

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6169548号
(P6169548)

(45) 発行日 平成29年7月26日(2017.7.26)

(24) 登録日 平成29年7月7日(2017.7.7)

(51) Int.Cl.		F I		
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	C
C08F 271/02	(2006.01)	C08F	271/02	
C09D 11/106	(2014.01)	C09D	11/106	
C09D 11/101	(2014.01)	C09D	11/101	
C09D 11/30	(2014.01)	C09D	11/30	

請求項の数 14 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-197312(P2014-197312)
 (22) 出願日 平成26年9月26日(2014.9.26)
 (65) 公開番号 特開2016-69416(P2016-69416A)
 (43) 公開日 平成28年5月9日(2016.5.9)
 審査請求日 平成27年12月7日(2015.12.7)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 鈴木 昭太
 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
 審査官 大木 みのり

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性組成物、インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物

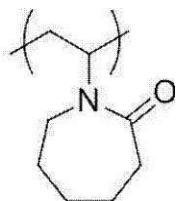
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2)で表される繰返し単位、及び(a)酸素原子を含んでもよい炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の脂環族、又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰返し単位、(b)炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰返し単位、及び(c)(メタ)アクリル酸に由来の繰返し単位からなる群より選択される少なくとも1種の(メタ)アクリル系繰返し単位を含む高分子化合物と、

重合開始剤と、
 重合性化合物と、
 を含有する重合性組成物。

【化1】



一般式(2)

【請求項2】

前記高分子化合物が、

3官能～6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、

前記一般式(2)で表される繰り返し単位及び(a)酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族、又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、(b)炭素数9～10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、及び(c)(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を含み、前記骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖と、

を有する分岐状の高分子化合物である請求項1に記載の重合性組成物。

10

【請求項3】

前記高分子化合物における多官能チオールが、6官能チオールである請求項2に記載の重合性組成物。

【請求項4】

前記高分子化合物における多官能チオールが、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、及びジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)から選択される少なくとも1つである請求項2又は請求項3に記載の重合性組成物。

【請求項5】

前記(メタ)アクリル系繰り返し単位が、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートから選択される少なくとも1つに由来の繰り返し単位を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の重合性組成物。

20

【請求項6】

前記高分子化合物における前記一般式(2)で表される繰り返し単位の総含有率が、前記高分子化合物の全繰り返し単位に対して、40モル%以上である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項7】

前記高分子化合物は、重量平均分子量が1,000～30,000である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の重合性組成物。

30

【請求項8】

前記重合性化合物が、単官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項9】

前記重合性化合物が、N-ビニルカプロラクタム、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ピニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、及び4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレートから選択される少なくとも1つを含む請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の重合性組成物。

40

【請求項10】

前記重合性化合物が、多官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項11】

前記重合開始剤が、-アミノケトン化合物及びアシルホスフィンオキシド化合物から選択される少なくとも1種を含む請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項12】

50

請求項 1 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の重合性組成物を含むインクジェット記録用インク組成物。

【請求項 1 3】

記録媒体上に、請求項 1 2 に記載のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、

吐出されたインクジェット記録用インク組成物に活性エネルギー線を照射してインクジェット記録用インク組成物を硬化する工程と、

を含むインクジェット記録方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載のインクジェット記録方法によって記録された記録物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性組成物、インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

重合開始剤と重合性化合物とを含み、エネルギーの付与により重合開始剤から発生する活性種が重合性化合物の重合を進行させて硬化する重合性組成物は、硬化型のインク組成物、コーティング剤、塗料、平版印刷版の画像記録層等の種々の用途に用いられる。

20

【0003】

重合性組成物の用途の一つとして、例えば、画像データ信号に基づいて紙などの記録媒体に画像を記録する画像記録方法への適用が検討されている。画像記録方法としては、電子写真方式、熱転写方式、インクジェット方式などの種々の記録方式が知られている。特にインクジェット方式は、安価な装置で画像の記録が可能であり、しかも必要とされる領域にインクを吐出して直に画像を記録するため、ランニングコストが安価であり、低騒音であるとの利点がある。

【0004】

例えば、インクジェット方式を利用した記録方法は、普通紙等の紙媒体のみならず、プラスチックフィルム、金属板などの非吸水性の記録媒体への記録が可能である。ところが、非吸水性の記録媒体に付与されたインクは吸収されないため、記録の高速化及び高画質化が難しいばかりか、記録された画像の記録媒体に対する密着不足も生じやすい。

30

【0005】

例えば活性エネルギー線の照射により硬化可能なインクをインクジェット方式で吐出して記録する記録方法の場合、インクを吐出した後に活性エネルギー線を照射してインク滴を硬化させる。これにより、記録速度が向上し、より鮮鋭で密着性を高めた画像を形成することができる。この方法では、紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化可能なインクジェット記録用インクの高感度化を図り、硬化性を高めることで、記録の高速化、高画質化、及び画像の密着不足に対して更なる改善効果が期待される。また、高感度化は、記録画像の強度の向上にも寄与すると考えられる。

40

【0006】

上記に関連する技術として、分岐構造を有する樹状のアミド系高分子化合物、重合開始剤、及びラジカル重合性化合物を含有するインクジェットインク組成物が開示されており、インク画像膜の基材密着性、膜強度、及び吐出安定性に優れるとされている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、別の技術として、チオール基と側鎖にフッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造とを含むポリマー、光重合開始剤、及び重合性化合物を含有するインク組成物が開示されている（例えば、特許文献 2 参照）。このインク組成物は、チオール基と表面配向性のある部分構造とを有するポリマーがインク組成物の表面に偏析し架橋密度を高める作用を有し、結果、硬化感度が良好で耐擦

50

過性、ブロッキング性等に優れるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2013-082916号公報

【特許文献2】特開2010-001437号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記のような従来の技術では、ある程度の膜強度をもつ画像は得られても、インクにより形成される硬化膜の基材に対する密着性が不足する場合がある。また、インクジェット方式でプラスチックフィルム等の非吸水性の記録媒体に画像を記録する場合には、記録時のインクの吐出性にも劣る。

10

重合性組成物をインクジェット方式に適用した、例えば上記の特許文献1に記載のインク組成物では、ポリマー成分として含まれる高分子化合物は、分岐構造を持つ一方でアミド構造を有していることで、インクの粘度が高くなる傾向にあり、吐出性を安定的に保つことが難しい。また、特許文献2に記載のインク組成物では、ポリマーが分子中にフッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、又は長鎖アルキル基を有しているために、ポリマーがインク組成物の表面付近に偏析しやすく、結果、記録媒体との密着性が不足する課題がある。

20

また、記録されたインク画像の膜強度に対する更なる改善も求められている。

【0009】

そのため、膜強度が良好で、かつ基材に対する密着性が改善された硬化膜の形成が実現される技術の確立が期待されている。また、重合性組成物は、インクジェット方式に適用される場合には、インクジェット記録用インクとして吐出性に優れていることが重要である。

【0010】

本発明は、上記に鑑み成されたものであり、基材との密着性に優れ、強度の良好な硬化膜が形成される重合性組成物、良好な吐出安定性を発現し、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像の記録が行えるインクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法、並びに、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像が設けられた記録物を提供することを目的とし、この目的を達成することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

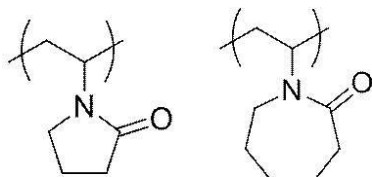
上記の課題を達成するための具体的手段は、以下の通りである。

<1> 下記一般式(1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含む高分子化合物と、重合開始剤と、重合性化合物と、を含有する重合性組成物である。

【0012】

【化1】

40



一般式(1)

一般式(2)

【0013】

<2> 高分子化合物が、3官能～6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも

50

一方を含み、骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖と、を有する分岐状の高分子化合物である< 1 >に記載の重合性組成物である。

< 3 > 高分子化合物における多官能チオールが、6官能チオールである< 2 >に記載の重合性組成物である。

< 4 > 高分子化合物における多官能チオールが、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、及びジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)から選択される少なくとも1つである< 2 >又は< 3 >に記載の重合性組成物である。

< 5 > 高分子化合物のポリマー鎖が、更に、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートから選択される少なくとも1つに由来の繰り返し単位を含む< 2 >~< 4 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

10

< 6 > 複数のポリマー鎖の各々は、更に、酸素原子を含んでもよい炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の脂環族又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、及び(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位からなる群より選択される(メタ)アクリル系繰り返し単位を有する< 2 >~< 5 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

< 7 > 高分子化合物における一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の総含有率が、高分子化合物の全繰り返し単位に対して、40モル%以上である< 1 >~< 6 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

20

【0014】

< 8 > 高分子化合物は、重量平均分子量が1,000~30,000である< 1 >~< 7 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

< 9 > 重合性化合物が、単官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む< 1 >~< 8 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

< 10 > 重合性化合物が、N-ビニルカプロラクタム、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、及び4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレートから選択される少なくとも1つを含む< 1 >~< 9 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

30

< 11 > 重合性化合物が、多官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む< 1 >~< 10 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

< 12 > 重合開始剤が、-アミノケトン化合物及びアシルホスフィンオキサイド化合物から選択される少なくとも1種を含む< 1 >~< 11 >のいずれか1つに記載の重合性組成物である。

< 13 > < 1 >~< 12 >のいずれか1つに記載の重合性組成物を含むインクジェット記録用インク組成物である。

40

【0015】

< 14 > 記録媒体上に、< 13 >に記載のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、吐出されたインクジェット記録用インク組成物に活性エネルギー線を照射してインクジェット記録用インク組成物を硬化する工程と、を含むインクジェット記録方法である。

< 15 > < 14 >に記載のインクジェット記録方法によって記録された記録物である。

【発明の効果】

【0016】

50

本発明によれば、基材との密着性に優れ、強度の良好な硬化膜が形成される重合性組成物が提供される。また、

本発明によれば、良好な吐出安定性を発現し、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像の記録に適したインクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法が提供される。更に、

本発明によれば、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像が設けられた記録物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の重合性組成物、インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物について、詳細に説明する。

【0018】

なお、本明細書中において、数値範囲を表す「～」の表記は、数値範囲の下限値と上限値の値を含む意味である。

また、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の双方を包含して用いられる表記であり、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の双方を包含して用いられる表記である。

【0019】

<重合性組成物>

本発明の重合性組成物は、少なくとも、以下に示す一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含む高分子化合物(A)と、重合開始剤(B)と、重合性化合物(C)と、を含有する。

また、本発明の重合性組成物は、成分(A)～(C)に加え、必要に応じて、色材(D)、及び重合禁止剤などの他の添加剤(E)をさらに含有してもよい。

【0020】

本発明の重合性組成物は、上記の成分(A)～(C)を含有していることにより、膜強度及び基材への密着性に優れた硬化膜を形成するとの効果を奏する。

上記効果を奏する本発明の重合性組成物における作用機構については、必ずしも明確ではないが、以下のように推察される。

本発明は、重合性化合物及び重合開始剤を含有することによる硬化性の付与に加え、さらにポリマー成分として、特定の環状アミド構造を有する高分子化合物を含有していることで、重合性組成物の粘度上昇を抑えながら、膜強度に優れた硬化膜の基材への密着性が高められる。具体的には、以下の通りである。

一般に、アミド部位を有するポリマーは、水素結合に起因する粘度上昇を招来する傾向がある。しかしながら、本発明における高分子化合物は、上記のように粘度上昇を招きやすい鎖状もしくは分岐状等のアミド部位を有するポリマーとは異なり、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムに由来する特定構造の環状アミド部位を含む環状3級アミドであることにより、水素結合に起因する粘度上昇が生じ難くなり、粘度が低く保たれるものと考えられる。このような低粘作用は、高分子化合物が複数のポリマー鎖を有する構造である場合において、より顕著に現れる。加えて、特定構造の環状アミド部位を含む環状3級アミドである高分子化合物は、極性の高い構造を有するため、この化合物を含有することで、重合性組成物に高い極性を与え、結果として、重合障害の要因となり得る溶存酸素の含有量が低減される。これにより、重合性組成物にエネルギー付与する際に発生する活性種は、溶存酸素による重合障害が抑制された状態で機能を発揮し、重合性組成物に含まれる重合性化合物の重合、硬化が効率良く進行する。

よって、本発明においては、重合性化合物及び重合開始剤を含めて硬化性の組成物とする場合に、ポリマー成分として特に、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムに由来する特定構造の環状アミド部位を含む環状3級アミド系の高分子化合物を含有することにより、組成物の粘度が上昇しないように保持しながら、硬化膜を形成した際の膜強度及び基材への密着性を飛躍的に高めている。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

また、本発明における高分子化合物が、多官能チオールに由来する3分岐～6分岐の分岐骨格構造と複数のポリマー鎖とを有する場合には、上記のように特定構造の環状アミドによる低粘作用のみならず、多官能チオールに由来する3分岐～6分岐の分岐骨格構造を有していることも、重合性組成物の低粘度化に大きく作用する。

すなわち、ポリマー成分として複数のポリマー鎖を有する高分子化合物の含有によって、硬化膜の膜強度及び基材への密着性をより一層向上させ得る一方、重合性組成物の粘度上昇を著しく損なうことがない。

【 0 0 2 2 】

本発明における高分子化合物が多官能チオールに由来する3分岐～6分岐の分岐骨格構造と複数のポリマー鎖とを有する場合、重合性組成物の粘度上昇又は基材に対する密着不足をより軽減する点で、ポリマー鎖が、炭素原子(C)、水素原子(H)及び酸素原子(O)以外の原子(例えば、フッ素原子(F)、ケイ素原子(Si)、窒素原子(N)など)を含まないこと(つまり、ポリマー鎖を形成する(メタ)アクリル系繰り返し単位がC, H, Oで形成されていること)が好ましい。

