好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよく、アリール基上の置換基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びブチルが挙げられる。

R^6 及び R^7 が結合して形成する 5 もしくは 6 員環は、脂環式炭化水素環であることが好ましく、シクロヘキサンであることが好ましい。

R^6 及び R^7 としては、メチル又はフェニルが好ましく、また R^6 と R^7 が結合してシクロヘキシルとなる場合も好ましい。さらに、水への溶解性の観点から R^6 及び R^7 がメチルであることが特に好ましい。

10

【0037】

本発明の一般式 (1) で表される化合物は、一般式 (2) 又は (3) で表される基がベンゼン環を構成する、カルボニル基が結合する炭素原子に対してメタ位に置換している化合物であることが好ましい。すなわち、一般式 (1) において、 R^3 又は R^4 が一般式 (2) 又は (3) で表される基であることが好ましい。

一般式 (1) 中に、一般式 (2) 又は (3) で表される基が複数含まれる場合、複数の R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及び R^{11} はそれぞれ同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。

20

【0038】

耐ブロッキング性の観点から、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも 1 つが一般式 (2) で表される基であることが好ましい。中でも、 $R^1 \sim R^4$ のうちの 1 つが一般式 (2) で表される基であることが好ましい。さらに、耐擦性の観点から R^3 が上記一般式 (2) で表される基であることが特に好ましい。この場合、一般式 (2) で表される基でない $R^1 \sim R^4$ は水素原子であることが好ましい。

【0039】

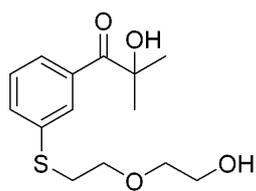
以下に、一般式 (1) で表される化合物 (以下、まとめて「本発明の化合物」ともいう) の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

下記において、Me はメチルを、Et はエチルを、Ph はフェニルを表す。

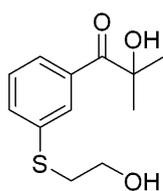
【0040】

30

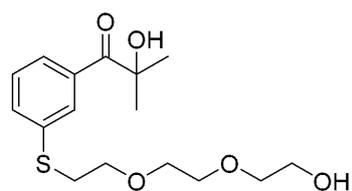
【化7】



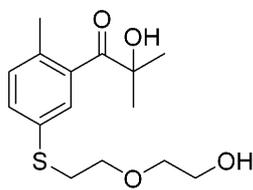
A-1



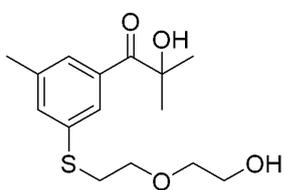
A-2



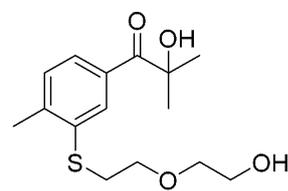
A-3



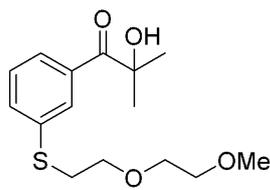
A-4



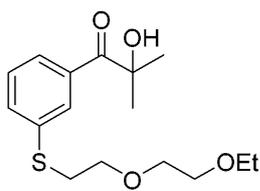
A-5



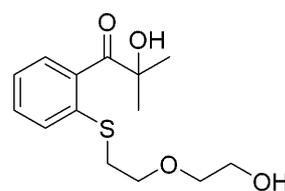
A-6



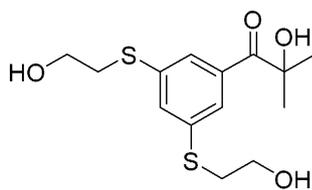
A-7



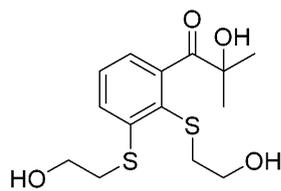
A-8



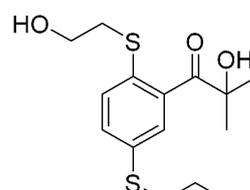
A-9



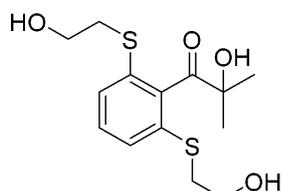
A-10



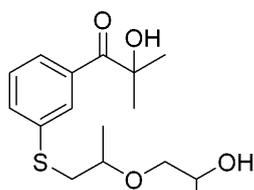
A-11



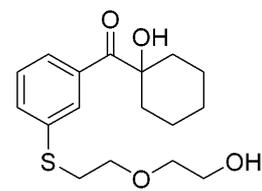
A-12



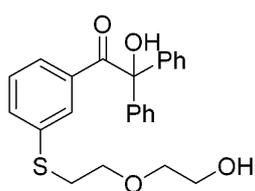
A-13



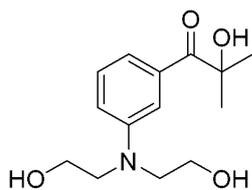
A-14



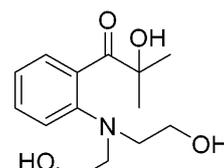
A-15



A-16



A-17



A-18

10

20

30

40

【0041】

本発明の化合物は、アリールブロミドから調製される Grignard 試薬と酸クロリドとの反応により合成できる。また、Organic Letters, 2013, vol. 15, ISSUE 23 p. 6086 - 6089を参照して合成することができる。

【0042】

50

本発明の化合物は、後述の実施例で実証されているように、水やアルコール等の水溶性有機溶剤に対し良好な溶解性を示す。本発明の化合物の溶解度は、特に限定されないが、20における水への溶解度が2質量%以上であることが好ましく、2.5質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが特に好ましい。

また、本発明の化合物は、紫外領域の光、特に365nm付近の光に対して高い感度を示し、ラジカルを発生する。発生したラジカルは、ラジカル反応により、重合性化合物を重合させる。これらの特性により、本発明の化合物は水溶性の光重合開始剤として好適に用いることができる。本発明の化合物の光重合開始剤としての使用態様として、下記に説明する光硬化型の水性インク組成物が例示できる。

【0043】

10

[光重合開始剤の用途]

本発明の光重合開始剤は、各種の材料に使用することができる。

例えば、塗料、接着剤、粘着剤、インク、機能性コーティング剤、各種膜、各種フィルム、光学材料、印刷版材料、半導体材料、記録材料、組織培養皿、紙類添加剤、医療用材料、プラスチック、保水剤、吸水剤、親水性部材等が挙げられる。

より具体的には各種フィルムの反射防止層、各種フィルムの下塗り接着層、各種フィルムのコーティング層、レジスト、刷版、カラーフィルター、内視鏡コーティング剤、イオン交換膜、逆浸透膜、導電性塗膜、医療用接着剤、プロトン伝導性膜、微小孔膜等が挙げられる。

【0044】

20

例えば、粘着剤としては、国際公開第10/092995号、国際公開第10/092988号パンフレット等に記載の多官能アクリレートと本発明の光重合開始剤を組み合わせることで、好ましい光学部材用放射線硬化型粘着剤組成物を得ることができる。

【0045】

光学フィルムとしては、特開2008-165205、特開2012-150428号公報等に記載の多官能アクリレートと本発明の光重合開始剤を組み合わせることで、好ましい光学フィルムを作ることができる。

【0046】

印刷版材料としては、特開2009-226946号公報等に記載の多官能アクリレートと本発明の光重合開始剤を組み合わせることで、好ましいレーザー彫刻用樹脂印刷版原版を作ることができる。

30

【0047】

ソルダーレジスト材料としては、特開2009-217040号公報等に記載の多官能アクリレートと本発明の光重合開始剤を組み合わせることで、各感光性フィルムを作製し、これを用いて銅張積層板への積層を行うことができる。

【0048】

金属材料としては、特開2009-263707号公報等に記載の多官能アクリレートと本発明の光重合開始剤を組み合わせることで、金属材料を作ることができる。

【0049】

レンズとしては、特開2011-072341号公報等に記載の多官能アクリレートと本発明の光重合開始剤を組み合わせることで、各レンズを作ることができる。特開2011-072341号公報に記載の医療用材料（眼用レンズ、内視鏡、カテーテル、輸液チューブ、気体輸送チューブ、ステント、シース、カフ、チューブコネクタ、アクセスポート、排液バック、血液回路、創傷被覆材および薬剤担体）としても有用である。

40

【0050】

以下に、より好ましい用途であるインク組成物に関してさらに詳細に説明する。

【0051】

<インク組成物>

本発明のインク組成物は、光重合開始剤として少なくとも一般式(1)で表される本発明の化合物を含有し、さらに重合性化合物と水系媒体とを含有してなる。本発明の化合物

50

からなる光重合開始剤と重合性化合物とを含むことにより、硬化性（硬化反応感度）に優れたインク組成物が得られ、このインク組成物を用いて記録媒体上に画像を形成した後、光等の活性エネルギー線を照射することで、耐擦性や耐ブロッキング性に優れた画像を形成することができる。また、本発明の化合物からなる光重合開始剤は水溶性であるため、水や水溶性有機溶剤を媒体として用いた水性インク組成物に適している。

