

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年5月9日(09.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/088248 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/125 (2006.01) G03G 9/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/040809
- (22) 国際出願日: 2018年11月2日(02.11.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-213817 2017年11月6日(06.11.2017) JP
特願 2018-132350 2018年7月12日(12.07.2018) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 増田 彩乃 (MASHIDA, Ayano); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 淳二 (ITO, Junji); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 愛知 靖浩 (AICHI, Yasuhiro); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 長谷川 和香 (HASEGAWA, Waka); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 名取 良 (NATORI, Ryo); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目
- 30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 井上 圭 (INOUE, Kei); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP). 白川 潤 (SHIRAKAWA, Jun); 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 21ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: ULTRAVIOLET CURABLE LIQUID DEVELOPER

(54) 発明の名称: 紫外線硬化型液体现像剤

(57) Abstract: An ultraviolet curable liquid developer which contains toner particles that contain a binder resin and a pigment, a cationically polymerizable liquid monomer, and a photopolymerization initiator, and which is characterized in that: the cationically polymerizable liquid monomer contains a compound represented by formula (1); the photopolymerization initiator contains at least one compound that is selected from the group consisting of compounds having a specific structure; the toner particles are not soluble in the cationically polymerizable liquid monomer; and the ultraviolet curable liquid developer contains a compound that has a specific structure. (1): $(R^1-CH=CH-O-)_n-C_mH_{(2m+2-n)}$ (In formula (1), m represents an integer of 4-50; n represents an integer of 1 or more; and R^1 represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-3 carbon atoms.)

(57) 要約: バインダー樹脂及び顔料を含むトナー粒子、カチオン重合性液状モノマー、並びに光重合開始剤を含む紫外線硬化型液体现像剤であって、該カチオン重合性液状モノマーが、下記式(1)で表される化合物を含み、該光重合開始剤が、特定の構造で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含み、該トナー粒子が、該カチオン重合性液状モノマーに不溶であり、該紫外線硬化型液体现像剤が、特定の構造の化合物を含むことを特徴とする紫外線硬化型液体现像剤。($(R^1-CH=CH-O-)_n-C_mH_{(2m+2-n)}$ (1) (式(1)において、mは4~50の整数を表し、nは1以上の整数を表す。 R^1 は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。)

WO 2019/088248 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：紫外線硬化型液体现像剤

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷等の電子写真方式を利用する画像形成装置に用いられる紫外線硬化型液体现像剤に関する。

背景技術

[0002] 従来、地域広告や企業内配布資料や大型ポスターのように、ある程度の部数を必要とする印刷物の製造には、版を利用した印刷機が用いられてきた。

近年、こうした従来の印刷機に代わって、多様化するニーズに迅速に対応できるとともに、在庫を圧縮することが可能なオンデマンド印刷機が利用されつつある。そのようなオンデマンド印刷機として、液体现像剤を用いた電子写真印刷機や、高速及び高画質印刷が可能なインクジェットプリンターが期待されている。

液体现像剤では、担体液（キャリア液）として電気絶縁性液体を用いることから、乾式現像剤に比べ、保存時における液体现像剤中でのトナー粒子の凝集という問題が生じにくく、微細なトナー粒子を用いることができる。その結果、液体现像剤は、乾式現像剤に比べ、細線画像の再現性が良く、階調再現性が良好で、カラーの再現性に優れており、また、高速での画像形成方法としても優れている。

これらの優れた特徴を活かした、液体现像剤を用いた電子写真技術を利用した高画質高速デジタル印刷装置の開発が盛んになりつつある。このような状況下で、より良い特性を有する液体现像剤の開発が求められている。

[0003] 液体现像剤として、光硬化型の液体现像剤が知られている。この光硬化型の液体现像剤は、電気絶縁性液体として反応性官能基を持ったモノマー又はオリゴマーを使用し、さらに、光重合開始剤を添加溶解して調製することができる。この光硬化型液体现像剤は、紫外線などの光を照射することにより、重合反応により硬化し、高速現像処理への対応が可能となる。

特許文献1においては、光重合開始剤として、ヨードニウム塩のイオン性光酸発生剤を使用した紫外線硬化型液体现像剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3442406号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の紫外線硬化型液体现像剤のように、光酸発生剤のみを開始剤として使用した場合、高濃度の現像剤を厚膜で定着する条件や、黒色顔料など光吸収が大きい顔料を含有した現像剤を定着する条件において、光が十分届かずに定着性できない場合があった。それに対して、熱酸発生剤を使用すれば、熱硬化により、前述のような光が十分届きにくいような現像剤の定着が可能となると考えられる。

しかし一方で、熱酸発生剤は構造上不安定なものが多い為、定着時以外の室温状態において重合反応が開始しないよう特に気を付ける必要がある。現像剤中で開始剤が安定な状態で存在すること、即ち現像剤の保存安定性の担保が課題となる。

本発明は、上記問題点を解決した液体现像剤を提供するものである。すなわち、本発明は、定着性と保存安定性を両立する紫外線硬化型液体现像剤を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0006] 我々は鋭意検討の結果、定着時以外は開始剤の開裂を防止し定着時には重合反応を促進させる働きをする化合物を、特定の構造の開始剤と組み合わせることにより、定着性と保存安定性の両立が可能となることを見出した。