特に、分子内のポリマー鎖がフッ素原子(F)及びケイ素原子(Si)を含まない場合、成膜した場合に高分子化合物が組成物の膜面に配向し難くなり、高分子化合物が組成物中で偏在するのを防ぎ易くなる。また、分子内のポリマー鎖がアミドなどとして窒素原子(N)を含まない場合、組成物の粘度上昇がより効果的に防止される。

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の重合性組成物に含有される各成分について説明する。

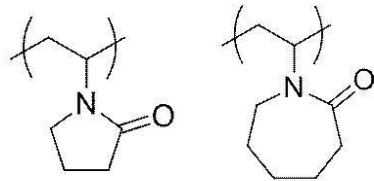
【 0 0 2 4 】

(A) 高分子化合物

本発明の重合性組成物は、以下に示す一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含む高分子化合物(以下、「本発明における特定樹脂」ということがある。)の少なくとも一種を含有する。

【 0 0 2 5 】

【化2】



一般式(1)

一般式(2)

【 0 0 2 6 】

一般式(1)又は(2)で表されるように、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムに由来する繰り返し単位を分子中に有していることで、重合性組成物に高分子成分を含めても組成物の粘度を低く保つことができ、膜強度が良好で基材への密着性に優れた硬化膜が得られる。また、作用機構は明確ではないが、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムに由来する繰り返し単位を有し、分子中に極性の高い構造があることにより、重合性組成物に高い極性が与えられ、結果、重合障害の要因となり得る溶存酸素含量が低減される。そのため、重合性組成物にエネルギー付与する際に発生する活性種の、溶存酸素による重合障害が抑制され、重合性組成物に含まれる重合性化合物の重合硬化が効率良く進行する。

【 0 0 2 7 】

本発明における特定樹脂は、一般式(1)で表される繰り返し単位又は一般式(2)で表される繰り返し単位のいずれか一方を含む単独重合体でもよい。また、本発明における特定樹脂は、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の双方を有する共重合体でもよいし、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般

10

20

30

40

50

式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方と、他の繰り返し単位(例えば、後述する繰り返し単位(a)~(c)からなる群より選択される(メタ)アクリル系繰り返し単位など)と、を有する共重合体でもよい。

本発明においては、効果により優れる点で、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方と、他の繰り返し単位(例えば、後述する繰り返し単位(a)~(c)からなる群より選択される(メタ)アクリル系繰り返し単位など)と、を有する共重合体が好ましい。

【0028】

一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の総含有率は、高分子化合物の全繰り返し単位に対して、40モル%以上であることが好ましく、40モル%~100モル%の範囲であることがより好ましく、50モル%~80モル%の範囲がさらに好ましい。一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の総含有率が40モル%以上であることで、粘度上昇がより効果的に抑えられ、硬化膜を形成した場合の膜強度及び基材への密着性により優れたものとなる。

【0029】

~多官能チオール由来の骨格構造~

本発明における特定樹脂は、多官能チオールに由来して3分岐~6分岐を有する分岐構造を有していることが好ましい。本発明における特定樹脂は、分岐した骨格構造を有していることで、ポリマー鎖が複数結合した高分子量の化合物であっても、重合性組成物の粘度上昇が抑えられる。重合性組成物を、例えばインクジェット記録用インク組成物としてインクジェット法で吐出する場合には、インク組成物の吐出性を安定的に保つことができる。

【0030】

本発明における特定樹脂としては、例えば、3官能~6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含み、骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖(以下、「特定のポリマー鎖」ともいう。)と、を有する分岐状の高分子化合物である場合がより好ましい。

【0031】

本発明における特定樹脂が複数のポリマー鎖を有する分岐状の高分子化合物である場合、複数のポリマー鎖の全てが、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含む態様、あるいは、複数のポリマー鎖の一部が、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含み、他の一部が一般式(1)又は一般式(2)で表される繰り返し単位を含まない態様、のいずれでもよい。

中でも、複数のポリマー鎖の全てが、一般式(1)で表される繰り返し単位及び一般式(2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含む態様が好ましい。

【0032】

多官能チオールが3官能以上であることで、分岐による低粘効果が効果的に発現し、硬化膜とした場合の膜強度及び基材との密着性をより向上させることができる。後述するように、重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物として用いる場合には、吐出安定性をより良好に保持し得る点で有用である。また、多官能チオールが6官能以下であることで、入手し易いだけでなく、インクジェット記録用インク組成物として用いる場合に吐出安定性をより良好に保持し得る点で有利である。

本発明においては、多官能チオールは、分岐による低粘効果が大きい点、及びインクジェット記録用インク組成物として用いる場合に吐出安定性をより良好に保持し得る点で、6官能であるものが好ましい。

【0033】

上記の分岐構造は、スルフィド結合(-S-結合)を介して結合されている特定のポリマー鎖が互いに絡み合っ

10

20

30

40

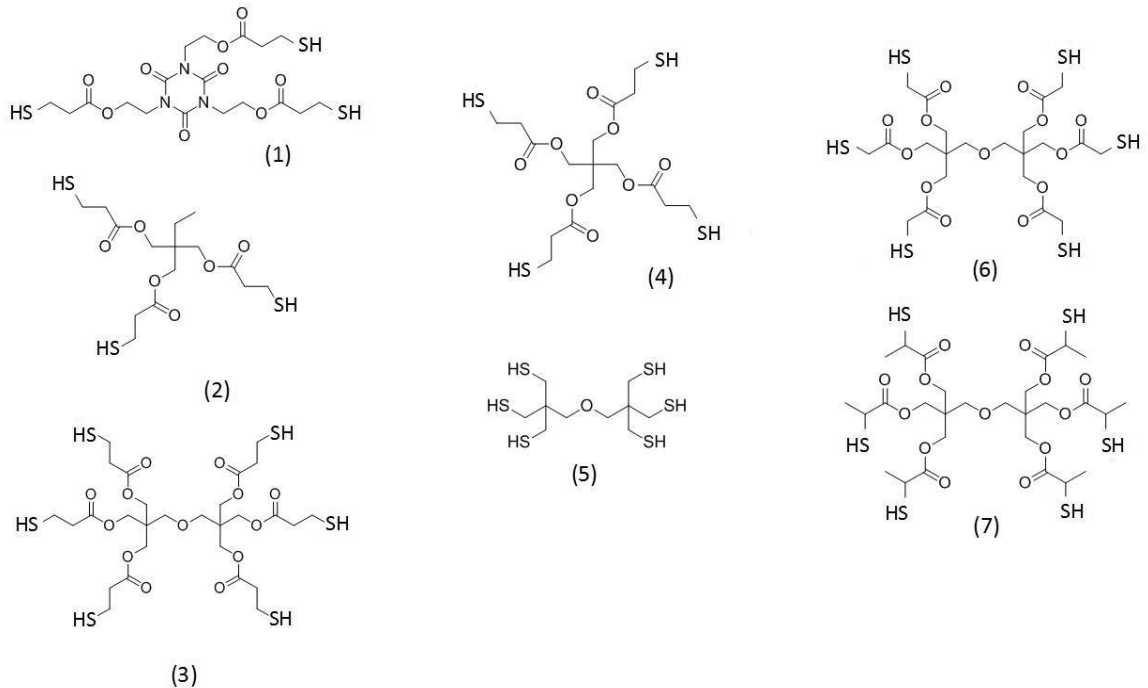
50

は、好ましくは、分岐構造の分岐端の少なくとも2つに特定のポリマー鎖が結合されており、分岐構造の分岐端の全てに特定のポリマー鎖が結合されていることがより好ましい。

【0034】

多官能チオール为例として、以下の化合物を挙げる事ができる。

【化3】



10

20

【0035】

上記の中でも、重合性組成物の粘度上昇の抑制効果が高い点で、上記の化合物(3)〔ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)〕、化合物(6)〔ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)〕、及び化合物(7)〔ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)〕から選択される多官能チオールが好ましい。

30

【0036】

本発明における特定樹脂における各ポリマー鎖は、上記の一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位に加えて、さらに、(a)酸素原子を含んでもよい炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の脂環族、又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位(a)ともいう。)、(b)炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位(b)ともいう。)、及び(c)(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位(c)ともいう)からなる群より選択される(メタ)アクリル系繰り返し単位を含むことが好ましい。

この(メタ)アクリル系繰り返し単位は、少なくとも1種含む構造でもよいし、2種以上含む構造でもよい。

40

【0037】

~繰り返し単位(a)~

(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位(a)は、酸素原子を含んでもよい炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが共重合反応して形成される繰り返し単位であり、直鎖状、分岐状、脂環族、又は芳香族のいずれでもよい。

繰り返し単位(a)を形成する(メタ)アクリレートの炭化水素基は、炭素原子(C)及び水素原子(H)のみで形成されるエステル化合物でもよいし、分子内にさらに酸素原子(O)を含んでもよい。

ここで、炭化水素基が酸素原子を含む場合、酸素原子を含む炭化水素基とは、酸素原子

50

を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基のことをいう。

【0038】

酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族、又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、ベンジル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、フェノキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、エテニルオキシエトキシエチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

上記の中でも、エトキシエトキシエチル基又はフェノキシエチル基が好ましい。

【0039】

また、繰り返し単位(a)を形成する(メタ)アクリレートの炭化水素基の炭素数が8以下であることは、長鎖アルキル基等の炭化水素基を含まないことを示す。炭化水素基の炭素数が8以下であると、硬化膜を形成した場合の膜強度及び基材に対する密着性がより向上する。重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物として用いる場合には、吐出安定性により優れたものとなる。

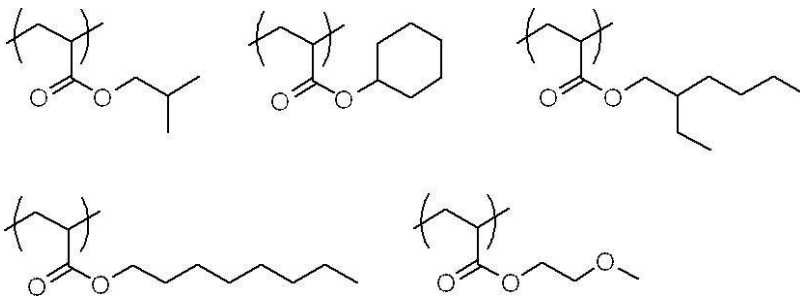
繰り返し単位(a)における炭化水素基の好ましい炭素数は、繰り返し単位(a)以外の(メタ)アクリル系繰り返し単位を形成する別の(メタ)アクリレートの炭化水素基の炭素数にもよるが、上記と同様の観点から、6～8の範囲が好ましい。

【0040】

酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族、又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、下記表1～表6に示すモノマー1又はモノマー2として示す化合物、及び下記の化合物を挙げることができる。なお、以下において、化合物の具体例を繰り返し単位の形態にて示す。

【0041】

【化4】



【0042】

酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族、又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの中でも、硬化膜の密着性及び膜強度により優れたものとなる点で、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレートが好ましい。また、重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物として用いる場合に、吐出安定性もより向上させることができる。

【0043】

～繰り返し単位(b)～

(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位(b)は、炭素数9～10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが共重合反応して形成される繰り返し単位であり、好ましくは炭素原子(C)及び水素原子(H)で形成される。

【0044】

炭素数9～10の脂環族炭化水素基としては、トリメチルシクロヘキシル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基等の単環式炭化水素基；イソボルニル基、アダマンチル基、ジシクロ

10

20

30

40

50

ペンタニル基、ジシクロペンテニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、ビシクロ[4.3.0]ノニル基等の多環式炭化水素基；などが挙げられる。脂環族炭化水素基は、さらに置換基を有してもよく、置換基の例として、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。また、脂環族炭化水素基は、さらに縮合環を形成していてもよい。

【0045】

炭素数9～10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの中でも、硬化膜の膜強度及び基材への密着性により優れたものとなる点で、イソボルニルアクリレート、トリメチルシクロヘキシルアクリレート、t-ブチルシクロヘキシルアクリレートが好ましい。また、重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物とする場合、吐出安定性もより向上する。

10

【0046】

また、繰り返し単位(b)を形成する(メタ)アクリレートの炭化水素基の炭素数が9～10であることで、組成物の粘度がより低く抑えられる。特に、炭化水素基の炭素数が10以下であることで、硬化膜の膜強度及び基材への密着性により優れたものとなる。また、重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物とする場合には、増粘による吐出安定性の低下防止に有利である。

【0047】

炭素数9～10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、下記表1～表6に示すモノマー1又はモノマー2として示す化合物を挙げることができる。

20

【0048】

～繰り返し単位(c)～

(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位(c)は、アクリル酸又はメタクリル酸が共重合反応して形成される繰り返し単位であり、好ましくは、メタクリル酸に由来の繰り返し単位である。

【0049】

また、ポリマー鎖は、組成物の増粘を防ぎ、硬化膜の密着性及び膜強度を成り立たせる観点から、(メタ)アクリル系繰り返し単位として、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートから選択される少なくとも1つに由来の繰り返し単位を有していることが好ましい。

30

【0050】

ポリマー鎖中における、繰り返し単位(a)～(c)より選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル系繰り返し単位の比率は、ポリマー鎖中の全繰り返し単位に対して、70モル%以下の範囲が好ましく、60モル%以下の範囲が好ましく、50モル%以下の範囲が好ましい。また、(メタ)アクリル系繰り返し単位の比率は、ポリマー鎖中の全繰り返し単位に対して、10モル%を超える範囲が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。