本発明のインク組成物は、着色剤（色材）を含有しないクリアインク（無色インク）組成物とすることも、着色剤を含有するインク組成物とすることもできるが、着色剤を含有することが好ましい。

また、本発明のインク組成物は、特にインクジェット用のインクとして好適に用いることができる。

本発明のインク組成物を硬化させる際の活性エネルギー線の照射量は、紫外線を採用する場合、通常、照射強度（光出力） $5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 、照射量 $100 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$ であり、これによって上記インク組成物は、通常1秒～20秒で硬化する。

以下、本発明のインク組成物の各成分について説明する。

【0052】

[光重合開始剤]

本発明のインク組成物に用いる光重合開始剤は、一般式（1）で表される本発明の化合物（以下、「本発明の光重合開始剤」ともいう）である。光重合開始剤は、本発明の化合物を1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

インク組成物中の光重合開始剤の含有量は、固形成分の総量に対して、 $0.1 \sim 40$ 質量%であることが好ましく、 $1 \sim 30$ 質量%であることがより好ましく、 $5 \sim 20$ 質量%であることがさらに好ましい。

なお、本明細書において、「固形成分の総量」又は「全固形分」とは、組成物の全組成から水及び有機溶剤を除いた成分の総質量をいう。

また、重合性化合物100質量部に対して、光重合開始剤を $0.1 \sim 100$ 質量部用いることが好ましく、 $1 \sim 75$ 質量部用いることがより好ましく、 $10 \sim 50$ 質量部用いることがさらに好ましい。

この光重合開始剤は、遮光することにより、重合反応開始まで、その分解を抑制する。

【0053】

[重合性化合物]

本発明のインク組成物に用いる重合性化合物は、本発明の光重合開始剤によって重合反応を開始しうる化合物であれば特に限定されず、分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物等を利用できる。重合性化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよい。

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

【0054】

このような重合性化合物として、具体的には、（メタ）アクリルアミド化合物、（メタ）アクリレート化合物、ビニル化合物、マレイミド化合物、ビニルスルホン化合物、N-ビニルアミド化合物、それらの誘導体等が例示できる。これらの化合物は2官能以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、（メタ）アクリルアミド化合物、（メタ）アクリレート化合物、ビニル化合物であり、特に好ましくは、2官能以上の（メタ）アクリルアミド化合物である。また、本発明のインク組成物には、これらの重合性化合物を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、（メタ）アクリルアミド化合物、（メタ）アクリレート化合物、ビニル化合物、マレイミド化合物、ビニルスルホン化合物、及びN-ビニルアミド化合物から選択される2種以上を混合して用いることが好ましく、その内、少なくとも1種が（メタ）アクリルアミド化合物であるこ

10

20

30

40

50

とがより好ましい。

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

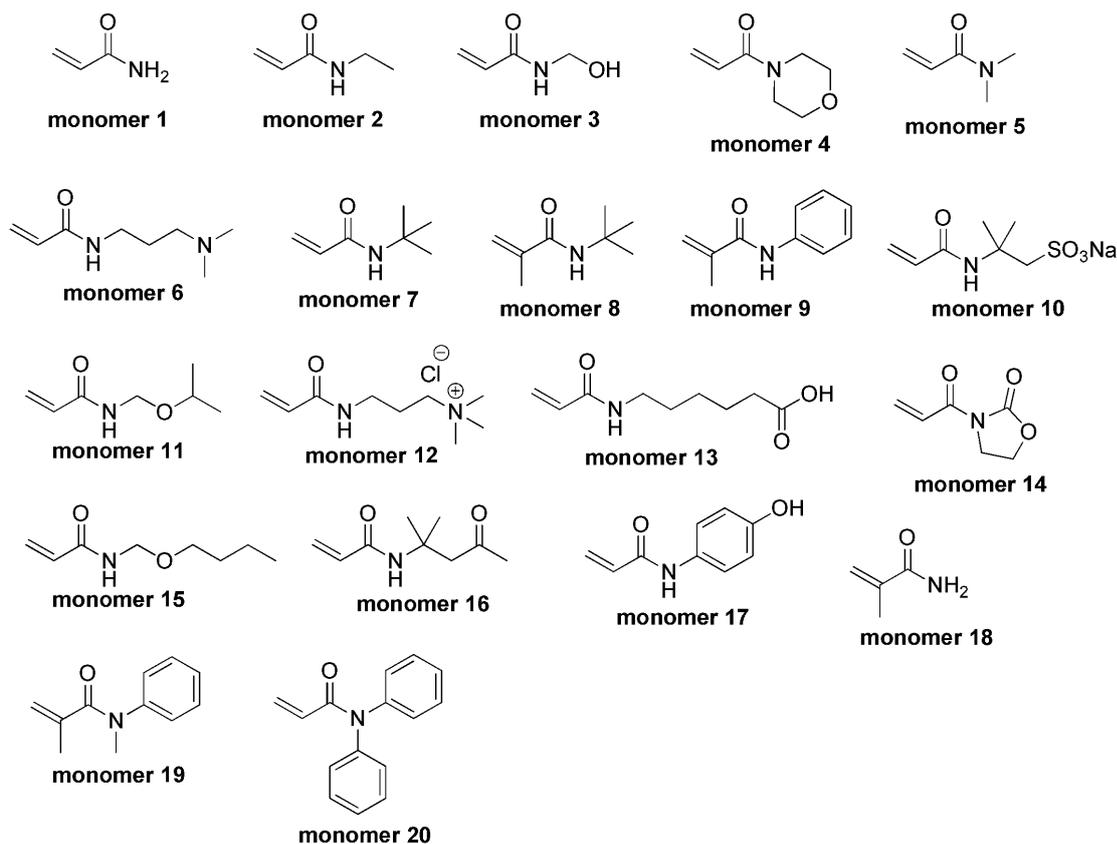
【0055】

(メタ)アクリルアミド化合物としては、単官能(メタ)アクリルアミド化合物及び多官能(メタ)アクリルアミド化合物のいずれも用いることができ、好ましくは多官能(メタ)アクリルアミド化合物である。以下に単官能(メタ)アクリルアミド化合物及び多官能(メタ)アクリルアミド化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0056】

【化8】

(単官能(メタ)アクリルアミド)



【0057】

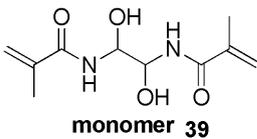
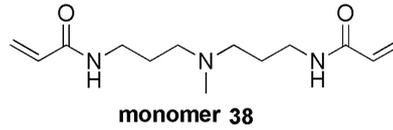
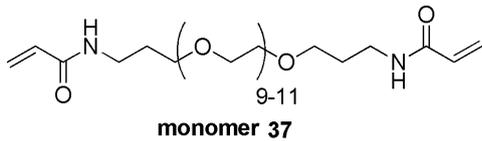
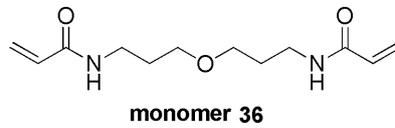
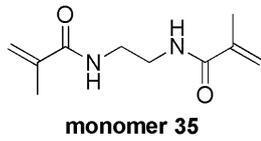
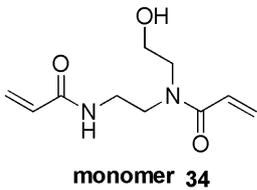
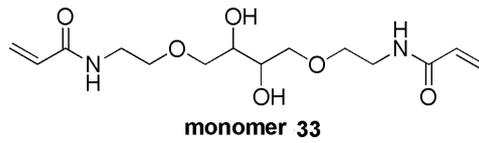
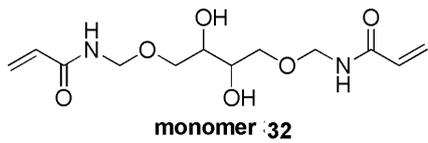
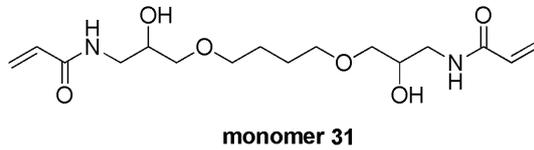
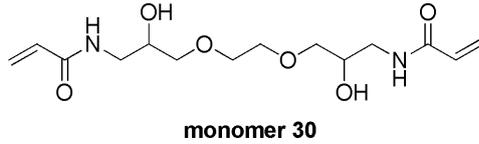
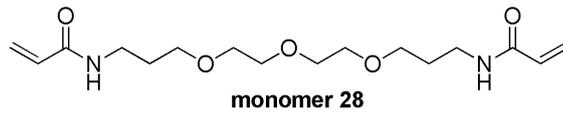
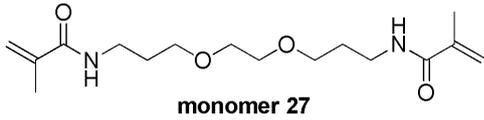
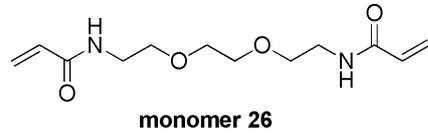
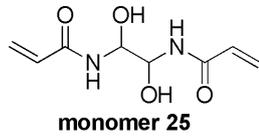
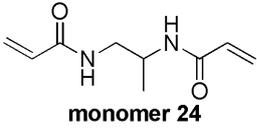
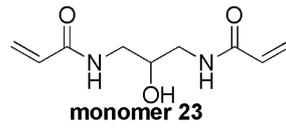
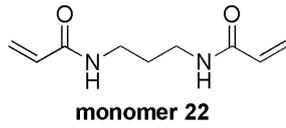
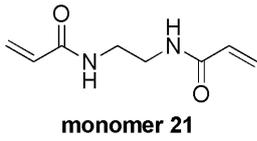
10