そのメカニズムについては以下のように考えている。開始剤に光・熱併用型の酸発生剤を使用することで、前述のように光が十分届きにくいような現像剤でも、加熱工程を経ることで定着が可能となる。さらに、該開始剤とス

タッキングする構造を有する化合物との組み合わせにより、開始剤の定着時以外における安定性を担保でき、かつ、定着時には効率的に開始剤にエネルギーを伝達することを可能としたと考える。

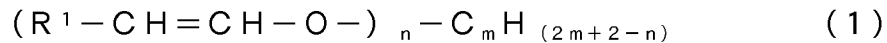
本発明は、バインダー樹脂及び顔料を含むトナー粒子、カチオン重合性液状モノマー、並びに光重合開始剤を含む紫外線硬化型液体现像剤であって、

該カチオン重合性液状モノマーが、下記式（１）で表される化合物を含み、

該光重合開始剤が、下記式（２）、（３）又は（４）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含み、

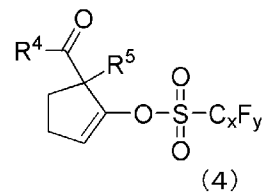
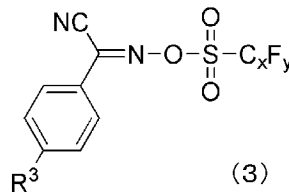
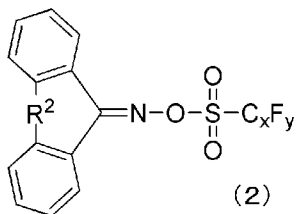
該トナー粒子が、該カチオン重合性液状モノマーに不溶であり、

該紫外線硬化型液体现像剤が、下記式（５）で表される化合物を含むことを特徴とする紫外線硬化型液体现像剤。



（式（１）において、 m は４～５０の整数を表し、 n は１以上の整数を表す。 R^1 は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表す。）

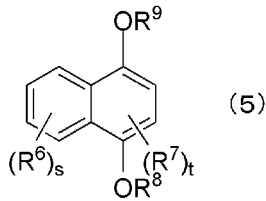
[0007] [化1]



[0008] （式中、 R^2 は、単結合、又は-S-を表す。 R^3 は、炭素数１～６のアルキル基、又は炭素数１～６のアルコキシ基を表す。 R^4 は、炭素数６～１４のアリール基である。 R^5 は、水素原子、又は炭素数１～３のアルキル基である。 x は１～８の整数を表し、 y は３～１７の整数を表す。）

[0009]

[化2]



[0010] (式(5)において、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラ
ルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基又はハロゲン原子を表す。 s 及
び t は、それぞれ独立して、0~4の整数を表す。 R^8 及び R^9 は、それぞれ
独立して、炭素数1~30のアルキル基、グリシジル基、アラルキル基、又
は $Ph-O-X$ で表される基(Ph はフェニルであり、 X は炭素数1~6
のアルキレン基である)を表す。)

発明の効果

[0011] 本発明によれば、定着性と保存安定性を両立する紫外線硬化型液体现像剤
を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]画像形成装置の要部概略構成図

[図2]画像形成ユニットの断面図

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、

バインダー樹脂及び顔料を含むトナー粒子、カチオン重合性液状モノマー
、並びに光重合開始剤を含む紫外線硬化型液体现像剤であって、

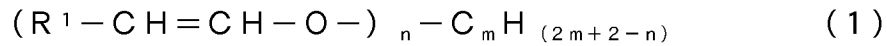
該カチオン重合性液状モノマーが、下記式(1)で表される化合物を含み

、

該光重合開始剤が、下記式(2)、(3)又は(4)で表される化合物か
らなる群から選択される少なくとも一種を含み、

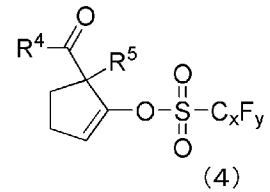
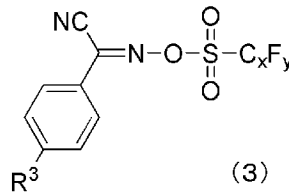
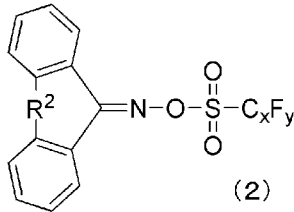
該トナー粒子が、該カチオン重合性液状モノマーに不溶であり、

該紫外線硬化型液体现像剤が、下記式(5)で表される化合物を含む
ことを特徴とする紫外線硬化型液体现像剤。



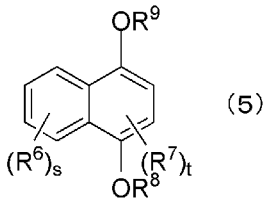
(式(1)において、 m は4～50の整数を表し、 n は1以上の整数を表す。 R^1 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表す。)

[0014] [化3]