上記の繰り返し単位(a)～(c)は、炭素数10を超える長鎖状の炭化水素基を含まない(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸に由来する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位(a)～(c)が全繰り返し単位の70モル%以下の範囲で含むことにより、特に硬化膜の基材への密着性をより向上させることができる。特に重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物として調製する場合には、組成物の粘度を吐出に適した範囲に安定的に保持することができ、結果、記録時の吐出安定性に優れたものとすることができる。

40

【0051】

また、ポリマー鎖中の少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位としては、炭素原子(C)、水素原子(H)及び酸素原子(O)以外の原子(例えば、フッ素原子(F)、ケイ素原子(Si)、窒素原子(N)など)を含まない(メタ)アクリル系繰り返し

50

単位が好ましく、特に、ポリマー鎖がC, H, Oのみで形成された(メタ)アクリル系繰り返し単位で形成されている場合がより好ましい。

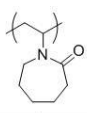
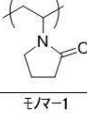
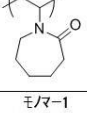
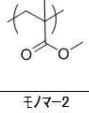
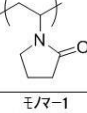
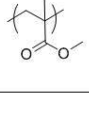
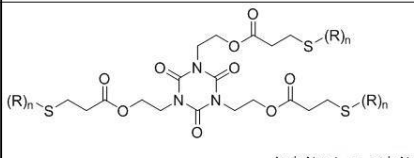
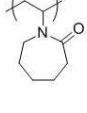
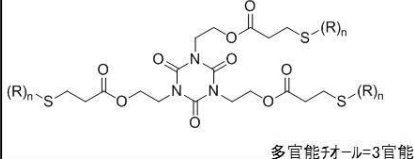
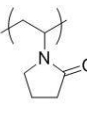
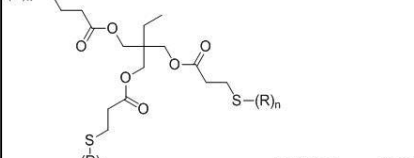
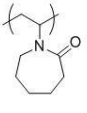
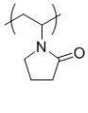
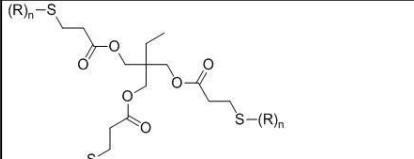
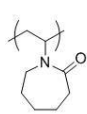
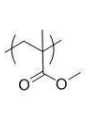
【0052】

以下、高分子化合物の例示化合物(ポリマーP-1~P-32)を示す。但し、本発明における高分子化合物は、これら例示化合物に制限されるものではない。

なお、下記表1~表6では、「ポリマー鎖の繰り返し単位を形成するモノマー」を繰り返し単位の形態にて示している。

【0053】

【表1】

高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R) _n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
	一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位	他の繰り返し単位	
P-1	-	モノマー1 	-
P-2	-	モノマー1 	-
P-3	-	モノマー1 	モノマー2 
P-4	-	モノマー1 	モノマー2 
P-5	 多官能チオール=3官能	モノマー1 	-
P-6	 多官能チオール=3官能	モノマー1 	-
P-7	 多官能チオール=3官能	モノマー1 	モノマー2 
P-8	 多官能チオール=3官能	モノマー1 	モノマー2 

10

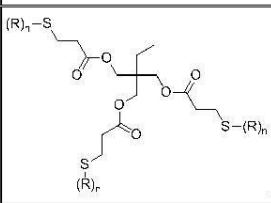
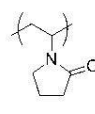
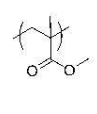
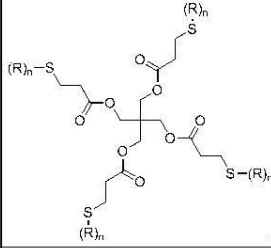
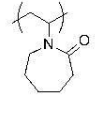
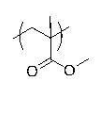
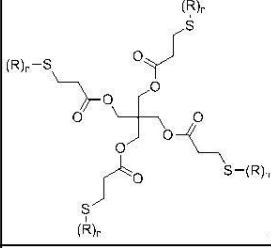
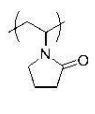
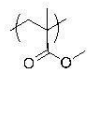
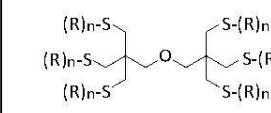
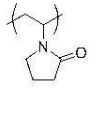
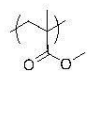
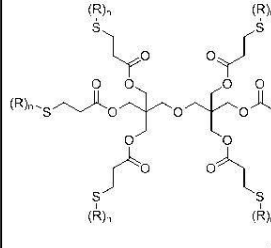
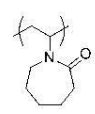
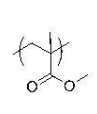
20

30

40

【0054】

【表 2】

	高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R)・]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位		他の繰り返し単位
P-9	 <p>多官能オール=3官能</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-10	 <p>多官能オール=4官能</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-11	 <p>多官能オール=4官能</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-12	 <p>多官能オール=6官能</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-13	 <p>多官能オール=6官能 ジヘンタリス(3-メルカプトプロピオン酸)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 

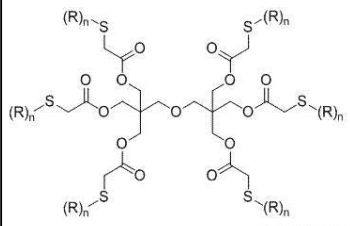
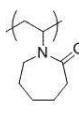
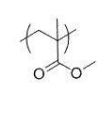
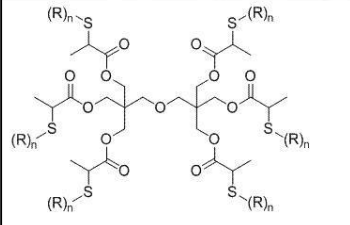
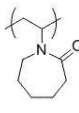
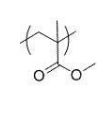
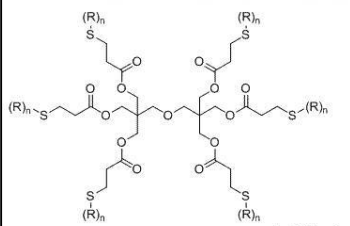
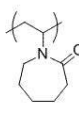
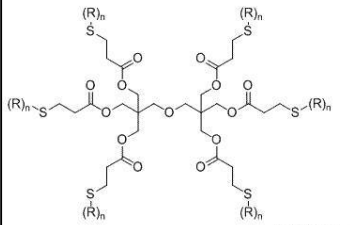
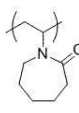
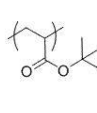
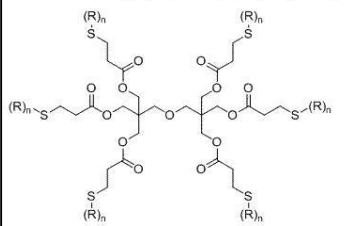
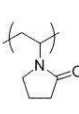
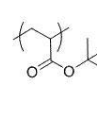
10

20

30

【 0 0 5 5 】

【表 3】

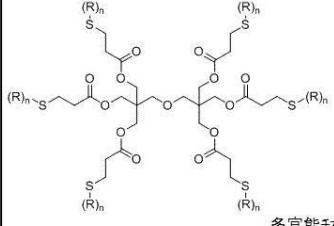
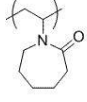
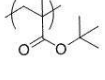
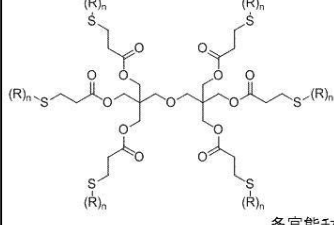
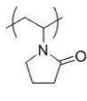
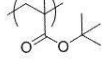
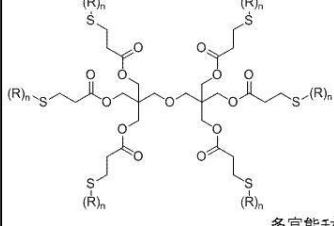
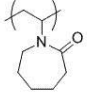
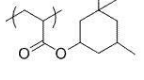
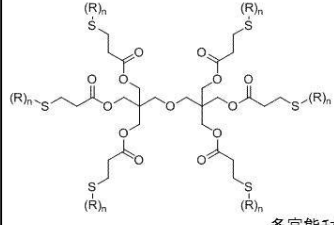
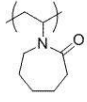
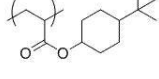
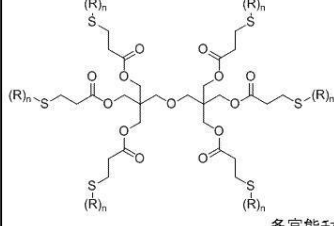
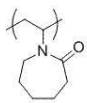
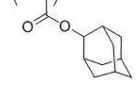
	高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位		他の繰り返し単位
P-14	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-15	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-16	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	-
P-17	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-18	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 

10

20

30

【表4】

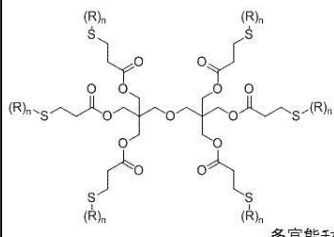
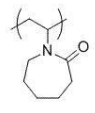
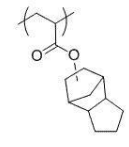
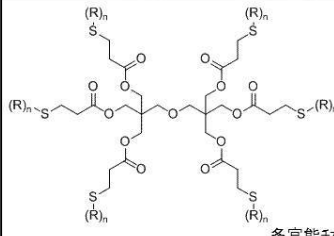
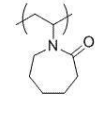
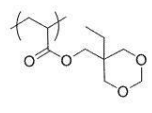
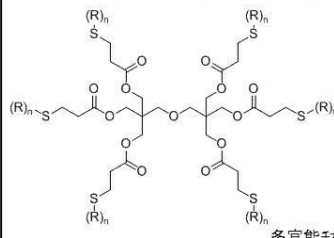
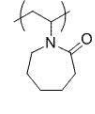
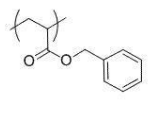
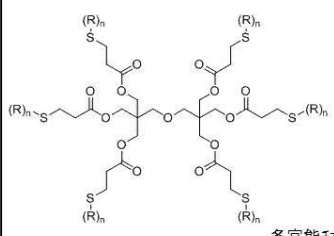
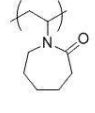
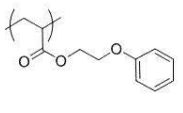
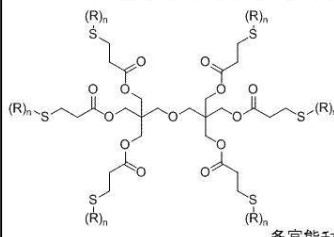
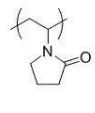
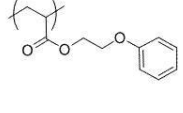
	高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位		他の繰り返し単位
P-19	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-20	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-21	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-22	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-23	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 

10

20

30

【表5】

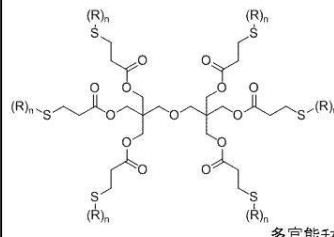

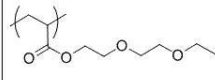
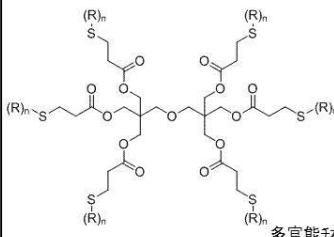

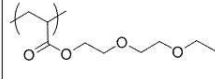
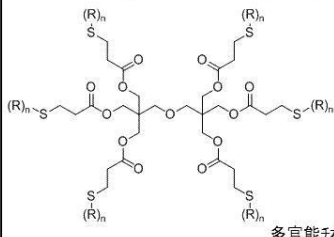

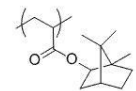
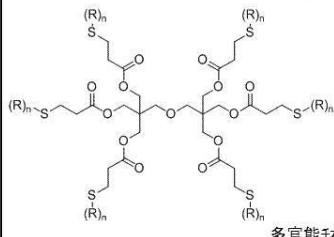

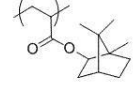
	高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位		他の繰り返し単位
P-24	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-25	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-26	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-27	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-28	 <p>多官能アルコール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 

10

20

30

【表 6】

	高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位		他の繰り返し単位
P-29	 <p>多官能チオール=6官能 ジベンチエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-30	 <p>多官能チオール=6官能 ジベンチエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-31	 <p>多官能チオール=6官能 ジベンチエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 
P-32	 <p>多官能チオール=6官能 ジベンチエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	-	モノマー-2 

10

20

30

【0059】

高分子化合物の重量平均分子量(Mw)としては、1,000~30,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が1,000以上であることで、硬化膜の基材に対する密着性及び画像の膜強度により優れたものとなる。また、重量平均分子量が30,000以下であると、組成物の粘度上昇を防ぐのに有利であり、インクジェット記録用インク組成物を調製する場合には、吐出性を安定的に保つことができる。