20

30

【化 9】

(多官能(メタ)アクリルアミド)



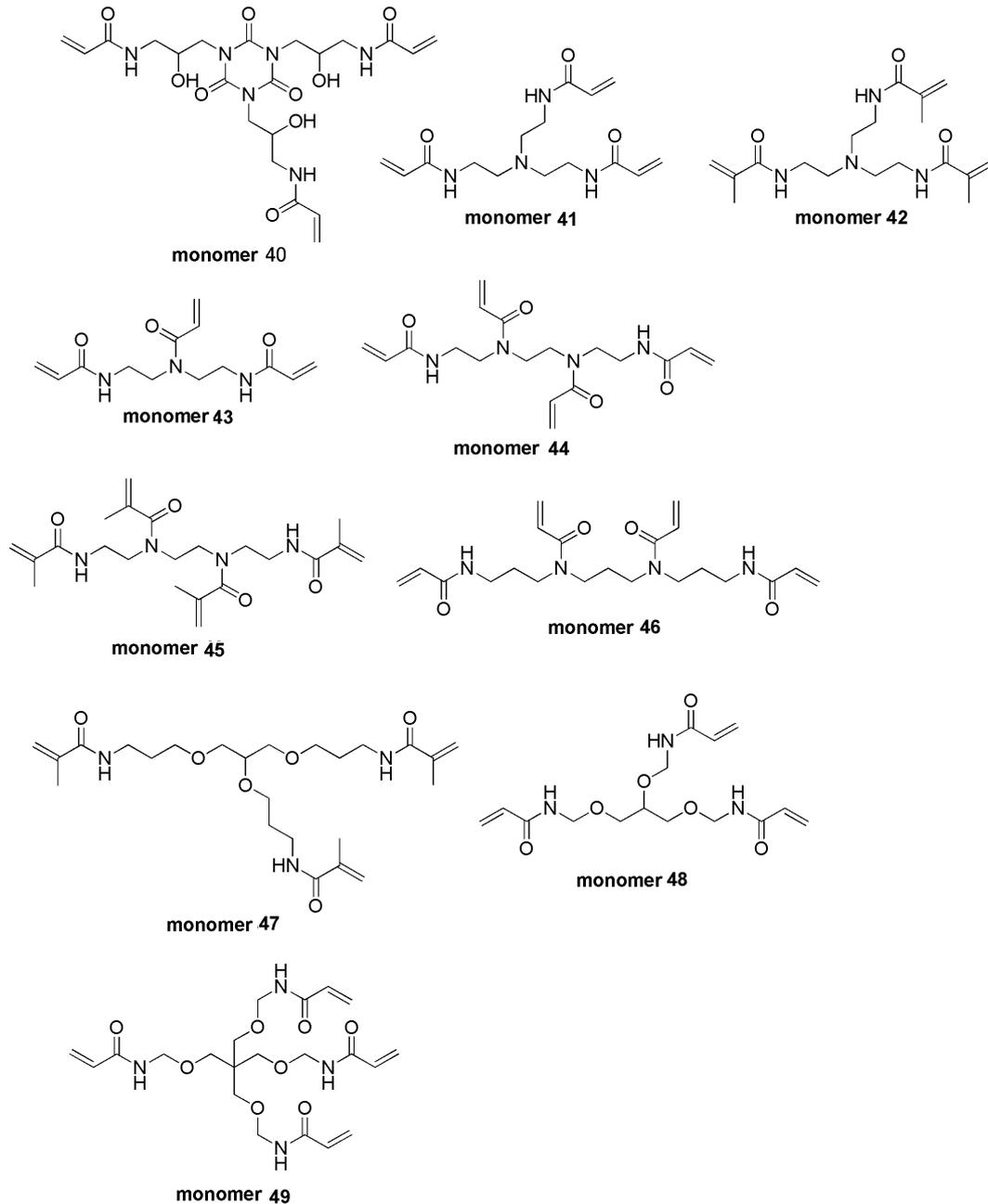
10

20

30

40

【化10】



10

20

30

【0059】

上記に例示したモノマーの中でも、硬化性、溶解性の観点から、monomer 21、27、28、41、43、48が好ましい。

これらの(メタ)アクリルアミド化合物は、通常のアクリルアミド化合物の合成方法(例えば、参考文献としてJournal of the American Chemical Society, 1979, 101, 5383)を用いて合成することができる。

40

【0060】

(メタ)アクリレート化合物としては、単官能(メタ)アクリレート化合物((メタ)アクリロイル基を1つ有する化合物)及び多官能(メタ)アクリレート化合物のいずれも用いることができ、好ましくは多官能(メタ)アクリレート化合物である。

【0061】

具体的には、単官能(メタ)アクリレート化合物として、イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メ

50

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

10

【0062】

多官能(メタ)アクリレート化合物としては、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化(2)ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(ネオペンチルグリコールエチレンオキサイド2モル付加物をジアクリレート化した化合物)、プロボキシ化(2)ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(ネオペンチルグリコールプロピレンオキサイド2モル付加物をジアクリレート化した化合物)、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、変性グリセリントリ(メタ)アクリレート、変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド(PO)付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド(EO)付加物ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

【0063】

ビニル化合物として、具体的には、ジビニルベンゼン、N-ビニル- -カプロラクタム、スチレン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルホルムアミド、ビニルアルコール、アクロレイン、2-ビニルクロトンアルデヒド、2-ビニルフラン、3-ビニルフラン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、3-メチルフェニルエーテル、ビニルアミン、アクリロニトリル、ビニルベンジルアルコール、ビニルベンジルアミン、酢酸ビニル、ビニルスルホン酸、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、モノクロ酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、メタクリル酸ビニル、ソルビン酸ビニル等が挙げられる。

40

【0064】

インク組成物中の重合性化合物の含有量は、固形成分の総量に対して、5~80質量%であることが好ましく、30~70質量%であることがより好ましく、40~60質量%であることがさらに好ましい。

【0065】

50

[水系媒体]

本発明のインク組成物は水系媒体を含有する。水系媒体は少なくとも水を含み、必要に応じて有機溶剤の少なくとも1種を含んでなる。

水系媒体に用いられる水は、イオン交換水、蒸留水などの、イオン性不純物を含まない水が好ましい。

また、インク組成物中の水の含有量は、目的に応じて適宜選択されうるが、通常、インク組成物の全質量に対して、10～95質量%であることが好ましく、30～90質量%であることがより好ましい。

【0066】

- 有機溶剤 -

水系媒体は、水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。水溶性有機溶剤を含有することで、乾燥防止、湿潤あるいは浸透促進の効果を得ることができる。乾燥防止には、噴射ノズルのインク吐出口においてインクが付着乾燥して凝集体ができ、目詰まりするのを防止する乾燥防止剤として用いられ、乾燥防止や湿潤には、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。また、浸透促進には、紙へのインク浸透性を高める浸透促進剤として用いることができる。

水溶性有機溶剤は、1種単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

インク組成物中の水溶性有機溶剤の含有量は、インク組成物の全質量に対して、1～60質量%が好ましく、より好ましくは5～40質量%である。

【0067】

水溶性有機溶剤の例としては、例えば、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルカンジオール(多価アルコール類); 糖アルコール類; エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1～4のアルキルアルコール類; 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モノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-イソプロピルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-イソプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類等が挙げられる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0068】

乾燥防止や湿潤の目的としては、多価アルコール類が有用であり、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0069】

浸透促進の目的としては、ポリオール化合物が好ましく、脂肪族ジオールが好適である。脂肪族ジオールとしては、例えば、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-

10

20

30

40

50

ペンタンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオールが好ましい例として挙げる
ことができる。

【0070】

本発明に用いる水溶性有機溶剤は、記録媒体におけるカール発生抑制の点から、特開2013-199433号公報の構造式(I)で表される化合物の少なくとも1種を含有することもできる。

【0071】

[着色剤]

本発明のインク組成物は着色剤を含有することが好ましい。

10

本発明のインク組成物(以下、単に「インク」ということがある)は、単色画像の形成のみならず、多色画像(例えばフルカラー画像)の形成にも用いることができ、所望の1色又は2色以上を選択して画像形成することができる。フルカラー画像を形成する場合、インク組成物は、例えば、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクとして用いることができる。また、色調を整えるために、さらにブラック色調インクとして用いてもよい。