40

高分子化合物の重量平均分子量は、上記と同様の理由から、1,000~10,000が好ましく、1,000~5,000がより好ましい。

【0060】

なお、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)により測定される。

GPCは、HLC(登録商標)-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel(登録商標)、Super Multipore HZ-H(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を3本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40とし、RI検出器を用いて行なう。また、検量線は、東ソー(株)製「標準試料TSK standard, polyst

50

yrene」：「F - 40」、「F - 20」、「F - 4」、「F - 1」、「A - 5000」、「A - 2500」、「A - 1000」、「n - プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

【0061】

重合性組成物中における高分子化合物の含有量としては、重合性組成物の総質量に対して、1質量%以上15質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%未満がより好ましい。

高分子化合物の含有量が1質量%以上であると、重合性組成物の粘度上昇を抑えつつ、基材への密着性及び膜強度により優れた硬化膜を得やすい。また、高分子化合物の含有量が15質量%以下であると、重合性組成物の粘度を安定的に保持することができる。重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物として用いる場合には、高分子化合物の含有量が上記範囲内であることにより、吐出性を安定的に保つことができる。

【0062】

(B) 重合開始剤

本発明の重合性組成物は、重合開始剤の少なくとも一種を含有する。重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により活性種である重合開始種を生成する化合物であり、公知の光重合開始剤、及び熱重合開始剤より適宜選択して使用することができる。

【0063】

活性エネルギー線とは、照射により重合性組成物中において活性種を発生させるエネルギーを付与することができるものであれば、特に制限はない。活性エネルギー線としては、例えば、線、線、X線、紫外線、赤外線、可視光線、電子線等が挙げられる。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、活性エネルギー線としては、紫外線又は電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

本発明の重合性組成物は、活性エネルギー線として紫外線を照射して硬化可能であることが好ましい。

【0064】

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、例えば、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルフォスフィンオキサイド化合物、(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)ボレート化合物、(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、(m) - アミノケトン化合物、及び(n)アルキルアミン化合物等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の例としては、特開2006-085049号公報の段落番号[0135]～[0208]に記載されたラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【0065】

重合開始剤としては、硬化感度に優れる点から、(b)アシルフォスフィンオキサイド化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(l)炭素ハロゲン結合を有する化合物、及び(m) - アミノケトン化合物からなる群より選択される重合開始剤が好ましく、 - アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物からなる群より選択される重合開始剤がより好ましい。更には、重合開始剤としては、 - アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物の両方を含有することが、硬化感度の点で特に好ましい。

【0066】

アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えば、特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報等に記載の化合物を挙げることができる。アシルフォスフィンオキサイド化合物は、上市されている市販品を用いてもよく、市販品の例としては、BASF社製のイルガキュア(登録商標)シリーズ、ダロキュア(登録商標)シリーズ、例えばイルガキュア819、イルガキュア1800、イルガキュア1870、ダロキュアTPO等や、ルシリン(Lucirin)(登録商標)TPOが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0067】

ケトオキシムエステル化合物としては、例えば、特表2006-516246号公報、特開2001-233842号公報、特開2004-534797号公報、特開2005-097141号公報、特開2006-342166号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【0068】

炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、トリアジン化合物が挙げられ、例えば、特開平8-269049号公報、特表2005-503545号公報、非特許文献J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, p6167~6175等に記載の化合物を挙げることができる。

10

【0069】

- アミノケトン化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-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等が挙げられる。

- アミノケトン化合物は、上市されている市販品を用いてもよく、市販品の例としては、BASF社製のイルガキュア(登録商標)シリーズ(例えば、イルガキュア907、369、379等)が挙げられる。

【0070】

本発明の重合性組成物を、白色の重合性組成物又は無色(クリア)の重合性組成物として用いる場合、耐変色性に優れた重合開始剤を選択することが好ましい。この場合は、
- アミノケトン化合物としては、例えばイルガキュア(登録商標)907等が好適に挙げられ、アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えばイルガキュア(登録商標)819、ダロキュア(登録商標)TPO等が好適に挙げられる。

20

【0071】

- アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物については、例えば、特開2010-235697号公報の段落番号[0044]~[0077]に記載されている重合開始剤を好適に適用することができる。

【0072】

本発明の重合性組成物は、重合開始剤を1種単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせて含有してもよい。

30

重合性組成物における重合開始剤の含有量は、組成物全質量に対して、0.1質量%~30質量%が好ましく、1.0質量%~20質量%がより好ましく、3.0質量%~15質量%がさらに好ましい。

【0073】

また、本発明の重合性組成物においては、重合開始剤の含有量は、後述する重合性化合物100質量部に対して、0.01質量部~35質量部が好ましく、0.1質量部~30質量部がより好ましい。

【0074】

(C) 重合性化合物

40

本発明の重合性組成物は、重合性化合物の少なくとも一種を含有する。重合性化合物は、分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物の中から適宜選択することができる。重合性化合物は、モノマー(単量体)、オリゴマー、及びこれらの混合物のいずれであってもよく、モノマーを用いることが好ましい。

【0075】

重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、並びにこれらの塩、これらのエステル化合物、及びこれらのアミド化合物、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン、等のラジカル重合性モノマーが挙げられる。

50

【 0 0 7 6 】

具体的には、重合性化合物として、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル；不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド；ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能イソシアネート化合物又はエポキシ化合物と、の付加反応物、及び、求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能のカルボン酸と、の脱水縮合反応物、等が挙げられる。

また、他の重合性化合物として、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能もしくは多官能のアルコール、アミン、又はチオールと、の付加反応物、ハロゲン基又はトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能もしくは多官能のアルコール、アミン、又はチオールと、の置換反応物、等が挙げられる。さらに他の重合性化合物として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を挙げることができる。

上記のほか、重合性化合物については、特表 2 0 0 6 - 5 0 8 3 8 0 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 8 7 3 4 4 号公報、特開 2 0 0 8 - 2 5 6 8 5 0 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 4 2 2 2 2 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 6 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 7 号公報、特開平 9 - 1 7 9 2 9 8 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 9 4 9 3 5 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 4 3 4 9 3 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 7 5 1 2 9 号公報、特開 2 0 0 3 - 6 4 1 3 0 号公報、特開 2 0 0 3 - 2 8 0 1 8 7 号公報、特開平 1 0 - 3 3 3 3 2 1 号公報等の各公報に記載されている重合性化合物も挙げることができる。

【 0 0 7 7 】

本発明の重合性組成物は、重合性化合物として、単官能の重合性化合物の少なくとも 1 種を含むことができる。単官能の重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に 1 つのみ有する化合物のことをいう。

単官能の重合性化合物を含むと、重合による硬化が速く、単官能の重合性化合物が重合性組成物の溶剤としての機能を兼ねるため、重合性組成物の粘度をより低減しつつ、硬化性に優れたものとなる。本発明の重合性組成物は、溶剤を含まないか、あるいは溶剤の含有量が 5 質量%未満である場合であっても、重合性組成物の粘度を低く保つことができる。また、単官能の重合性化合物を含むことで溶剤量を減らせることで、溶剤の揮発による臭気が抑制され、硬化に寄与しない成分も減るため、硬化性の改善にも有利である。

【 0 0 7 8 】

単官能の重合性化合物としては、例えば、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、オリゴエステルアクリレート、エポキシアクリレート、2 - フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート、2 - (2 - ビニロキシエトキシ) エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4 - t - ブチルシクロヘキシルアクリレート等のアクリレート化合物、N - メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド等のアクリルアミド化合物などのアクリル酸誘導体；メチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート等のメタクリレートなどのメタクリル酸誘導体；アリルグリシジルエーテル等のアリル化合物の誘導体；N - ビニルカプロラクタム (NVC) 等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

単官能の重合性化合物としては、硬化性に優れる点で、N - ビニルカプロラクタム、2

10

20

30

40

50

- フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、及び4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレートからなる群より選択されることが好ましい。

【0080】

本発明の重合性組成物は、画像の膜強度をより向上させる点で、多官能の重合性化合物の少なくとも1種を含有することが好ましい。多官能の重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に2つ以上有する化合物のことをいう。

多官能の重合性化合物としては、例えば、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アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート等のアクリレート化合物などのアクリル酸誘導体；トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリレート化合物などのメタクリル酸誘導体；ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物誘導体；エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物；等が挙げられる。

【0081】

中でも、多官能の重合性化合物としては、分子内に2以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する多官能アクリレートが好ましい。

多官能アクリレートとしては、分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を2つ~8つ有する化合物が挙げられ、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を2つ~6つ含む化合物が好ましい。

多官能の重合性化合物の具体例としては、ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、トリプロピレングリコールジ(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、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(プロピレンオキサイド(PO)変性)トリ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(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、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、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のエチレンオキサイド(EO)付加物ジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(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、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジグリシジ

ルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。このほか、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物が挙げられる。

【0082】

また、多官能のビニルエーテルも、多官能の重合性化合物として好適である。多官能のビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。多官能のビニルエーテル化合物の中でも、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。

【0083】

また、上記以外にも、多官能の重合性化合物として、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号、特表2004-514014号等の各公報に記載の光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性化合物が挙げられる。

【0084】

多官能の重合性化合物としては、多官能アクリレートが好ましく、更には、硬化性に優れる点で、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が好ましい。

【0085】

本発明の重合性組成物は、単官能の重合性化合物及び多官能の重合性化合物のいずれを含有してもよいし、両者をも含んでもよい。中でも、粘度を低く抑え、例えばインクジェット記録用インク組成物を調製する等の場合には吐出性が良化し、かつ硬化性に優れる点で、単官能の重合性化合物を含有することが好ましい。更には、本発明の重合性組成物は、同様の理由から、単官能の重合性化合物と多官能の重合性化合物の両方を含有することがより好ましい。

【0086】

本発明の重合性組成物における重合性化合物の含有量としては、重合性組成物の総質量に対して、45質量%~90質量%であることが好ましく、より好ましくは50質量%~80質量%であり、さらに好ましくは60質量%~80質量%である。

本発明の重合性組成物は、単官能の重合性化合物を含むことで、粘度を所望の範囲に調整しやすく、硬化膜の膜強度及び基材に対する密着性にも優れたものとなる。また、重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物として用いる場合には、インクジェット法で吐出して画像を記録するのに好適な粘度に調整しやすい。

【0087】

重合性組成物が多官能の重合性化合物を含有する場合、多官能の重合性化合物の含有量は、重合性化合物の総量に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。また、多官能の重合性化合物の含有量の下限に特に制限はなく、重合性組成物に含有される重合性化合物の全てが単官能の重合性化合物であってもよい。

多官能の重合性化合物を含めることによって画像の膜強度をより向上させるには、多官能の重合性化合物の含有量は、重合性化合物の総量に対して、5質量%以上であることが好ましい。

【0088】

(D)色材

本発明の重合性組成物は、色材の少なくとも一種を含有することができる。色材を含有することで、着色された重合性組成物が得られ、可視画像を形成することができる。

色材には特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の色材(顔料、染料)を適宜選択すればよい。例えば、耐候性に優れた画像を形成する場合には、顔料が適している。染料としては、水溶性染料及び油溶性染料のいずれも適用可能であるが、油溶性染料が好ましい。

なお、本発明の重合性組成物は、必ずしも色材を含む必要はなく、色材を含まない無色透明(クリア)な重合性組成物として用いてもよい。

【0089】

(顔料)

顔料としては、特に限定はなく、有機顔料又は無機顔料のいずれでもよく、顔料を分散媒である不溶性の樹脂等に分散させた分散顔料、又は顔料表面に樹脂をグラフト生成した表面処理顔料等を用いてもよい。また、樹脂粒子を染料で染色した有機樹脂顔料等も用いることができる。

【0090】

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

【0091】

有機顔料及び無機顔料の具体例としては、イエロー色を呈する顔料としては、C. I. ピグメント・イエロー1(ファストイエローG等)、C. I. ピグメント・イエロー74等のモノアゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー12(ジスアゾイエローAAA等)、C. I. ピグメント・イエロー17等のジスアゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー180等の非ベンジジン系のアゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー100(タートラジンイエローレーキ等)等のアゾレーキ顔料、C. I. ピグメント・イエロー95(縮合アゾイエローGR等)等の縮合アゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー115(キノリンイエローレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメント・イエロー18(チオフラビンレーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)等のアントラキノン顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)等のイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)等のキノフタロン顔料、イソインドリノンイエロー(Y-139)等のイソインドリン顔料、C. I. ピグメント・イエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)等のニトロソ顔料、C. I. ピグメント・イエロー117(銅アゾメチンイエロー等)等の金属錯塩アゾメチン顔料、等が挙げられる。

【0092】

赤色又はマゼンタ色を呈する顔料としては、C. I. ピグメント・レッド3(トルイジンレッド等)等のモノアゾ顔料、C. I. ピグメント・レッド38(ピラゾロンレッドB等)等のジスアゾ顔料、C. I. ピグメント・レッド53:1(レーキレッドC等)やC. I. ピグメント・レッド57:1(ブリリアントカーミン6B)等のアゾレーキ顔料、C. I. ピグメント・レッド144(縮合アゾレッドBR等)等の縮合アゾ顔料、C. I. ピグメント・レッド174(フロキシシンBレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C. I.

10

20

30

40

50

、ピグメント・レッド 81 (ローダミン 6G'レーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、C . I .ピグメント・レッド 177 (ジアントラキノニルレッド等)等のアントラキノ顔料、C . I .ピグメント・レッド 88 (チオインジゴボルドー等)等のチオインジゴ顔料、C . I .ピグメント・レッド 194 (ペリノンレッド等)等のペリノン顔料、C . I .ピグメント・レッド 149 (ペリレンスカーレット等)等のペリレン顔料、C . I .ピグメント・バイオレット 19 (無置換キナクリドン)、C . I .ピグメント・レッド 122 (キナクリドンマゼンタ等)等のキナクリドン顔料、C . I .ピグメント・レッド 180 (イソインドリノンレッド 2BLT等)等のイソインドリノン顔料、C . I .ピグメント・レッド 83 (マダーレーキ等)等のアリザリンレーキ顔料、等が挙げられる。

【0093】

青色又はシアン色を呈する顔料としては、C . I .ピグメント・ブルー 25 (ジアニジンブルー等)等のジスアゾ顔料、C . I .ピグメント・ブルー 15 : 3、C . I .ピグメント・ブルー 15 (フタロシアニンブルー等)等のフタロシアニン顔料、C . I .ピグメント・ブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C . I .ピグメント・ブルー 1 (ピクロチアピュアブルー BOレーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、C . I .ピグメント・ブルー 60 (インダントロンブルー等)等のアントラキノ顔料、C . I .ピグメント・ブルー 18 (アルカリブルー V - 5 : 1)等のアルカリブルー顔料、等が挙げられる。

【0094】

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

オレンジ色を呈する顔料としては、C . I .ピグメント・オレンジ 66 (イソインドリンオレンジ)等のイソインドリン顔料、C . I .ピグメント・オレンジ 51 (ジクロピラントロンオレンジ)等のアントラキノ顔料が挙げられる。

黒色を呈する顔料としては、カーボンブラック (C . I .ピグメント・ブラック 7等)、チタンブラック、アニリンブラック等が挙げられる。

【0095】

白色を呈する顔料としては、塩基性炭酸鉛 ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 、いわゆるシルバーホワイト)、酸化亜鉛 (ZnO 、いわゆるジンクホワイト)、酸化チタン (TiO_2 、いわゆるチタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム ($SrTiO_3$ 、いわゆるチタンストロンチウムホワイト)等が挙げられる。

酸化チタンは、他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく、化学的及び物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、さらに、酸、アルカリ、環境等に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンが好ましい。また、必要に応じて、上記以外の他の白色顔料を用いてもよい。

【0096】

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

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

また、分散助剤を用いてもよく、分散助剤としては、各種顔料に応じたシナジストを用いることも可能である。

10

20

30

40

50

分散剤及び分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部の範囲で添加されることが好ましい。

【0097】

顔料の体積平均粒径は、 $0.02\mu\text{m}$ ～ $0.6\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ がより好ましく、さらに好ましくは $0.02\mu\text{m}$ ～ $0.07\mu\text{m}$ である。顔料の体積平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置(LA-920、(株)堀場製作所製)を用いて、トリプロピレングリコールメチルエーテルを測定溶媒として測定される値である。

顔料の体積平均粒径は、顔料、分散剤、及び分散媒の選定、分散条件、ろ過条件を調整することにより、上記範囲に調節することができる。粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、重合性組成物の保存安定性、透明性及び硬化感を維持できる。

10

【0098】

(染料)

染料としては、油溶性染料が好ましい。油溶性染料とは、25℃での水への溶解度(水100gに溶解する色素の質量)が1g以下である染料を指し、溶解度は好ましくは0.5g以下であり、さらに好ましくは0.1g以下である。つまり、染料としては、水に不溶性の油溶性染料が好ましく用いられる。

【0099】

色材を用いる場合、色材の重合性組成物における含有量は、重合性組成物の全量に対して、0.05質量%～20質量%が好ましく、0.2質量%～10質量%がより好ましい。色材として油溶性染料を用いた場合には、重合性組成物の全量(溶媒を含む)に対して、0.2質量%～6質量%が特に好ましい。

20

色材の含有量が上記範囲であることで、画像の色濃度が良好になり、重合性組成物の硬化性を良好に維持することができる。

【0100】

(E)他の添加剤

本発明の重合性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、上記した成分のほか、増感剤、共増感剤、酸化防止剤、重合禁止剤、溶剤、水、界面活性剤、紫外線吸収剤、褪色防止剤、導電性塩、及び他の添加剤が含有されていてもよい。

【0101】

- 増感剤 -

本発明の重合性組成物には、増感剤を添加してもよい。増感剤としては、重合開始剤に対して電子移動機構又はエネルギー移動機構により増感作用を発現するものであれば、いずれの化合物でもよく、公知の増感剤を適宜選択することができる。

好ましい増感剤としては、例えば、350nm～450nmの波長域に吸収波長を有する下記化合物等が挙げられる。

増感剤の具体的な例には、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン等の多核芳香族化合物；イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物；フルオレセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル等のキサンテン化合物；チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン等のシアニン化合物；メロシアニン、カルボメロシアニン等のメロシアニン化合物；チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等のチアジン化合物；アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン等のアクリジン化合物；アントラキノン化合物；スクアリウム化合物；7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等のクマリン化合物；等が挙げられ、硬化性に優れる点で、多核芳香族化合物及びチオキサントン化合物が好ましい。

40

さらに、特開2008-95086号公報に記載の増感色素も使用可能である。

【0102】

- 共増感剤 -

本発明の重合性組成物は、共増感剤を含有することもできる。共増感剤は、増感剤の活性エネルギー線に対する感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合性化合物の重合

50

阻害を抑制する等の作用を有する。

【0103】

共増感剤の例としては、アミン類、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Science」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

【0104】

共増感剤の別の例としては、チオール化合物及びスルフィド化合物が挙げられ、具体的な例として、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報に記載のチオール化合物、及び特開昭56-75643号公報に記載のジスルフィド化合物等が挙げられる。具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、2-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【0105】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号公報に記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号公報に記載の水素供与体、特開平6-308727号公報に記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、特開平6-250387号公報に記載のリン化合物(ジエチルホスファイト等)、特開平8-54735号に記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

【0106】

-酸化防止剤-

本発明の重合性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を含むことで、重合性組成物の安定性が向上する。

酸化防止剤としては、欧州公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、重合性組成物の全量に対して、0.1質量%~8質量%程度である。

【0107】

-重合禁止剤-

本発明の重合性組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含むことで、重合性組成物の熱重合に対する保存安定性がより向上する。

重合性組成物を例えばインクジェット記録用インク組成物として用いる場合、インクジェット記録装置によりインク組成物を40~80の温度域に加熱して低粘度化した後に吐出することが好ましいとされている。そのため、通常は上記温度範囲に温調されて吐出されることが多いが、加熱された場合の所望されない熱重合によるヘッド詰まりを防ぐため、重合性組成物には重合禁止剤を添加することが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン(TEMPO-L)、アルミニウム-クペロン錯体(クペロンA1)等が挙げられる。重合禁止剤としては、市販品を用いることも

10

20

30

40

50

でき、例えば、Genorad 16 (商品名; Rahn社製)等が挙げられる。

重合性組成物に重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量としては、重合性組成物の全量に対して、200ppm~20,000ppmが好ましい。

【0108】

- 有機溶剤 -

本発明の重合性組成物は、有機溶剤を含有してもよい。有機溶剤を含むことで、硬化膜の基材に対する密着性をより向上させることができる。

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

有機溶剤を用いる場合、基材の耐溶剤性、吐出又は硬化時の臭気等が発生しない範囲で加えることが有効である。したがって、有機溶剤の含有量としては、重合性組成物の全量に対して、5質量%以下が好ましく、0.01質量%~5質量%がより好ましく、さらに好ましくは0.01質量%~3質量%の範囲である。

【0109】

- 水 -

本発明の重合性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で水を含んでもよい。

本発明の重合性組成物は、実質的に水を含有しない非水系組成物として調製されることが好ましい。具体的には、重合性組成物中における水の含有量は、重合性組成物の全量に対して、3質量%以下が好ましく、より好ましくは2質量%以下であり、最も好ましくは1質量%以下である。

【0110】

- 界面活性剤 -

本発明の重合性組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載の界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤の例としては、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩等のアニオン性界面活性剤;ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、アセチレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン性界面活性剤;アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤;が挙げられる。

なお、界面活性剤に代えて重合性基を有さない有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素含有界面活性剤、オイル状フッ素含有化合物(例、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれ、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭62-135826号の各公報に記載された化合物が挙げられる。

【0111】

- 紫外線吸収剤 -

本発明の重合性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤を含むことで、得られる画像の耐候性向上及び褪色防止の効果が期待できる。

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-8810

10

20

30

40

50

6号公報等に記載された桂皮酸化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン、ベンズオキサゾール化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

界面活性剤の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、一般的には、重合性組成物の全量に対して、0.5質量%~15質量%程度が好ましい。

【0112】

- 褪色防止剤 -

本発明の重合性組成物には、各種の有機化合物及び金属錯体化合物から選ばれる褪色防止剤を用いることができる。有機化合物である褪色防止剤としては、ヒドロキノン化合物、アルコキシフェノール化合物、ジアルコキシフェノール化合物、フェノール化合物、アニリン化合物、アミン化合物、インダン化合物、クロマン化合物、アルコシアニリン化合物、ヘテロ環化合物等が挙げられる。金属錯体化合物である褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo.17643の第V I IのI~J項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

褪色防止剤の含有量は、目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、重合性組成物の全量に対して、0.1質量%~8質量%程度である。

【0113】

- 導電性塩 -

本発明の重合性組成物には、チオシアン酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアン酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩等の導電性塩を添加することができる。導電性塩の添加により、吐出物性の制御が行なえる。

【0114】

- 他の添加剤 -

本発明の重合性組成物は、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、重合を阻害しないタッキファイヤー等の公知の添加剤を含有することができる。タッキファイヤー等の公知の添加剤を用いることで、ポリオレフィン及びポリエステル(ポリエチレンテレフタレート(PET)等の基材(記録媒体)への密着性を改善することができる。

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

【0115】

本発明の重合性組成物は、エネルギーの付与により、高感度で硬化し、形成された硬化膜は良好な膜強度を有し、基材との密着性に優れるため、コーティング剤、接着剤、塗料、インク組成物等の各種用途に好適に適用される。中でも、本発明の重合性組成物は、後述するインクジェット記録用インク組成物に適用されることが好ましい。

【0116】

- 基材 -

本発明の重合性組成物を付与しうる基材には特に制限はなく、重合性組成物の使用態様に応じて種々の基材を適宜選択すればよい。

基材としては、例えば、紙類、木材、非吸収性樹脂材料、樹脂材料をフィルム状に成形した樹脂フィルム等の有機基材、セラミック、金属、ガラスなどの無機基材のいずれも用

10

20

30

40

50

いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリスチレン（OPS）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、二軸延伸ポリアミド（ONY）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリカーボネート（PC）フィルム、アクリル樹脂フィルム等が挙げられる。

基材は、例えば、紙、金属シートに樹脂層を有する基材、樹脂フィルム表面に金属層を設けた基材など、重層構造を有するものであってもよい。

なお、本発明の重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物に適用する場合の基材、すなわち記録媒体の詳細については、後述する。

10

【0117】

エネルギーの付与において好適に用いられる、紫外線を発生させる光源としては、300nm～400nmに発光波長を有するものが好ましく、公知の紫外線ランプである低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ショートアーク放電ランプ、紫外線発光ダイオード、半導体レーザー、蛍光灯等を使用することができ、開始剤に適した光量や波長により、高圧放電ランプに属する高圧水銀ランプやメタルハライドランプ、ショートアーク放電ランプに属するキセノンランプが好ましく用いられる。また、省エネルギーの観点から紫外線発光ダイオードも好ましく用いられる。

【0118】

<インクジェット記録用インク組成物>

20

本発明のインクジェット記録用インク組成物（以下、単に「インク組成物」ともいう。）は、少なくとも既述の成分（A）～（C）を含有し、さらに色材（D）を含有することが好ましく、必要に応じて、他の添加剤（E）を含有してもよい。

本発明のインク組成物が色材の少なくとも一種を含有する場合、着色されたインク組成物が得られ、可視画像を形成することができる。色材の詳細は、既述の通りである。本発明のインク組成物は、必ずしも色材を含む必要はなく、色材を含まない無色透明（クリア）なインク組成物として用いてもよい。

【0119】

本発明のインク組成物は、上記の成分（A）～（C）を含有することにより、優れた吐出安定性を発現し、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像を形成するとの効果を奏する。本発明のインク組成物がこのような効果を奏する作用機構については、必ずしも明確ではないが、既述した通り、以下のように推察される。

30

本発明は、重合性化合物及び重合開始剤を含有することによる硬化性の付与に加え、さらにポリマー成分として、特定構造の環状アミド部位を有する高分子化合物を含有していることで、インク組成物の粘度を低く維持しながら、膜強度に優れた画像の記録媒体への密着性が高められる。さらに具体的に以下に説明する。

本発明における高分子化合物は、粘度上昇を招きやすい鎖状もしくは分岐状等のアミド部位を有するポリマーとは異なり、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムに由来する特定構造の環状アミド部位を含む環状3級アミドであることにより、水素結合に起因する粘度上昇が生じ難くなり、粘度が低く保たれるものと考えられる。このような低粘作用は、高分子化合物が複数のポリマー鎖を有する構造である場合において、より顕著に現れる。

40

本発明においては、重合性化合物及び重合開始剤を含めて硬化性のインク組成物を調製する場合に、ポリマー成分として特に、N-ビニルピロリドン又はN-ビニルカプロラクタムに由来する特定構造の環状アミド部位を含む環状3級アミド系の高分子化合物を含有することにより、インクの粘度を低く抑えることができる。