【0072】

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

20

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

【0073】

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

【0074】

本発明のインク組成物に用いられる顔料の種類に特に制限はなく、通常有機及び無機顔料を用いることができる。

30

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、などが挙げられる。染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

【0075】

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

40

【0076】

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

【0077】

また、本発明において着色成分として染料を用いる場合には、染料を水不溶性の担体に保持したものを着色剤として用いることができる。染料としては公知の染料を特に制限な

50

く用いることができ、例えば、特開2001-115066号公報、特開2001-335714号公報、特開2002-249677号公報等に記載の染料を本発明においても好適に用いることができる。また、担体としては、水に不溶又は水に難溶であれば特に制限なく、無機材料、有機材料及びこれらの複合材料を用いることができる。具体的には、特開2001-181549号公報、特開2007-169418号公報等に記載の担体を本発明においても好適に用いることができる。

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

【0078】

上記の着色剤は、1種単独で使用してもよく、また、上記の複数種を選択して組み合わせ使用してもよい。

インク組成物中の着色剤（特に顔料）の含有量は、色濃度、粒状性、インク安定性、吐出信頼性の観点から、インク組成物の全質量に対して、0.05～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。

【0079】

[分散剤]

本発明のインク組成物に用いる着色剤が顔料である場合、分散剤によって水系溶媒に分散された着色粒子（以下、単に「着色粒子」という）を構成していることが好ましい。

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

【0080】

- 水不溶性ポリマー分散剤 -

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

【0081】

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

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

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

【0082】

本発明における水不溶性ポリマー分散剤として、具体的には、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル-（メタ）アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート-（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等が挙げられる。

ここで「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

【0083】

本発明に用いる水不溶性ポリマー分散剤は、顔料の分散安定性の観点から、カルボキシル基を含むビニルポリマーであることが好ましく、疎水性の構成単位として少なくとも芳香族基含有モノマーに由来する構成単位を有し、親水性の構成単位としてカルボキシル基

10

20

30

40

50

を含む構成単位を有するビニルポリマーであることがより好ましい。

【0084】

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

【0085】

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

10

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

【0086】

本発明における着色粒子は、水不溶性ポリマー分散剤に加えて、その他の分散剤を含んでいてもよい。例えば、従来公知の水溶性低分子分散剤や、水溶性ポリマー等を用いることができる。水不溶性ポリマー分散剤以外の分散剤の含有量は、分散剤の含有量の範囲内で用いることができる。

【0087】

本発明における着色粒子は、分散安定性と吐出性の観点から、顔料及び水不溶性ポリマー分散剤を含んで構成されていることが好ましく、顔料の表面の少なくとも一部が水不溶性ポリマー分散剤で被覆されて構成されていることが好ましい。かかる着色粒子は、例えば、顔料、分散剤、必要に応じて溶媒（好ましくは有機溶剤）等を含む混合物を、分散機により分散することで着色粒子分散物として得ることができる。

20

【0088】

着色粒子分散物は、例えば、顔料と水不溶性ポリマー分散剤と分散剤を溶解又は分散する有機溶剤との混合物に、塩基性物質を含む水溶液を加える工程（混合・水和工程）の後、有機溶剤を除く工程（溶剤除去工程）を設けて分散物として製造することができる。これにより、着色剤が微細に分散され、保存安定性に優れた着色粒子の分散物を作製することができる。

【0089】

有機溶剤は、分散剤を溶解又は分散できることが必要であるが、これに加えて水に対してある程度の親和性を有することが好ましい。具体的には、20℃以下で水に対する溶解度が10~50質量%以下であるものが好ましい。

30

【0090】

着色粒子の分散物は、さらに詳細には、下記の工程（1）及び工程（2）を含む製造方法で製造することができるが、これに限定されるものではない。

工程（1）：顔料、分散剤、及び分散剤を溶解又は分散する有機溶剤と共に、塩基性物質を含み、水を主成分とする溶液を含有する混合物を分散処理する工程

工程（2）：分散処理後の混合物から、有機溶剤の少なくとも一部を除去する工程

【0091】

工程（1）では、まず、分散剤を有機溶剤に溶解又は分散させて混合物を得る（混合工程）。次に、着色剤、塩基性物質を含み、水を主成分とする溶液、水、及び必要に応じて界面活性剤等を、混合物に加えて混合、分散処理し、水中油型の分散物を得る。

40

【0092】

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

【0093】

有機溶剤の好ましい例としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒が

50

挙げられる。これらのうちアルコール系溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、イソプロパノール、アセトン及びメチルエチルケトンが好ましく、特に、メチルエチルケトンが好ましい。有機溶剤は、1種単独で用いても複数併用してもよい。

【0094】

着色粒子の分散物の製造においては、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸若しくは2軸の押出機等を用いて、強い剪断力を与えながら混練分散処理を行なうことができる。なお、混練、分散についての詳細は、T. C. Patton著“Paint Flow and Pigment Dispersion”(1964年 John Wiley and Sons社刊)等に記載されている。

また、必要に応じて、縦型もしくは横型のサンドグラインダー、ピンミル、スリットミル、超音波分散機等を用い、0.01~1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズを用いた微分散処理を行うことにより得ることができる。

【0095】

本発明における着色粒子分散物の製造方法における有機溶剤の除去は、特に方法が限定されるものではなく、減圧蒸留等の公知に方法により除去できる。

【0096】

このようにして得られた着色粒子分散物における着色粒子は良好な分散状態を保ち、かつ、得られた着色粒子分散物は経時安定性に優れたものとなる。

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

【0097】

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

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

尚、着色剤(又は着色粒子)の体積平均粒径及び粒径分布は、例えば、光散乱法を用いて測定することができる。

【0098】

[他の重合開始剤]

本発明のインク組成物は、本発明の化合物以外の重合開始剤(以下、「他の重合開始剤」という)を任意量、含有してもよい。

他の重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましい。このラジカル重合開始剤として具体的には、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、(c)芳香族オニウム塩化合物、(d)有機過酸化物、(e)チオ化合物、(f)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(h)ポレート化合物、(i)アジニウム化合物、(j)メタロセン化合物、(k)活性エステル化合物、(l)炭素ハロゲン結合を有する化合物、並びに(m)アルキルアミン化合物等が挙げられる。より具体的には、加藤清視著「紫外線硬化システム」(株式会社総合技術センター発行:平成元年)の第65~148頁に記載されている重合開始剤などを挙げることができる。

【0099】

他の重合開始剤は、水不溶性の開始剤を水分散させたもの、水溶性の開始剤のいずれで

10

20

30

40

50

あってもよいが、水溶性の重合開始剤であることが好ましい。なお、ここでいう水溶性とは、25において水に0.5質量%以上溶解することを意味する。水溶性の開始剤は、25において水に1質量%以上溶解することが好ましく、3質量%以上溶解することがより好ましい。

他の重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0100】

[樹脂粒子]

本発明のインク組成物は、インク組成物の記録媒体への定着性、画像の耐擦性、耐ブロッキング性の向上の観点から、特開2013-199433号公報の[0086]~[0089]に記載の樹脂微粒子を含有することもできる。

10

【0101】

[界面活性剤]

本発明のインク組成物は、必要に応じて、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、表面張力調整剤として用いることができる。

表面張力調整剤として、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ペタイン系界面活性剤のいずれも使用することができる。さらに、上記の分散剤(高分子分散剤)を界面活性剤としても用いてもよい。

本発明においては、インクの打滴干渉抑制の観点から、ノニオン性界面活性剤が好ましく、中でもアセチレングリコール誘導体がより好ましい。

20

【0102】

本発明のインク組成物をインクジェット記録方式に用いる場合、インク組成物の吐出を良好に行う観点から、インク組成物の表面張力が20~60mN/mとなるよう界面活性剤(表面張力調整剤)の量を調整することが好ましく、より好ましくは20~45mN/mとなる量であり、さらに好ましくは25~40mN/mとなる量である。

インク組成物中の界面活性剤の含有量は、上記の表面張力となる範囲が好ましいこと以外は特に制限はなく、インク組成物の全質量に対して、1質量%以上が好ましく、より好ましくは1~10質量%であり、さらに好ましくは1~3質量%である。

【0103】

[その他成分]

インク組成物は、上記の成分に加え、必要に応じてさらに慣用成分、例えば各種の添加剤を含むことができる。

30

各種の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、pH調整剤、防錆剤、酸化防止剤、乳化安定剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、キレート剤、固体湿潤剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0104】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0105】

褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としては、例えば、ヒドロキノン類、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、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

40

【0106】

防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。

50

インク組成物中の防黴剤の含有量は、インク組成物の全質量に対して、0.02～1.00質量%の範囲とするのが好ましい。

【0107】

pH調整剤としては、調合されるインク組成物に悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物など）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

10

【0108】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

【0109】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。

【0110】

キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

20

【0111】

[インク組成物の物性]

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

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

30

【0112】

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

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

【0113】

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

40

【0114】

<インクセット>

本発明のインクセットは、上述した本発明のインク組成物と、このインク組成物と接触して凝集体を形成可能な凝集成分を含有する処理剤と、を含む。

重合性化合物及び本発明の光重合開始剤を含むインク組成物と、凝集成分を含有する処理剤とを用いて画像を形成することにより、良好な画像品質で、耐擦性が高く、耐ブロッキング性に優れた画像が形成できる。

以下、インクセットの処理剤について説明する。

【0115】

<処理剤>

50

本発明のインクセットを構成する処理剤は、本発明のインク組成物と接触することでインク組成物中の顔料を含む凝集体を形成可能な成分（凝集成分）を含有する。この凝集成分としては、酸性化合物、多価金属塩及びカチオン性ポリマーから選ばれる成分が挙げられ、凝集成分が酸性化合物であることが好ましい。処理剤は、凝集成分の他に、必要に応じて他の成分を含んでもよい。

本発明のインクセットを構成する処理剤は、通常は水溶液の形態である。

【0116】

- 酸性化合物 -

酸性化合物は、記録媒体上においてインク組成物と接触することにより、インク組成物を凝集（固定化）することができるものであり、固定化剤として機能する。例えば、酸性化合物を含む処理剤を記録媒体（好ましくは、塗工紙）に付与した状態で、この記録媒体にインク組成物を着滴すれば、インク組成物中の成分を凝集させることができ、インク組成物を記録媒体上に固定化することができる。

10

【0117】

酸性化合物としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、シュウ酸、酢酸、安息香酸が挙げられる。揮発抑制と溶媒への溶解性の両立という観点から、酸性化合物は分子量35以上1000以下の酸が好ましく、分子量50以上500以下の酸がさらに好ましく、分子量50以上200以下の酸が特に好ましい。また、 pK_a (in H_2O , 25) としては、インクにじみ防止と光硬化性の両立という観点から、-10以上7以下の酸が好ましく、1以上7以下の酸がより好ましく、1以上5以下の酸が特に好ましい。

20

pK_a はAdvanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (1994-2014 ACD/Labs) による計算値、あるいは文献値（例えばJ. Phys. Chem. A 2011, 115, 6641-6645等）に記載の値を用いることができる。

【0118】

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

30

処理剤には、酸性化合物を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0119】

処理剤が酸性化合物を含む水溶液である場合、処理剤の pH (25) は、0.1~6.8であることが好ましく、0.1~6.0であることがより好ましく、0.1~5.0であることがさらに好ましい。

【0120】

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

40

【0121】

処理剤が凝集成分として酸性化合物を含む場合、処理剤の記録媒体への付与量としては、インク組成物を凝集させるに足る量であれば特に制限はないが、インク組成物を固定化し易いとの観点から、酸性化合物の付与量が $0.5 g/m^2 \sim 4.0 g/m^2$ となるように処理剤を付与することが好ましく、 $0.9 g/m^2 \sim 3.75 g/m^2$ となるように処理剤を付与することが好ましい。

【0122】

50

< 画像形成方法 >

本発明の画像形成方法は、インク組成物を、記録媒体上に付与して画像を形成するインク付与工程と、記録媒体上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する活性エネルギー線照射工程と、を少なくとも含み、必要に応じてその他の工程をさらに含んで構成される。

【0123】

[記録媒体]

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

10

【0124】

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

20

【0125】

記録媒体の中でも、一般のオフセット印刷などに用いられるいわゆる塗工紙が好ましい。塗工紙は、セルロースを主体とした一般に表面処理されていない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものである。塗工紙は、通常の水性インクジェットによる画像形成においては、画像の光沢や擦過耐性など、品質上の問題を生じやすいが、本発明のインクジェット記録方法では、光沢ムラが抑制されて光沢性、耐擦性の良好な画像を得ることができる。特に、原紙とカオリン及び/又は重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましい。より具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙がより好ましい。

30

【0126】

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

40

【0127】

水の吸収係数 K_a は、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No51:2000(発行:紙パルプ技術協会)に記載されているものと同義であり、具体的には、吸収係数 K_a は、自動走査吸液計KM500Win(熊谷理機(株)製)を用いて接触時間100msと接触時間900msにおける水の転移量の差から算出されるものである。

【0128】

[処理剤付与工程]

処理剤付与工程では、インクセットに含まれる凝集成分を含む処理剤が記録媒体上に付与される。処理剤の記録媒体への付与は、公知の液体付与方法を特に制限なく用いることができ、スプレー塗布、塗布ローラー等の塗布、インクジェット方式による付与、浸漬な

50

どの任意の方法を選択することができる。

【0129】

具体的には、例えば、水平サイズプレス法、ロールコーター法、カレンダーサイズプレス法などに代表されるサイズプレス法；エアナイフコーター法などに代表されるナイフコーター法；ゲートロールコーター法などのトランスファーロールコーター法、ダイレクトロールコーター法、リバースロールコーター法、スクイズロールコーター法などに代表されるロールコーター法；ビルブレイドコーター法、ショートデュエルコーター法；ツーストリームコーター法などに代表されるブレイドコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるパーコーター法；ロッドバーコーター法などに代表されるパーコーター法；キャストコーター法；グラビアコーター法；カーテンコーター法；ダイコーター法；ブラシコーター法；転写法などが挙げられる。

10

【0130】

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

【0131】

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

20

【0132】

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

【0133】

[インク付与工程]

インク付与工程では、インクセットに含まれるインク組成物が記録媒体上に付与される。インク組成物の付与方法としては、所望の画像様にインク組成物を付与可能な方法であれば、特に制限はなく公知のインク付与方法を用いることができる。例えば、インクジェット方式、膳写方式、捺転方式等の手段により、記録媒体上にインク組成物を付与する方法を挙げることができる。中でも、記録装置のコンパクト化と高速記録性の観点から、インク組成物をインクジェット方式によって付与する工程であることが好ましい。

30

【0134】

[インクジェット方式]

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

40

【0135】

インクジェット方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式等のいずれであってもよい。

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

尚、インクジェット方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で

50

多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0136】

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

10

【0137】

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

【0138】

[活性エネルギー線照射工程]

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

20

【0139】

記録媒体上に付与されたインク組成物は、活性エネルギー線を照射することで硬化反応する。この反応は、インク組成物に含まれる本発明の光重合開始剤が活性エネルギー線の照射により分解して、ラジカルを発生し、それにより重合性化合物の重合反応が開始・促進されてインク組成物が硬化する反応である。

処理剤中に酸性化合物が含まれる場合は、この活性エネルギー線照射の際、酸性化合物から供給される酸によりインク組成物がさらに凝集（固定化）し、画像品質（耐擦性・耐ブロッキング性等）が向上する。

【0140】

30

本発明においては、活性エネルギー線として、線、線、電子線、X線、紫外線、可視光、赤外光などが使用できる。前述のように、本発明の光重合開始剤は特に紫外領域の光に対して高い吸収を有しており、この観点から、活性エネルギー線の波長としては、200～600nmであることが好ましく、300～450nmであることがより好ましく、350～420nmであることがさらに好ましい。

活性エネルギー線の照射量としては、5000mJ/cm²以下であることが好ましく、10～4000mJ/cm²であることがより好ましく、20～3000mJ/cm²であることがさらに好ましく、100～3000mJ/cm²であることが特に好ましい。

【0141】

40

活性エネルギー線源としては、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記録用インクの硬化に使用される光源としては、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、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。また、LED、レーザーダイオード(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。

本発明においては、LED及びLDを活性エネルギー線源として用いることが可能である。特に、紫外線源として、UV-LED及びUV-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365nmと420nmとの間の波長を有す

50

る紫色LEDを上市している。

本発明で特に好ましい活性エネルギー線源は、UV-LEDであり、特に好ましくは、350~420nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

【0142】

[インク乾燥工程]

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

【実施例】

【0143】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、組成を表す、「部」及び「%」は質量基準である。

【0144】

実施例I．一般式(1)で表される化合物の合成と評価

一般式(1)で表される化合物(光重合開始剤)の具体例として、上記化合物A-1、A-3、A-6、A-7、A-9、A-10、A-14、A-15、A-16、及びA-17を下記の方法で合成した。

【0145】

[化合物A-1の合成]

下記のスキーム1に従って合成した。

m-プロモベンゼンチオール10.0g(53.0mmol)と炭酸カリウム8.8g(63.0mmol)とをエタノール(EtOH)70ml中で攪拌した。得られた溶液に、エタノール40ml中に溶解したエチレングリコールモノ-2-クロロエチルエーテル7.9g(63.0mmol)を滴下し、滴下完了後に、内温50で2.5時間加熱した。得られた液を、室温まで放冷して炭酸水素ナトリウムで分液抽出を行い、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことでチオエーテル体を10.7g(収率73%)得た。

【0146】

チオエーテル体10.7g(38.7mmol)とイミダゾール5.3g(77.3mmol)とを、テトラヒドロフラン(THF)26ml中で攪拌した。得られた溶液を氷浴により冷却した状態とした。冷却状態の液に、テトラヒドロフラン52mlに溶解したtert-ブチルジメチルクロロシラン(TBSCl)7.6g(50.2mmol)を滴下し、滴下完了後に、内温50で3.5時間加熱した。得られた液を、室温まで放冷して塩化アンモニウムで分液抽出を行い、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことでTBS保護体を13.3g(収率88%)得た。