これにより、本発明のインク組成物は、記録時の吐出安定性に優れており、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像を得ることができる。

【0120】

～インク組成物の物性～

50

本発明のインク組成物の25 での粘度としては、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であることが好ましく、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であることがより好ましい。インク組成物の粘度は、インク組成物の組成及び含有比を調整することにより調節することができる。

粘度が上記範囲であることで、インクジェット記録装置による吐出が良好に行える。

インク組成物の粘度は、RE-85L（東機産業社製）を用いて、25 の条件にて測定される値である。

【0121】

本発明のインク組成物の表面張力は、 $20\text{ mN/m} \sim 30\text{ mN/m}$ が好ましく、より好ましくは $23\text{ mN/m} \sim 28\text{ mN/m}$ である。ポリオレフィン基材、ポリエステル基材（例えばポリエチレンテレフタレート（PET）シート）、コート紙、非コート紙等の様々な記録媒体に記録する場合、表面張力が 20 mN/m 以上であると、着滴したインク組成物の滲み及び媒体への浸透のし易さの点で有利であり、また表面張力が 30 mN/m 以下であると、濡れ性の点で有利である。

表面張力は、表面張力計DY-700（協和界面化学（株）製）を用いて、温度30で測定される値である。

【0122】

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、上記した成分（A）～（C）、色材（D）、及び他の添加剤を混合することにより調製することができる。

【0123】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に、既述の本発明のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程（以下、インク吐出工程ともいう。）と、吐出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射してインク組成物を硬化する工程（以下、硬化工程ともいう。）と、を有している。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインク組成物を用いるので、吐出性を安定的に保ちつつ、膜強度及び記録媒体との密着性に優れた画像を得ることができる。

【0124】

- インク吐出工程 -

インク吐出工程では、記録媒体上に、既述の本発明のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する。

本工程では、インク組成物を25 ～80 に加熱し、インク組成物の粘度を $3\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （好ましくは $3 \sim 13\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ）に調整した後、インク組成物を吐出することが好ましい。粘度を調整することにより、吐出安定性を向上させることができる。

【0125】

また、インク組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び吐出速度の変化に大きな影響を与える。したがって、吐出時のインク組成物の温度は、できるだけ一定に保たれていることが好ましい。このような観点から、インク組成物の温度制御幅は、設定温度 ± 5 であることが好ましく、設定温度 ± 2 であることがより好ましく、さらに好ましくは設定温度 ± 1 である

【0126】

インク組成物は、インクジェットヘッドから吐出されることで画像の形成に用いられる。インク組成物を吐出するインクジェットヘッドの種類は、特に制限されるものではないが、ノズル孔が二次元に配列され、インク吐出側の表面が親インク処理されているノズルプレートを有するインクジェットヘッドが好ましい。

インクジェット記録装置及び搭載されるインクジェットヘッドの詳細については、後述する。

【0127】

- 硬化工程 -

インク吐出工程後には、インク吐出工程で吐出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射してインク組成物を硬化する。これにより、硬化され、膜強度及び記録媒体との密着性に優れた画像が得られる。

【0128】

活性エネルギー線の照射により、記録媒体に付与されたインク組成物に硬化反応に必要なエネルギーの付与が行われる。活性エネルギー線としては、例えば、線、線、X線、紫外線、赤外線、可視光線、電子線等が挙げられる。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、活性エネルギー線としては、紫外線又は電子線が好ましく、ピーク波長が340nm～400nmの範囲の紫外線がより好ましい。

【0129】

紫外線を照射する光源としては、小型、高寿命、高効率、低コストである点で、水銀ランプ、ガスレーザー、固体レーザー、GaN系半導体紫外発光デバイス、発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)等が好適に挙げられる。

特に、紫外線を照射する光源としては、紫外LED(UV-LED)及び紫外LD(UV-LD)が好適に挙げられ、例えば、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する、日亜化学工業(株)製のUV-LEDが挙げられる。より短い波長の露光を行う場合には、米国特許第6,084,250号明細書に記載された300nmと370nmとの間に中心付けされた活性エネルギー線を放出し得るLED等を適用することができる。

中でも、活性エネルギー線の照射が可能な光源として、UV-LEDが好ましく、特に好ましくは340nm～400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

【0130】

本発明のインク組成物は、低出力の活性エネルギー線であっても高感度に硬化し、膜強度に優れた画像が得られる。照射される活性エネルギー線の照度としては、 $10\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 4,000\text{mW}/\text{cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $20\text{mW}/\text{cm}^2 \sim 2,500\text{mW}/\text{cm}^2$ である。

【0131】

照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示された方法でもよい。具体的には、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間をおいて行われることになる。さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。また、国際公開第99/54415号には、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、着弾したインク組成物に紫外線を照射する方法が開示されている。

【0132】

本発明のインク組成物を用いてインクジェット記録装置により画像を記録する場合、活性エネルギー線を、好ましくは0.01秒～120秒、より好ましくは0.1秒～90秒照射する。

活性エネルギー線の照射条件及び基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。

【0133】

本発明のインクジェット記録方法では、インク組成物を一定温度に加温するとともに、着弾から照射までの時間を0.01秒～0.5秒とすることが好ましく、0.01秒～0.3秒とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.01秒～0.15秒である。この時間の経過後、放射線を照射する。このように、着弾から照射までの時間を極短い時間に制御することにより、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光されるため、未反応の重合性化合物の残留が抑えられ、結果、画像の膜強度が向上し、露光時の臭気も低減する。

なお、多色のカラー画像を得るには、明度の低い色から順に異色のインク組成物を重ねて画像を形成していくことが好ましい。明度の低いインク組成物から順に重ねることによ

10

20

30

40

50

り、下部のインク組成物まで活性エネルギー線が到達し易くなり、良好な硬化感度、残存する重合性化合物の低減、基材との密着性の向上が期待できる。また、照射は、所望とする全色のインク組成物を吐出した後一括して行ってもよいし、単色のインク組成物が記録媒体に着弾する毎に照射を行ってもよい。単色のインク組成物が着弾する毎に照射することが硬化促進の点で好ましい。

【0134】

<インクジェット記録装置>

本発明のインクジェット記録方法に用いることができるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、公知のインクジェット記録装置を任意に選択すればよい。インクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサ、活性エネルギー線源を有する装置が挙げられる。

10

インク供給系としては、例えば、本発明のインク組成物を含む貯留タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、 piezo 型のインクジェットヘッドからなるインク供給系が挙げられる。

piezo 型のインクジェットヘッドは、好ましくは 1 pl ~ 100 pl、より好ましくは 8 pl ~ 30 pl のマルチサイズドットを吐出できることが好ましい。解像度としては、好ましくは 320 dpi x 320 dpi ~ 4,000 dpi x 4,000 dpi であり、より好ましくは 400 dpi x 400 dpi ~ 1,600 dpi x 1,600 dpi であり、さらに好ましくは 720 dpi x 720 dpi であり、この範囲の解像度で吐出できるインクジェットヘッドが好ましい。

20

なお、「dpi」は、1インチ(2.54cm)当たりのドット数(dot per inch)を表す。

【0135】

インクジェット記録装置には、インク組成物の温度を安定化する安定化手段を備えていることが好ましい。インク組成物の温度を一定の温度範囲にする部位は、インクタンク(中間タンクがある場合は中間タンク)から吐出ノズルの射出面までの配管系及び部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までの断熱及び加温が行える温度の安定化手段を備えることが好ましい。

【0136】

温度の制御方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサを各配管部に複数設け、温度センサの検出値に基づいてインク組成物の流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。また、加熱するヘッドユニットは、外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に必要なプリンタの起動時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行い、かつ加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

30

【0137】

インクジェットヘッドは、インク吐出側の面が親インク処理された、ノズル孔が二次元に配列されたノズルプレートに有するインクジェットヘッドであることが好ましい。インク吐出側の面が親インク処理されたノズルプレートに有するインクジェットヘッドとしては、例えば、FUJIFILM Dimatix(登録商標)社製のpiezo駆動方式のオンデマンド・インクジェットヘッドが挙げられる。具体例として、S-class、Q-class Sapphire(商品名)が挙げられる。

40

【0138】

なお、ノズルプレートにおいて、インク吐出側の面の少なくとも一部が親インク処理されたノズルプレートが好ましく、インク吐出側の面の全面が親インク処理されたノズルプレートがより好ましい。

【0139】

ノズルプレート表面を親インク処理する方法としては、ノズルプレートの表面の少なくとも一部に非撥インク性の層を1層以上形成する方法が挙げられる。

具体的には、ノズルプレートにおけるインク吐出側の面の少なくとも一部に、金、ステ

50

ンレス、鉄、チタン、タンタル、プラチナ、ロジウム、ニッケル、クロム、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は金属化合物により形成された層を備える態様が好ましく、形成される金属又は金属化合物層としては、金、ステンレス、鉄、チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種により形成された層であることがより好ましく、金、ステンレス及び酸化ケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種により形成された層であることがさらに好ましく、酸化ケイ素により形成された層であることが最も好ましい。

【0140】

ノズルプレート表面を親インク処理する方法のうち、金属又は金属化合物の層を形成する方法としては、公知の方法を用いることができ、特に限定はない。例えば、シリコン製のノズルプレートの表面を熱酸化して酸化ケイ素膜を形成する方法、シリコン、又はシリコン以外の酸化膜を酸化的に形成する方法、スパッタリングにより金属又は金属化合物層を形成する方法等が挙げられる。ノズルプレート表面の親インク処理方法の詳細については、米国特許出願公開第2010/0141709号明細書を参照することができる。

【0141】

- 記録媒体 -

記録媒体（基材ともいう）には、特に制限はなく、例えば、コート紙及びコート層を有しない通常の紙等の紙材、非吸収性樹脂材料又は樹脂材料をフィルム状もしくはシート状に成形した樹脂フィルム等を用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリスチレン（OPS）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、二軸延伸ポリアミド（ONY）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム等が挙げられる。また、記録媒体に使用可能なプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS）、ポリアセタール、ポリビニルアルコール（PVA）、ゴム、及びこれらの複合材料等が挙げられる。また、記録媒体として、金属フィルム、金属板、ガラス等も挙げられる。

【0142】

<記録物>

本発明の記録物は、既述の本発明のインクジェット記録方法により記録されたものであり、具体的には、記録媒体と、本発明のインクジェット記録用インク組成物で記録された画像部と、を備えている。

本発明の記録物は、既述の本発明のインク組成物により記録された、膜強度及び記録媒体との密着性に優れた画像が設けられているため、取り扱い易く、長期に亘り画像の剥離などが生じにくい耐久性能を有している。

【実施例】

【0143】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下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、「部」は質量基準である。

【0144】

なお、表中の「Mw」は重量平均分子量を表し、重量平均分子量の測定は、既述のように、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）により下記条件にて行った。検量線は、東ソー（株）製「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製した。

<条件>

- ・GPC：HLC（登録商標）-8020GPC（東ソー（株）製）
- ・カラム：TSK gel（登録商標）、Super Multipore HZ-H（東ソー（株）製、4.6mm ID x 15cm）を3本

10

20

30

40

50

- ・ 溶離液：T H F（テトラヒドロフラン）
- ・ 試料濃度：0.45質量%
- ・ 流速：0.35ml/min
- ・ サンプル注入量：10 μ l
- ・ 測定温度：40
- ・ R I 検出器を使用

【0145】

< 高分子化合物の合成 >

以下に示す手順にて、高分子化合物（既述のポリマー P - 1 等）を合成した。なお、ポリマー P - 1 等の表記は、既述の高分子化合物の例示化合物であるポリマー P - 1 等を表す。

10

【0146】

（ポリマー P - 1 の合成）

メチルプロピレングリコール 63.3 g を、冷却管を備えた 300 ml の三口フラスコに秤量し、窒素気流下、75 で加熱攪拌した。これとは別に、メチルプロピレングリコール 42.2 g、N - ビニルカプロラクタム 41.8 g、及び V - 601（ジメチル 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオネート）、和光純薬工業（株）製）3.454 g を混合して調製した混合溶液を、上記のフラスコに 2 時間かけて滴下した。滴下を終了し、75 で 4 時間加熱した後、V - 601 0.691 g を追加し、90 で更に 2 時間攪拌し、反応させた。得られた反応液を放冷し、放冷後の反応液をヘキサン 1500 ml 中へ注ぎ、再沈殿精製後、真空乾燥した。このようにして、ポリマー P - 1 を約 30 g 得た。

20

【0147】

（ポリマー P - 13 の合成）

メチルプロピレングリコール 70.5 g を、冷却管を備えた 300 ml の三口フラスコに秤量し、窒素気流下、75 で加熱攪拌した。これとは別に、メチルプロピレングリコール 46.9 g、N - ビニルカプロラクタム 29.2 g、メチルメタクリレート 9.0 g、V - 601（ジメチル 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオネート）、和光純薬工業（株）製）0.345 g、及びジペンタエリスリトールヘキサキス（3 - メルカプトプロピオネート）11.746 g を混合して調製した混合溶液を、上記のフラスコに 2 時間かけて滴下した。滴下を終了し、75 で 4 時間加熱した後、V - 601 0.691 g を追加し、90 で更に 2 時間攪拌し、反応させた。得られた反応液を放冷し、放冷後の反応液をヘキサン 1500 ml 中へ注ぎ、再沈殿精製後、真空乾燥した。このようにして、ポリマー P - 13 を約 30 g 得た。