【0147】

マグネシウム1.0g(40.8mmol)とエチレンプロミド3滴とを、テトラヒドロフラン12ml中で、加熱還流条件にて攪拌した。得られた溶液に、テトラヒドロフラン24ml中に上記TBS保護体を13.3g(34.0mmol)溶かした溶液を滴下した。得られた混合液を、内温60で0.5時間加熱することによりGrignard試薬を調製した。得られたGrignard試薬に、テトラヒドロフラン12ml中に溶解したヨウ化銅0.7g(3.5mmol)を室温で滴下し室温で0.5時間攪拌した。得られた溶液を、イソブチルクロリド4.4g(40.8mmol)をテトラヒドロフラン24ml中に溶解した溶液中に、室温で滴下して4時間攪拌した。水で分液抽出を行い、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことでケトン体を3.5g(収率27%)を得た。

【0148】

ケトン体3.5g(9.2mmol)を臭素1.5g(9.6mmol)と反応させ

10

20

30

40

50

口モ体を得たのち、NaOH 1.8 g (46.0 mmol) と反応させることで、化合物 A - 1 を 1.2 g (収率 46%) 得た。

【0149】

得られた化合物は ^1H NMR を用いて同定を行った。下記の結果から、化合物 A - 1 であることを確認した。

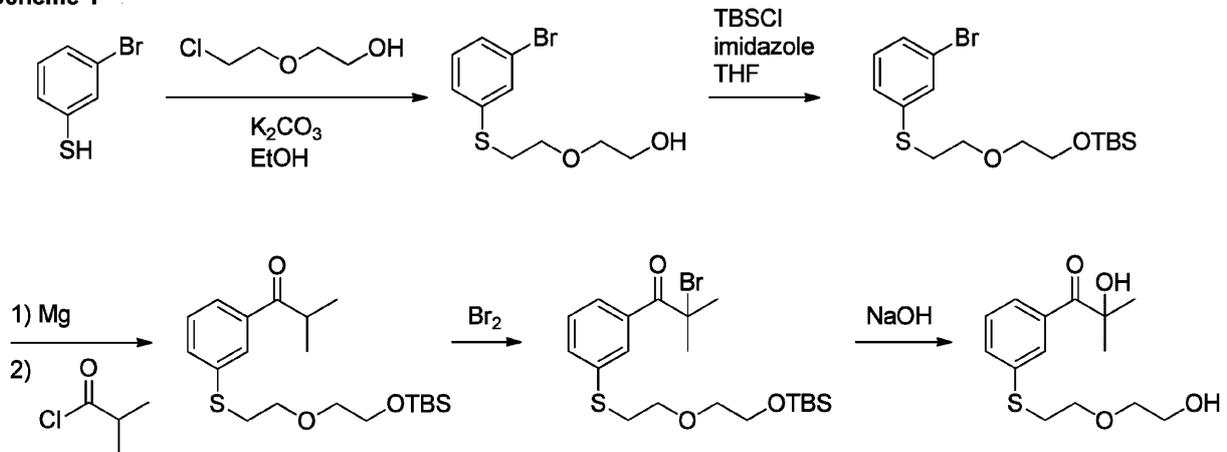
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.05 (s, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.36 (m, 1H), 3.70 (m, 5H), 3.56 (m, 2H), 3.17 (t, 2H), 2.04 (s, 1H), 1.60 (s, 6H)

【0150】

【化11】

10

Scheme 1



20

【0151】

[化合物 A - 3、A - 6、A - 7、A - 9、A - 10、A - 14、A - 15、及び A - 16 の合成]

上記 A - 1 の合成と同様の手法で化合物 A - 3、A - 6、A - 7、A - 9、A - 10、A - 14、A - 15、及び A - 16 を得た。

得られた化合物は ^1H NMR を用いて同定を行った。下記の結果から、化合物 A - 3、A - 6、A - 7、A - 9、A - 10、A - 14、A - 15、及び A - 16 であることを

30

【0152】

A - 3

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.06 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.39 (m, 1H), 3.75 (m, 9H), 3.51 (m, 2H), 3.17 (t, 2H), 2.05 (s, 1H), 1.62 (s, 6H)

【0153】

A - 6

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.07 (s, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.29 (d, 1H), 3.71 (m, 5H), 3.56 (m, 2H), 3.20 (t, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.04 (s, 1H), 1.61 (s, 6H)

40

【0154】

A - 7

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.05 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.36 (m, 1H), 3.66 (m, 4H), 3.39 (t, 2H), 3.16 (s, 3H), 3.07 (t, 2H), 2.01 (s, 1H), 1.60 (s, 6H)

【0155】

A - 9

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.84 (d, 1H), 7.59 (m,

50

2 H), 7.41 (m, 1 H), 3.75 (m, 5 H), 3.59 (m, 2 H), 3.14 (t, 2 H), 2.05 (s, 1 H), 1.64 (s, 6 H)

【0156】

A-10

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.01 (s, 2 H), 7.57 (s, 1 H), 3.59 (m, 6 H), 3.32 (m, 4 H), 2.09 (s, 1 H), 1.67 (s, 6 H)

【0157】

A-14

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.08 (s, 1 H), 7.84 (d, 1 H), 7.34 (d, 1 H), 7.22 (m, 1 H), 3.64 (m, 5 H), 3.15 (m, 2 H), 2.07 (s, 1 H), 1.55 (s, 6 H), 1.23 (d, 3 H), 1.10 (d, 3 H)

10

【0158】

A-15

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.10 (s, 1 H), 7.85 (d, 1 H), 7.52 (d, 1 H), 7.40 (m, 1 H), 3.70 (m, 5 H), 3.61 (m, 2 H), 3.17 (t, 2 H), 2.04 (s, 1 H), 1.52 (m, 10 H)

【0159】

20

A-16

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.10 (s, 1 H), 7.85 (d, 1 H), 7.51 (m, 1 H), 7.30 (m, 1 H), 3.68 (m, 5 H), 3.55 (m, 2 H), 3.17 (t, 2 H), 2.07 (s, 1 H)

【0160】

[化合物 A-17 の合成]

下記のスキーム 2 に従って合成した。

m-プロモアニリン 10.0 g (58.1 mmol) と炭酸カリウム 9.3 g (69.7 mmol) とをエタノール (EtOH) 70 ml 中で攪拌した。得られた溶液に、エタノール 40 ml 中に溶解した 2-クロロエタノール 11.2 g (139.4 mmol) を滴下し、滴下完了後に、内温 50 で 5 時間加熱した。得られた液を、室温まで放冷して炭酸水素ナトリウムで分液抽出を行い、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことで三置換体を 10.3 g (収率 68%) 得た。

30

三置換体を 10.3 g (39.5 mmol) とイミダゾール 6.7 g (96.8 mmol) とをテトラヒドロフラン 39 ml 中で攪拌した。得られた溶液を氷浴により冷却した状態とした。冷却状態の液に、テトラヒドロフラン 78 ml に溶解した tert-ブチルジメチルクロロシラン (TBSCl) 15.5 g (102.7 mmol) を滴下し、滴下完了後に、内温 50 で 7 時間加熱した。得られた液を、室温まで放冷して塩化アンモニウムで分液抽出を行い、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことで TBS 保護体を 16.6 g (収率 86%) 得た。

40

【0161】

マグネシウム 1.0 g (40.8 mmol) とエチレンブロミド 3 滴とを、テトラヒドロフラン 12 ml 中で加熱還流条件にて攪拌した。得られた溶液に、テトラヒドロフラン 24 ml 中に上記 TBS 保護体を 16.6 g (34.0 mmol) 溶かした溶液を滴下した。得られた液を、内温 60 で 0.5 時間加熱することにより Grignard 試薬を調製した。得られた Grignard 試薬に、テトラヒドロフラン 12 ml 中に溶解したヨウ化銅 0.7 g (3.5 mmol) を室温で滴下し室温で 0.5 時間攪拌した。得られた溶液を、イソブチルクロリド 4.4 g (40.8 mmol) をテトラヒドロフラン 24 ml 中に溶解した溶液に、室温で滴下して 4 時間攪拌した。水で分液抽出を行い、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことでケトン体を 5.6 g (収率 34%)

50

) 得た。

【0162】

ケトン体 5.6 g (11.6 mmol) を臭素 1.9 g (12.1 mmol) と反応させプロモ体を得たのち、NaOH 2.3 g (57.9 mmol) と反応させることで化合物 A-17 を 1.3 g (収率 42%) 得た。

【0163】

得られた化合物は ^1H NMR を用いて同定を行った。下記の結果から、化合物 A-17 であることを確認した。

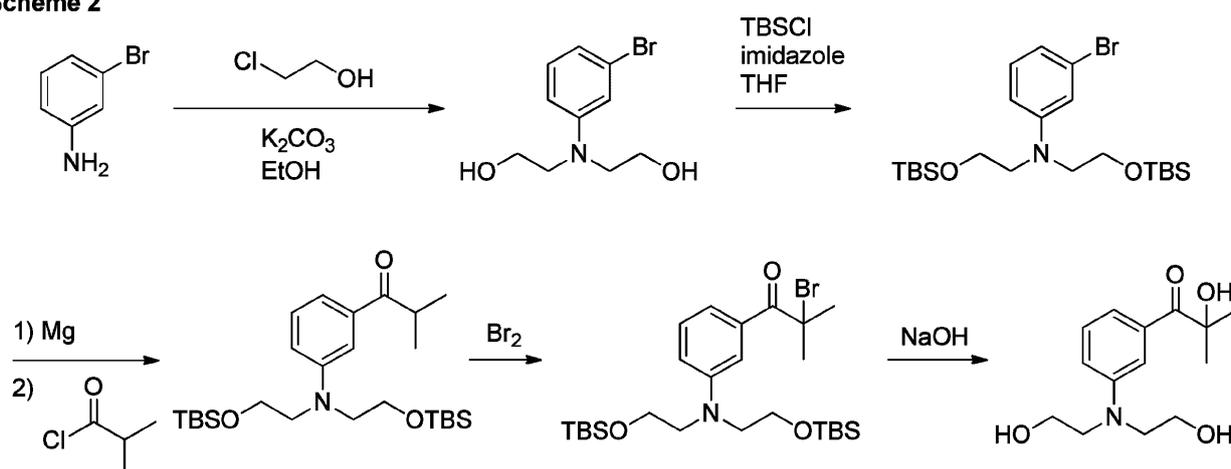
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.86 (s, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.43 (d, 1H), 7.32 (m, 1H), 3.81 (t, 4H), 3.65 (m, 4H), 2.31 (s, 2H), 2.02 (s, 1H), 1.63 (s, 6H)

10

【0164】

【化12】

Scheme 2



20

【0165】

[比較化合物 B-1 ~ B-5]

30

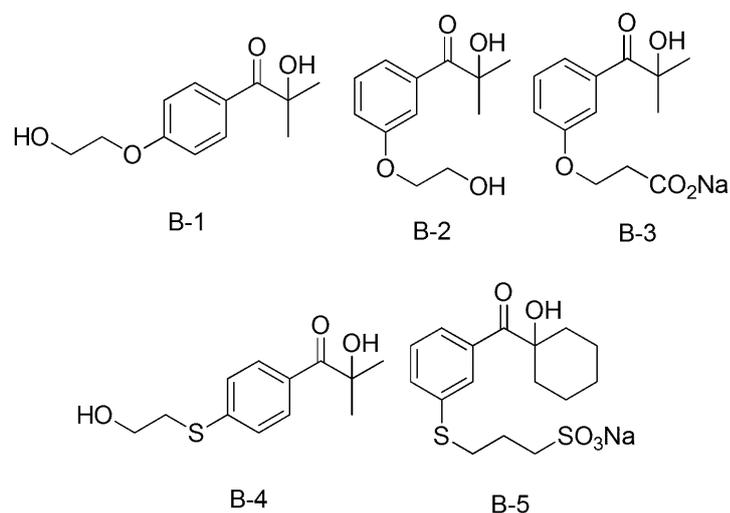
比較化合物として、下記 B-1 ~ B-5 を準備した。

B-1 として、IRGACURE 2959 (商品名、BASF 製) を準備した。

B-2 ~ B-5 は、上記 A-1 の合成と同様の手法で合成した。

【0166】

【化13】



40

50

【 0 1 6 7 】

[評価]

上記の各化合物について、極大吸収波長及び溶解度を測定した。

【 0 1 6 8 】

[極大吸収波長]

得られた各化合物をそれぞれ濃度が 0.02 g/L となるようにアセトニトリルに溶解した。紫外可視分光光度計 UV 2550 (島津製作所製)を用いて、250 ~ 450 nm の範囲に検出された極大吸収波長 (max) を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 9 】

[水への溶解度]

10

得られた各化合物について、20 における水への溶解度 (質量%) を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 0 】

実施例 I I . 着色剤含有インク組成物の調製と感度の評価

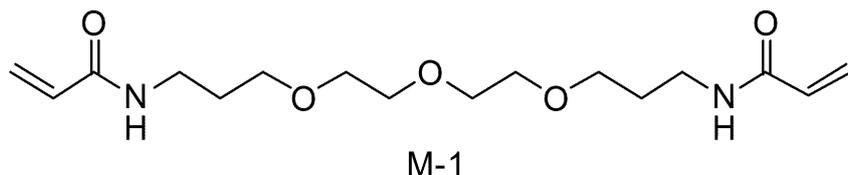
[重合性化合物 M - 1 の合成]

攪拌機を備えた 1 L 容の三口フラスコに 4, 7, 10 - トリオキサ - 1, 13 - トリデカンジアミン 40.0 g (182 mmol) と、炭酸水素ナトリウム 37.8 g (450 mmol) と、水 100 g と、テトラヒドロフラン 200 g とを加えて、氷浴下、アクリル酸クロリド 35.2 g (389 mmol) を 20 分かけて滴下した。滴下後、室温で 5 時間攪拌した後、得られた反応混合物から減圧下でテトラヒドロフランを留去した。次に水層を酢酸エチル 200 ml で 4 回抽出し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過を行い、減圧下溶媒留去することにより目的の重合性化合物 M - 1 の固体を 35.0 g (107 mmol、収率 59%) 得た。

20

【 0 1 7 1 】

【 化 1 4 】



30

【 0 1 7 2 】

[ポリマー分散剤 P - 1 の合成]

攪拌機、冷却管を備えた 1000 ml 容の三口フラスコにメチルエチルケトン 88 g を加えて窒素雰囲気下で 72 に加熱し、ここにメチルエチルケトン 50 g にジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレート 0.85 g、ベンジルメタクリレート 60 g、メタクリル酸 10 g、及びメチルメタクリレート 30 g を溶解した溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間反応した後、メチルエチルケトン 2 g にジメチル 2, 2' - アゾビスイソブチレート 0.42 g を溶解した溶液を加え、78 に昇温して 4 時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに 2 回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥し、ポリマー分散剤 P - 1 を 96 g 得た。

40

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

【 0 1 7 3 】

[樹脂被覆顔料の分散物の調製]

- 樹脂被覆シアン顔料分散物 -

ピグメント・ブルー 15 : 3 (フタロシアニンブルー A 220、大日精化 (株) 製) 10 部と、上記ポリマー分散剤 P - 1 を 5 部と、メチルエチルケトン 42 部と、1 mol/L NaOH 水溶液 5.5 部と、イオン交換水 87.2 部とを混合し、ビーズミルにより

50

0.1 mm ジルコニアビーズを用いて4時間分散した。

得られた分散物を減圧下、55℃でメチルエチルケトンを除去し、さらに一部の水を除去することにより、顔料濃度が10.2質量%の樹脂被覆シアン顔料の分散物(着色粒子)を得た。

【0174】

- 樹脂被覆マゼンタ顔料分散物 -

上記樹脂被覆シアン顔料分散物の調製において、顔料として用いたフタロシアニンブルーA220の代わりに、Chromophthal Jet Magenta DMQ(ピグメント・レッド122、BASF・ジャパン社製)を用いた以外は上記と同様にして樹脂被覆マゼンタ顔料の分散物(着色粒子)を得た。

10

【0175】

- 樹脂被覆イエロー顔料分散物 -

上記樹脂被覆シアン顔料分散物の調製において、顔料として用いたフタロシアニンブルーA220の代わりに、Irgalite Yellow GS(ピグメント・イエロー74、BASF・ジャパン社製)を用いた以外は上記と同様にして樹脂被覆イエロー顔料の分散物(着色粒子)を得た。

【0176】

- 樹脂被覆ブラック顔料分散物 -

上記樹脂被覆シアン顔料分散物の調製において、顔料として用いたフタロシアニンブルーA220の代わりに、顔料分散物CAB-O-JETTM 200(カーボンブラック、CABOT社製)を用いた以外は上記と同様にして樹脂被覆ブラック顔料の分散物(着色粒子)を得た。

20

【0177】

実施例1-1: インクセット1の調製

[インクセット1の調製]

以下のようにして、インク処方1のシアンインク組成物(C1)、マゼンタインク組成物(M1)、イエローインク組成物(Y1)、ブラックインク組成物(K1)、及び、処理剤1をそれぞれ調製し、これらのインク組成物と処理剤1とからなるインクセット1を得た。

【0178】

30

[インク処方1]

(シアンインク組成物C1の調製)

上記の樹脂被覆シアン顔料の分散物を用い、下記インク処方1となるように、樹脂被覆シアン顔料分散物、イオン交換水、光重合開始剤、重合性化合物、及び界面活性剤を混合し、その後、5µmメンブランフィルタ(PVDF膜、孔径5µm、ミリポア社製)でろ過してインク処方1のシアンインク組成物C1を調製した。

- インク処方1 -

・ 樹脂被覆シアン顔料分散物	・・・	6%
・ 化合物A-1(光重合開始剤)	・・・	3%
・ 重合性化合物M-1	・・・	10%
・ オルフィンE1010	・・・	1%