30

【0148】

（ポリマー P - 16 の合成）

メチルプロピレングリコール 92.3 g を、冷却管を備えた 300 ml の三口フラスコに秤量し、窒素気流下、75 で加熱攪拌した。これとは別に、メチルプロピレングリコール 61.5 g、N - ビニルカプロラクタム 41.8 g、V - 601（ジメチル 2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオネート）、和光純薬工業（株）製）0.345 g、及びジペンタエリスリトールヘキサキス（3 - メルカプトプロピオネート）11.746 g を混合して調製した混合溶液を、上記のフラスコに 2 時間かけて滴下した。滴下を終了し、75 で 4 時間加熱した後、V - 601 0.691 g を追加し、90 で更に 2 時間攪拌し、反応させた。得られた反応液を放冷し、放冷後の反応液をヘキサン 1500 ml 中へ注ぎ、再沈殿精製後、真空乾燥した。このようにして、ポリマー P - 16 を約 30 g 得た。

40

【0149】

（ポリマー P - 27 の合成）

メチルプロピレングリコール 82.1 g を、冷却管を備えた 300 ml の三口フラスコに秤量し、窒素気流下、75 で加熱攪拌した。これとは別に、メチルプロピレングリコー

50

ル 54.7 g、N - ビニルカプロラクタム 29.2 g、フェノキシエチルアクリレート 17.3 g、V - 601 (ジメチル 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオネート)、和光純薬工業 (株) 製) 0.345 g、及びジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - メルカプトプロピオネート) 11.746 g を混合して調製した混合溶液を、上記のフラスコに 2 時間かけて滴下した。滴下を終了し、75 で 4 時間加熱した後、V - 601 0.691 g を追加し、90 で更に 2 時間攪拌し、反応させた。得られた反応液を放冷し、放冷後の反応液をヘキサン 1500 ml 中へ注ぎ、再沈殿精製後、真空乾燥した。このようにして、ポリマー P - 27 を約 30 g 得た。

【0150】

(ポリマー P - 2 の合成)

ポリマー P - 2 の合成は、多官能チオールを使用せず、上記の表 1 に示すモノマーを用いたこと以外は、ポリマー P - 16 の合成と同様にして行った。

10

【0151】

(ポリマー P - 3 ~ P - 4 の合成)

ポリマー P - 3 ~ P - 4 の合成は、多官能チオールを使用せず、上記の表 1 に示すモノマーを用いたこと以外は、ポリマー P - 13 の合成と同様にして行った。

【0152】

(ポリマー P - 5 ~ P - 6 の合成)

ポリマー P - 5 ~ P - 6 の合成は、多官能チオール及びモノマーの種類を上記の表 1 に示すように変更したこと以外は、ポリマー P - 16 の合成と同様にして行った。

20

【0153】

(ポリマー P - 7 ~ P - 12 の合成)

ポリマー P - 7 ~ P - 12 の合成は、多官能チオール及びモノマーの種類を上記の表 1 ~ 表 2 に示すように変更したこと以外は、ポリマー P - 13 の合成と同様にして行った。

【0154】

(ポリマー P - 14 ~ P - 15 の合成)

ポリマー P - 14 ~ P - 15 の合成は、多官能チオールの種類を上記の表 3 に示すように変更したこと以外は、ポリマー P - 13 の合成と同様にして行った。

【0155】

(ポリマー P - 17 ~ P - 26、P - 28 ~ P - 32 の合成)

ポリマー P - 17 ~ P - 26、P - 28 ~ P - 32 の合成は、モノマーの種類を上記の表 3 ~ 表 6 に示すように変更したこと以外は、ポリマー P - 13 の合成と同様にして行った。

30

【0156】

(ポリマー C - 1 の合成)

ポリマー C - 1 の合成は、多官能チオールを使用せず、下記表 8 に示すモノマーを用いたこと以外は、ポリマー P - 16 の合成と同様にして行った。

【0157】

(ポリマー C - 2 ~ C - 3 の合成)

ポリマー C - 2 ~ C - 3 の合成は、多官能チオール及びモノマーの種類を下記表 8 に示すように変更したこと以外は、ポリマー P - 16 の合成と同様にして行った。

40

【0158】

(ポリマー C - 4 ~ C - 5 の合成)

ポリマー C - 4 ~ C - 5 の合成は、多官能チオール及びモノマーの種類を下記表 8 に示すように変更したこと以外は、ポリマー P - 13 の合成と同様にして行った。

【0159】

< 顔料分散物の調製 >

以下に示す顔料、分散剤、重合性化合物を混合し、ミキサー (シルバーソン社製 L 4 R) を用いて 2, 500 回転 / 分にて 10 分攪拌して混合物を得た。その後、得られた混合物を、ビーズミル分散機 DISPERMAT LS (VMA 社製) に入れ、直径 0.65

50

mmのY T Zボール（（株）ニッカトー製）を用い、2,500回転/分で6時間分散を行い、各色の顔料分散物（Y、M、C、K、及びW）を調製した。

【0160】

イエロー顔料分散物（Y）

- ・顔料：C . I . ピグメント・イエロー 1 2 1 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 8 5 部

【0161】

マゼンタ顔料分散物（M）

- ・顔料：C . I . ピグメント・レッド 5 7 : 1 1 5 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 8 0 部

10

【0162】

シアン顔料分散物（C）

- ・顔料：C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 3 2 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 7 5 部

【0163】

ブラック顔料分散物（K）

- ・顔料：C . I . ピグメント・ブラック 7 2 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 7 5 部

20

【0164】

ホワイト顔料分散物（W）

- ・顔料：MICROLITH WHITE R - A 2 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 7 5 部

【0165】

上記の顔料分散物の調製に使用した成分の詳細は、以下の通りである。

- ・C . I . ピグメント・イエロー 1 2（イエロー顔料、クラリアント社製）
- ・C . I . ピグメント・レッド 5 7 : 1（マゼンタ顔料、クラリアント社製）
- ・C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 3（シアン顔料、クラリアント社製）
- ・C . I . ピグメント・ブラック 7（ブラック顔料、クラリアント社製）
- ・MICROLITH（登録商標）WHITE R - A（ホワイト顔料、BASF社）
- ・ソルスパース 3 2 0 0 0（高分子分散剤、日本ルーブリゾール（株）製）

30

【0166】

（実施例 1 ~ 3）

下記表 7 に記載の成分に、下記の成分（合計：13部）をさらに加えて混合し、ミキサー（シルバーソン社製 L 4 R）を用いて 1,000 回転/分にて 5 分攪拌した。その後、日本ボール（株）製カートリッジフィルター（製品名：プロファイル I I A B 0 1 A 0 1 0 1 4 J）を用いてろ過し、塗布用組成物（重合性組成物）を調製した。

40

【0167】

<組成>

- ・重合禁止剤：Genorad 16（商品名；Rahn AG社製）・・・0.75部
- ・光重合開始剤：Lucirin（登録商標）TPO・・・2.0部
（2,4,6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、BASF社製、重合開始剤（B））
- ・光重合開始剤：Irgacure（登録商標）184・・・2.2部
（1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、BASF社製、重合開始剤（B））

50

- ・光重合開始剤：Irgacure（登録商標）819・・・8.0部
（ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、BASF社製、重合開始剤（B））
 - ・界面活性剤：Byk 307（BYK Chemie社製）・・・0.05部
- なお、上記成分と、下記表7に記載の成分と、の合計を100部とした。下記の表7中に示す「-」は、その成分を含有しないことを表す。下記の表7中に示す「PEA（*）」は、顔料分散物に由来するPEAの量も含む。

【0168】

- 評価1 -

実施例及び比較例で調製した塗布用組成物について、ポリカーボネートシート（帝人化成（株）製；PC）又はアクリルシート（日本アクリエース（株）製；Acryl）の表面に、乾燥塗布量が1.0g/m²になるようにバー塗布し塗布膜を形成した後、200W水銀キセノンランプ（EXECURE 3000（HOYA製）、波長=365nm、露光量800mJ/cm²）を照射して塗布膜を硬化させ、硬化膜とした。

この硬化膜について、後述の「評価2」に記載の方法により基材密着性及び鉛筆硬度の評価を行った。評価結果を表7に併記する。

【0169】

【表7】

	高分子化合物(A)					重合性化合物(C) (質量部)						評価		
	ポリマー種	ポリマー組成比 (mol%)		Mw	添加量 (質量部)	単官能					多官能	基材密着性		鉛筆硬度
		モノマー-1	モノマー-2			IBOA	PEA (*)	CTFA	THFA	EOEOEA	DPHA	PC	Acryl	
実施例1	P-13	70	30	3000	8	15	39	20	-	-	5	1	0	H
実施例2	P-16	100	0	3000	8	15	39	20	-	-	5	1	1	H
実施例3	P-27	70	30	3000	8	15	39	20	-	-	5	0	0	H
比較例1	C-1	100	0	20000	8	15	39	20	-	-	5	2	2	C
比較例2	C-2	100	0	20000	8	15	39	20	-	-	5	2	2	C
比較例3	C-3	100	0	20000	8	15	39	20	-	-	5	4	4	B
比較例4	C-4	60	40	20000	8	15	39	20	-	-	5	2	2	B
比較例5	C-5	90	10	20000	8	15	39	20	-	-	5	4	4	B

【0170】

表7に示すように、実施例では、基材との密着性に優れており、硬度の良好な硬化膜が得られた。これに対して、本発明における特定樹脂を含有しない比較例1～5では、いずれも硬化膜の基材密着性に劣っており、硬化膜の硬度も低く、傷つき易い点が懸念される結果であった。

【0171】

(実施例4～40)

- インク組成物の調製 -

下記表9に示す成分に、下記組成中の成分（合計：13部）をさらに加えて混合し、ミキサー（シルバーソン社製L4R）を用いて1,000回転/分にて5分攪拌し、混合物を得た。その後、得られた混合物を、日本ポール（株）製のカートリッジフィルター（製品名：プロファイルIIAB01A01014J）を用いてろ過することにより、インク組成物を調製した。

【0172】

<組成>

- ・重合禁止剤：Genorad 16（商品名；Rahn AG社製）・・・0.75部

- ・光重合開始剤：Lucirin（登録商標）TPO …… 2.0部
（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、BASF社製、重合開始剤（B））
 - ・光重合開始剤：Irgacure（登録商標）184 …… 2.2部
（1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、BASF社製、重合開始剤（B））
 - ・光重合開始剤：Irgacure（登録商標）819 …… 8.0部
（ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル） - フェニルホスフィンオキサイド、BASF社製、重合開始剤（B））
 - ・界面活性剤：Byk 307（BYK Chemie社製） …… 0.05部
- 10
なお、上記成分と、下記表9～表10に記載の成分と、の合計を100部とした。

【0173】

- 粘度の測定 -

調製したインク組成物の粘度を、RE - 85 L（東機産業社製）を用いて25 の条件下で測定した。測定結果は、下記の表11～表12に併せて示す。

【0174】

（実施例41～42）

実施例4において、重合性化合物の種類を下記表10に示すように変更したこと以外は、実施例4と同様にして、インク組成物を調製した。

【0175】

（実施例43～46）

上記したポリマーP - 27の合成において、2つのモノマー（モノマー1及びモノマー2）の比率を下記表10に示すように変更したこと以外は、ポリマーP - 27の合成と同様にして、ポリマーP - 27とモノマー比率の異なるポリマーP - 27A、P - 27B、P - 27C、及びP - 27Dを合成した。

実施例35において、ポリマーP - 27をポリマーP - 27A、P - 27B、P - 27C、又はP - 27Dにそれぞれ代えたこと以外は、実施例35と同様にして、インク組成物を調製した。

【0176】

（実施例47～49）

上記したポリマーP - 29の合成において、重量平均分子量（Mw）を下記表10に示すように変えたこと以外は、ポリマーP - 29の合成と同様にして、ポリマーP - 29と重量平均分子量の異なるポリマーP - 29A、P - 29B、及びP - 29Cを合成した。

実施例37において、ポリマーP - 29をポリマーP - 29A、P - 29B、又はP - 29Cにそれぞれ代えたこと以外は、実施例37と同様にして、インク組成物を調製した。

【0177】

（実施例50～52）

実施例11において、ポリマーP - 3の添加量を下記表10に示すように変更したこと以外は、実施例11と同様にして、インク組成物を調製した。

【0178】

（実施例53～56）

実施例21において、ポリマーP - 13の添加量を下記表10に示すように変更したこと以外は、実施例21と同様にして、インク組成物を調製した。

【0179】

（実施例57）

実施例4において、重合性化合物である多官能アクリレート（DPHA）を使用せず、単官能の重合性化合物の添加量を下記表10に示すように変更したこと以外は、実施例4と同様にして、インク組成物を調製した。


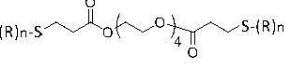

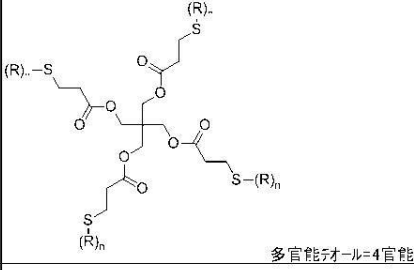
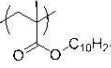
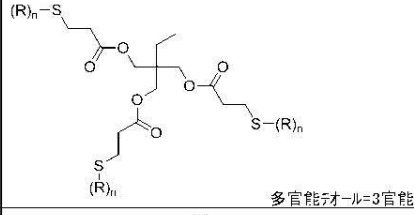
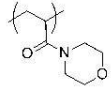

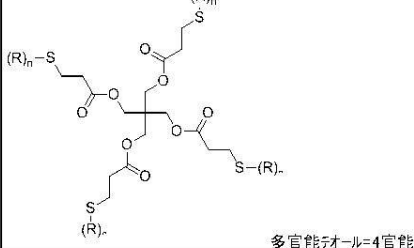

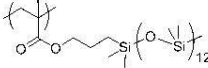
【0180】

(比較例 1 ~ 6)

実施例 4 において、ポリマー P - 16 を下記表 10 に示すように比較用のポリマー C - 1 ~ C - 5 のいずれかに変更したこと以外は、実施例 4 と同様にして、インク組成物を調製した。

【 0 1 8 1 】

【表 8】

	高分子化合物	ポリマー鎖[左記の(R)]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		一般式(1)又は(2)で表される繰り返し単位		他の繰り返し単位
C-1	-	モノマー-1 	-	-
C-2		モノマー-1 	-	-
C-3	 多官能モノール=4官能	モノマー-1 	-	-
C-4	 多官能モノール=3官能	モノマー-1 	モノマー-2 	-
C-5	 多官能モノール=4官能	モノマー-1 	モノマー-2 	-

10

20

30

【 0 1 8 2 】

- 評価 2 -

実施例及び比較例で調製した各インク組成物について、記録媒体への画像の密着性（基材密着性）、鉛筆硬度試験による膜硬度、及び吐出安定性を評価した。結果を表 11 ~ 表 12 に示す。

【 0 1 8 3 】

(i) 基材密着性

記録媒体（基材）として、ポリカーボネートシート（帝人化成（株）製；表中では「PC」と略記する）及びアクリルシート（日本アクリエース（株）製；表中では「Acryl」と略記する）を用い、以下の方法で記録媒体に対するインク（画像）の密着性を評価した。

40

50

まず、各基材の表面に、実施例及び比較例で得られたインク組成物を、Kハンドコーター（バーNo. 2）を用いて、ウェット膜厚12 μ mとなる量にて塗布した。

次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載した実験用UVミニコンベア装置CSOT（（株）ジーエス・ユアサパワーサプライ製；コンベアスピード：9.0m/分、露光強度：2.0W/cm²）により、塗布形成された塗膜にエネルギー線を照射し、硬化塗膜とした。

記録媒体への密着性は、硬化塗膜を用いてISO2409（クロスカット法）に準じて下記の評価基準にしたがって評価した。評価基準のうち、0～1が実用上許容される範囲である。

なお、下記の評価基準0～5における格子の剥がれを示す「%」は、1mm間隔で直角に切り込まれて形成された25の格子数に対し、剥がれが観察された格子数の割合を百分率で示したものである。

格子の剥がれた割合（%）＝（剥がれの生じた格子数／全格子数）×100

<評価基準>

0：カット縁が滑らかであり、全ての格子に剥がれがない。

1：カットの交点において塗膜に小さな剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5%以下である。

2：塗膜のカット部の縁に沿った部分、及びカット交点の少なくともいずれかにおいて剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5%を超え、15%以下である。

3：塗膜のカット部の縁に沿って、部分的又は全面的に剥がれが観察されるか、或いは、格子の種々の部分で部分的又は全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の15%を超え、35%以下である。

4：塗膜のカット部の縁に沿って、部分的又は全面的な剥がれが観察されるか、或いは、格子の種々の部分で部分的又は全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の35%を超え、65%以下である。

5：剥がれが観察された箇所が、全格子数の65%を超える。

【0184】

(ii) 鉛筆硬度

基材密着性の評価において用いたものと同様に作製したインク硬化膜について、JISK5600-5-4に基づいて、鉛筆硬度試験を行った。

インク組成物において、硬度の許容範囲はHB以上であり、H以上であることが好ましい。評価結果がB以下である記録物は、記録物を取り扱う際、傷が生じる可能性があるため好ましいものでない。なお、鉛筆には、三菱鉛筆（株）製のUNI（登録商標）を使用した。

【0185】

(iii) 吐出安定性

インクジェット記録する際の、インクのヘッドノズルでの吐出性を評価するため、ピエゾ型インク吐出ヘッドを有する市販のインクジェット記録装置（富士フイルム社製、LuxelJet（登録商標）UV3600GT/XT：商品名）を用い、以下の方法で評価した。

記録媒体（基材）としてPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ社製）を用意し、このPETフィルム上に、実施例及び比較例で得られたインク組成物を、インクジェット記録装置により下記の吐出条件で60分間連続吐出し、着滴したインクに紫外（UV）光を照射（照射量：1000mW/cm²）した。60分間連続吐出している間にインク詰まりを生じたノズル（ノズルロス）の個数を求め、下記の評価基準にしたがって評価した。吐出安定性は、A又はBが実用上許容される範囲である。

<吐出条件>

- ・チャンネル数：318/ヘッド
- ・駆動周波数：4.8kHz/dot

10

20

30

40

50

- ・インク滴：7滴、42p1
- ・ヘッドノズルの温度：45

<評価基準>

- A：ノズルロスが0個以上5個未満である。
 B：ノズルロスが5個以上10個未満である。
 C：ノズルロスが10個以上である。

【0186】

【表9】

	高分子化合物(A)					重合性化合物(C) (質量部)						顔料分散物	
	ポリマー種	ポリマー組成比 (mol%)		Mw	添加量 (質量部)	単官能					多官能	種類	添加量 (質量部)
		モノマー-1	モノマー-2			IBOA	PEA (*)	CTFA	THFA	EOEOEA	DPHA		
実施例4	P-16	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	Y	7
実施例5	P-16	100	0	3000	8	15	26	20	-	-	5	M	13
実施例6	P-16	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	C	7
実施例7	P-16	100	0	3000	8	15	26	20	-	-	5	W	13
実施例8	P-16	100	0	3000	8	15	39	20	-	-	5	-	-
実施例9	P-1	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例10	P-2	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例11	P-3	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例12	P-4	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例13	P-5	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例14	P-6	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例15	P-7	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例16	P-8	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例17	P-9	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例18	P-10	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例19	P-11	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例20	P-12	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例21	P-13	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例22	P-14	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例23	P-15	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例24	P-16	100	0	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例25	P-17	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例26	P-18	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例27	P-19	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例28	P-20	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例29	P-21	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例30	P-22	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例31	P-23	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例32	P-24	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例33	P-25	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例34	P-26	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例35	P-27	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例36	P-28	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例37	P-29	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例38	P-30	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例39	P-31	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例40	P-32	70	30	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7

【0187】

【表 10】

	高分子化合物(A)					重合性化合物(C) (質量部)						顔料分散物	
	ホ ³ マー種	ホ ³ マー組成比 (mol%)		Mw	添加量 (質量部)	単官能					多官能	種類	添加量 (質量部)
		モノマー1	モノマー2			IBOA	PEA (*)	CTFA	THFA	EOEOEA	DPHA		
実施例41	P-16	100	0	3000	8	15	32	-	20	-	5	K	7
実施例42	P-16	100	0	3000	8	15	32	-	-	20	5	K	7
実施例43	P-27A	80	20	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例44	P-27B	60	40	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例45	P-27C	50	50	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例46	P-27D	40	60	3000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例47	P-29A	70	30	2000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例48	P-29B	70	30	10000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例49	P-29C	70	30	20000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
実施例50	P-3	70	30	3000	5	15	35	20	-	-	5	K	7
実施例51	P-3	70	30	3000	10	15	30	20	-	-	5	K	7
実施例52	P-3	70	30	3000	13	15	27	20	-	-	5	K	7
実施例53	P-13	70	30	3000	5	15	35	20	-	-	5	K	7
実施例54	P-13	70	30	3000	10	15	30	20	-	-	5	K	7
実施例55	P-13	70	30	3000	13	15	27	20	-	-	5	K	7
実施例56	P-13	70	30	3000	15	15	25	20	-	-	5	K	7
実施例57	P-16	100	0	3000	8	15	37	20	-	-	0	K	7
比較例6	C-1	100	0	20000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
比較例7	C-2	100	0	20000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
比較例8	C-3	100	0	20000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
比較例9	C-4	60	40	20000	8	15	32	20	-	-	5	K	7
比較例10	C-5	90	10	20000	8	15	32	20	-	-	5	K	7

10

20

【0188】

表中の重合性化合物の詳細は、以下の通りである。

- ・ I B O A : イソボルニルアクリレート (単官能のラジカル重合性化合物 ; アロニックス (登録商標) M - 156、東亜合成 (株) 製)
- ・ P E A : 2 - フェノキシエチルアクリレート (単官能のラジカル重合性化合物 ; ビスコート # 192、大阪有機化学工業 (株) 製)
- ・ C T F A : 環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート (単官能の重合性化合物 ; S R - 531、サートマー社製)
- ・ T H F A : テトラヒドロフルフリルアクリレート (単官能重合性化合物 ; S R - 285、サートマー社製)
- ・ E O E O E A : 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート (単官能重合性化合物 ; S R 256、サートマー社製)
- ・ D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (多官能アクリレート (6 官能のラジカル重合性化合物)、A - D P H、新中村化学社製)

30

40

【0189】

【表 1 1】

	インクの粘度 [Pa·s]	評価			
		吐出 安定性	基材密着性		鉛筆 硬度
			PC	Acryl	
実施例4	20	A	1	1	H
実施例5	20	A	1	1	H
実施例6	20	A	1	1	H
実施例7	20	A	1	1	H
実施例8	20	A	1	1	H
実施例9	30	B	1	1	H
実施例10	30	B	1	1	H
実施例11	30	B	1	0	H
実施例12	30	B	1	0	H
実施例13	26	B	1	1	H
実施例14	26	B	1	1	H
実施例15	26	B	1	1	H
実施例16	26	B	1	0	H
実施例17	26	B	1	0	H
実施例18	25	B	1	0	H
実施例19	25	B	1	0	H
実施例20	23	A	1	0	H
実施例21	20	A	1	0	H
実施例22	20	A	1	0	H
実施例23	20	A	1	0	H
実施例24	20	A	1	1	H
実施例25	18	A	1	0	H
実施例26	18	A	1	0	H
実施例27	18	A	1	0	H
実施例28	18	A	1	0	H
実施例29	18	A	1	0	H
実施例30	18	A	1	0	H
実施例31	18	A	1	0	H
実施例32	20	A	1	0	H
実施例33	20	A	1	0	H
実施例34	20	A	1	0	H
実施例35	18	A	0	0	H
実施例36	18	A	0	0	H
実施例37	18	A	0	0	H
実施例38	18	A	0	0	H
実施例39	18	A	0	0	H
実施例40	18	A	0	0	H

10

20

30

40

【 0 1 9 0 】

【表 1 2】

	インクの粘度 [Pa·s]	評価			
		吐出安定性	基材密着性		鉛筆硬度
			PC	Acryl	
実施例41	20	A	1	1	HB
実施例42	20	A	1	1	HB
実施例43	19	A	0	0	H
実施例44	18	A	0	0	H
実施例45	18	A	0	0	H
実施例46	18	A	0	0	H
実施例47	18	A	0	0	H
実施例48	30	B	0	0	H
実施例49	40	B	0	0	H
実施例50	25	A	1	0	HB
実施例51	35	B	1	0	H
実施例52	45	B	1	0	H
実施例53	18	A	1	0	HB
実施例54	25	A	1	0	H
実施例55	30	B	1	0	H
実施例56	35	B	1	0	H
実施例57	20	A	0	0	HB
比較例6	70	C	2	2	C
比較例7	70	C	2	2	C
比較例8	30	B	4	4	B
比較例9	60	C	2	2	B
比較例10	30	B	4	4	B

10

20

【0191】

30

表 1 1 ~ 表 1 2 に示されるように、実施例では、インク組成物の増粘が抑えられており、インク組成物の吐出安定性に優れていた。また、記録画像は、良好な膜強度を有しており、記録媒体に対する密着性（基材密着性）にも優れていた。

これに対して、本発明における特定樹脂（高分子化合物）を選択しない比較例 6 ~ 1 0 では、インク組成物の粘度が安定せず吐出性に劣っており、記録画像の基材密着性も不足し、膜強度にも劣る結果であった。この傾向は、2 官能チオールに由来の骨格構造を有する比較例 7 でも改善傾向は見られなかった。また、特定の環状アミド構造を有さず、かつポリマー鎖が炭素数 8 を超えている比較例 8 では、基材密着性が著しく劣っていた。樹脂のポリマー鎖に、- Si O - 単位を複数有するポリマー C - 5 を用いた比較例 1 0 でも、比較例 8 と同様に基材密着性が著しく低下した。また、本発明における特定樹脂のポリマー鎖に、一般式 (1) 及び (2) と異なるアミドとして窒素原子 (N) を有するポリマー C - 4 を用いた比較例 9 では、インク組成物の増粘が大きく、吐出安定性に劣るほか、画像の基材密着性及び膜強度も不十分であった。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 8 F	2/38	(2006.01)	C 0 8 F	2/38	
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J	2/01	5 0 1
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 J	2/01	1 2 9
			B 4 1 M	5/00	1 0 0

(56) 参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 2 1 4 1 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 0 8 2 9 1 6 (J P , A)
 特開平 1 0 - 2 1 2 3 2 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 2 1 1 2 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 2 6 7 1 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 2 - 5 0 3 7 6 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 9 2 6 3 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 3 2 3 6 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 2 5 8 4 7 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 2 8 7 1 5 (J P , A)
 国際公開第 9 9 / 0 4 2 2 9 6 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 0 4 1 4 9 (U S , A 1)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F	2 / 0 0	- 3 0 1 / 0 0
C 0 9 D	1 / 0 0	- 2 0 1 / 1 0
B 4 1 M	5 / 0 0	
B 4 1 J	2 / 0 0	- 2 / 2 1 5
G 1 1 B	7 / 2 4	