40

(日信化学(株)製; 界面活性剤)

・ イオン交換水 ・・・ 全体で100%となるように添加。

pHメーターWM-50EG(東亜DKK(株)製)を用いて、シアン顔料インクC1のpH(25℃)を測定したところ、pH値は8.5であった。

【0179】

(マゼンタインク組成物(M1)の調製)

上記シアンインク組成物(C1)の調製において、樹脂被覆シアン顔料の分散物の代わりに、樹脂被覆マゼンタ顔料の分散物を用いた以外は上記と同様にして、インク処方1のマゼンタインク組成物(M1)を調製した。pH値は8.5であった。

50

【0180】

(イエローインク組成物(Y1)の調製)

上記シアンインク組成物(C1)の調製において、樹脂被覆シアン顔料の分散物の代わりに、樹脂被覆イエロー顔料の分散物を用いた以外は上記と同様にして、インク処方1のイエローインク組成物(Y1)を調製した。pH値は8.5であった。

【0181】

(ブラックインク組成物(K1)の調製)

上記シアンインク組成物(C1)の調製において、樹脂被覆シアン顔料の分散物の代わりに、樹脂被覆ブラック顔料分散物を用いた以外は上記と同様にして、インク処方1のブラックインク組成物(K1)を調製した。pH値は8.5であった。

10

【0182】

[処理剤1の調製]

以下の材料を混合して、処理剤1を作製した。東亜DKK(株)製のpHメーターWM-50EGにて、処理剤1のpH(25)を測定したところ、1.0であった。

- 処理剤組成 -

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

20

【0183】

実施例1-2~1-10:インクセット2~10の調製

インクセット1において、化合物A-1の代わりに化合物A-3、A-6、A-7、A-9、A-10、A-14、A-15、A-16又はA-17を同質量用いたこと以外はインクセット1と同様にして、シアンインク組成物C2~C10、マゼンタインク組成物M2~M10、イエローインク組成物Y2~Y10、ブラックインク組成物K2~K10をそれぞれ調製した。ここで、インク組成物C1、M1、Y1、K1からなるインクセットをインクセット1として、これと同様に、インク組成物C2~C10、M2~M10、Y2~Y10、K2~K10からなるインクセットをそれぞれインクセット2~10とした。

【0184】

比較例1-1~1-5:比較用インクセット11~15の調製

インクセット1において、化合物A-1の代わりに化合物B-1~B-5を同質量用いたこと以外はインクセット1と同様にして、それぞれインクセット11~15を得た。

30

【0185】

[インクジェット記録]

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

【0186】

上記で調製したインクセット1~15を用い、4色シングルパス記録によりベタ画像を形成した。

40

ベタ画像は、記録媒体をA5サイズにカットしたサンプルの全面にインク組成物を吐出することにより形成した。

なお、記録する際の諸条件は下記の通りである。

【0187】

(1)処理剤付与工程

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

50

(2)処理剤乾燥・浸透処理工程

次いで、処理剤 1 が塗布された記録媒体について、下記条件にて乾燥処理及び浸透処理を施した。

- ・風速：10 m / s
- ・温度：記録媒体の、上記処理剤が塗布された面（塗布面）側の表面温度が 60 となるように、記録媒体の塗布面の反対側（背面側）から接触型平面ヒーターで加熱した。

（3）インク付与工程

記録媒体の塗布面に、下記条件にてインク組成物をインクジェット方式で吐出し、ライン画像、ベタ画像をそれぞれ形成した。

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

- ・吐出液滴量：2.0 pL
- ・駆動周波数：30 kHz

（4）インク乾燥工程

次いで、インク組成物が付与された記録媒体を下記条件で乾燥した。

- ・乾燥方法：送風乾燥
- ・風速：15 m / s
- ・温度：記録媒体の記録面側の表面温度が 60 となるように、記録媒体の記録面の反対側（背面側）から接触型平面ヒーターで加熱した。

（5）活性エネルギー線照射（固定化）工程

次に、日亜化学（株）製のUV-LED光源（商品名：NCSU275U365、ピーク波長：365 nm、光出力：148 mW / cm²）を用いて、記録画像に1000 mJ / cm²の照射量となる条件で、活性エネルギー線としての紫外線を照射し、画像記録物（画像サンプル）を得た。

【0188】

[評価]

得られた画像サンプルについて、以下のようにして画像の耐擦性試験及び耐ブロッキング試験を行った。また、得られたインク組成物について吐出安定性試験を行った。結果を表1に示す。

【0189】

（耐擦性）

未記録の記録媒体（特菱アート両面N、三菱製紙製）を文鎮（重量470 g、サイズ15 mm × 30 mm × 120 mm）に巻きつけ（未記録の記録媒体と評価用の画像サンプルが接触する面積は150 mm²）、上記で得られたベタ画像サンプルを3往復擦った（荷重260 kg / m²に相当）。擦った後の記録面を目視により観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

- A ... 記録面に画像（色材）のはがれが視認できなかった。
- B ... 記録面に画像（色材）のはがれがわずかに認められた。
- C ... 記録面に画像（色材）のはがれが視認でき、実用上問題になるレベルであった。

【0190】

（耐ブロッキング性）

上記ベタ画像サンプルの2 cm四方のベタ部へ活性エネルギー線を照射した直後に、未記録の記録媒体（特菱アート両面N（三菱製紙製）を重ねて荷重350 kg / m²をかけて、60、30% RHの環境条件下に、24時間放置した。未記録の記録媒体の白地部分へのインクの転写度合いを目視で観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

- A：インクの転写は全くなかった。
- B：インクの転写はほとんど目立たなかった。
- C：インクの転写が多少見られ、実用上の許容限界レベルであった。

10

20

30

40

50

D：インクの転写が顕著であった。

【0191】

(吐出安定性)

上記で得られたブラックインク組成物を - 5 の低温条件下でそれぞれ 14 日間保管し、上澄み部分を捕集した。プリンターヘッドに繋がる貯留タンクに、得られたインク組成物(上澄み部分)を充填し、吐出させた。充填したインク組成物が、吐出開始時にプリンターヘッドの 96 本の全ノズルから吐出していることを確認した後、そのままインク組成物を 45 分間連続で吐出させた。そして、45 分間の連続吐出終了後に、最後まで吐出できたノズル数(45 分連続吐出終了後の吐出ノズル数)を数えた。この吐出ノズル数を用い、下記式によりインク吐出率を算出し、下記の評価基準に従って、インク組成物の吐出安定性の評価を行なった。

10

なお、実用上許容できるものは、A 及び B に分類されるものである。

$$\text{インク吐出率 (\%)} = (\text{45 分間連続吐出終了後の吐出ノズル数}) / (\text{全ノズル数}) \times 100$$

【0192】

- 評価基準 -

A：45 分間連続吐出終了後のインク吐出率が 98% 以上である。

B：45 分間連続吐出終了後のインク吐出率が 95% 以上 98% 未満である。

C：45 分間連続吐出終了後のインク吐出率が 90% 以上 95% 未満である。

D：45 分間連続吐出終了後のインク吐出率が 90% 未満である。

20

【0193】

【表 1】

表 1

	インク セット	光重合 開始剤	λ_{max} [nm]	水への 溶解度 [質量%]	耐擦性	耐ブロッキ ング性	吐出 安定性
実施例 1-1	1	A-1	318	>3	A	A	A
実施例 1-2	2	A-3	317	>3	A	A	B
実施例 1-3	3	A-6	304	2.5	A	A	A
実施例 1-4	4	A-7	310	2	A	A	A
実施例 1-5	5	A-9	307	>3	B	A	A
実施例 1-6	6	A-10	312	>3	A	A	B
実施例 1-7	7	A-14	316	1.5	A	A	A
実施例 1-8	8	A-15	315	2.0	A	A	A
実施例 1-9	9	A-16	301	1.5	B	A	A
実施例 1-10	10	A-17	305	>3	A	B	A
比較例 1-1	11	B-1	273	<1	C	D	B
比較例 1-2	12	B-2	252	<1	C	D	C
比較例 1-3	13	B-3	246	>3	C	D	D
比較例 1-4	14	B-4	278	<1	C	D	C
比較例 1-5	15	B-5	285	>3	C	D	D

30

40

【0194】

本発明の化合物 A-1、A-3、A-6、A-7、A-9、A-10、A-14、A-15、A-16、及び A-17 は、比較化合物 B-1 ~ B-5 と比較して、極大吸収波長が紫外領域の長波長側にあり、また水への溶解性が高かった。

また、本実施例で示した光重合開始剤を用いたインク組成物は、比較化合物を使用したインク組成物と比較して吐出安定性が良好であった。

50

さらに、本実施例で示した光重合開始剤を用いて形成された画像は、比較化合物 B - 1 ~ B - 5 を用いて形成された画像と比較して、耐擦性及び耐ブロッキング性が良好であった。UV - LED 光源を使用しても耐擦性が良好であったことには、本発明の化合物の吸収が全体的に長波長側にシフトしていることが寄与している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 BE12 BE27 CA03 EA04 EA36 EA44 EA46 GA24