[0015] (式中、 R^2 は、単結合、又は-S-を表す。 R^3 は、炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。 R^4 は、炭素数6～14のアリール基である。 R^5 は、水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基である。 x は1～8の整数を表し、 y は3～17の整数を表す。)

[0016] [化4]



[0017] (式(5)において、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はハロゲン原子を表す。 s 及び t は、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～30のアルキル基、グリシジル基、アラルキル基、又はPh-O-X-で表される基(Phはフェニルであり、Xは炭素数1～6のアルキレン基である)を表す。)

式(2)、(3)又は(4)で表される光重合開始剤は、熱酸発生剤としての機能を併せ持つ構造であるため、光が十分届きにくいような現像剤の定着が、加熱工程を付加することで可能となる。また、式(5)で表される化合物と組み合わせることにより、光重合開始剤のカチオン重合性液状モノマーに対する溶解性を向上させ、さらに光重合開始剤とスタッキングすること

により現像剤中に安定に存在させ光重合開始剤が開裂するのを防止することができる。つまり優れた保存安定性を実現できる。

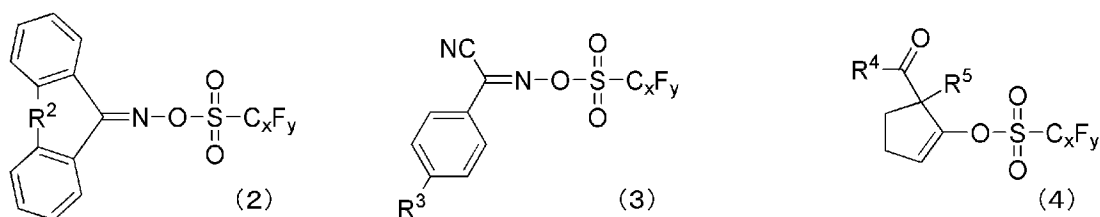
上記のようなメカニズムにより、定着性と保存安定性を両立する紫外線硬化型液体现像剤が得られる。

[0018] 以下、各材料について詳細に説明する。

[光重合開始剤]

光重合開始剤は、下記式(2)、(3)又は(4)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種である。

[化5]



[0019] (式中、 R^2 は、単結合、又は-S-を表す。 R^3 は、炭素数1~6(好ましくは炭素数1~3)のアルキル基、又は炭素数1~6(好ましくは炭素数1~3)のアルコキシ基を表す。 R^4 は、炭素数6~14(好ましくは炭素数6~10)のアリール基であり、より好ましくはナフチル基である。 R^5 、水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。 x は1~8の整数を表し、 y は3~17の整数を表す。)

式(2)又は(3)に含まれる芳香環構造は、置換基として、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数1~18のアルキルチオ基、炭素数1~14のアリール基、炭素数1~14のアリールオキシ基、炭素数1~14のアリールチオ基などを有してもよい。

式(4)に含まれるアリール基は、置換基として、炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、炭素数1~18のアルキルチオ基、炭素数1~14のアリール基、炭素数1~14のアリールオキシ基、炭素数1~14のアリールチオ基などを有してもよい。

前述のように、式(2)、(3)又は(4)で表される光重合開始剤は熱

酸発生剤としての機能を併せ持つ構造であるため、光が十分届きにくいような現像剤の定着が、加熱工程を付加することで可能となる。また後述する式(5)で表される化合物及び必要に応じて光重合増感剤と組み合わせることにより、優れた保存安定性を実現できる。

[0020] 光重合開始剤は、紫外線照射により光分解し、強酸であるスルホン酸を発生する。また、後述する光重合増感剤を併用し、増感剤が紫外線を吸収することをトリガーとして、開始剤の分解、スルホン酸の発生を行わせることも可能である。電子吸引性の大きい C_xF_y は、紫外線照射によりスルホン酸エステル部分を分解させる為の必須官能基であり、炭素原子数は1~8 ($x=1\sim 8$ (好ましくは1~6)) であり、フッ素原子数は3~17 ($y=3\sim 17$ (好ましくは3~9)) である。

炭素原子数が1以上であれば強酸の合成が容易であり、8以下であれば保存安定性に優れる。フッ素原子数が3以上であれば強酸として作用することができ、17以下であれば強酸の合成が容易である。

[0021] 一般式(2)~(4)中の C_xF_y としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 又は C_6F_5 が好ましい。

C_xF_y としては、以下の各基を挙げることができる。

- ・ 1個以上の水素原子がフッ素原子で置換された直鎖アルキル基 (RF1基)
- ・ 1個以上の水素原子がフッ素原子で置換された分岐鎖アルキル基 (RF2基)
- ・ 1個以上の水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基 (RF3基)
- ・ 1個以上の水素原子がフッ素原子で置換されたアリール基 (RF4基)。

[0022] RF1基としては、全ての水素原子がフッ素置換されていないものも利用できるが、全ての水素原子がフッ素置換されているものが好ましい。例えば、トリフルオロメチル基 ($x=1$, $y=3$)、ペンタフルオロエチル基 ($x=2$, $y=5$)、ノナフルオロブチル基 ($x=4$, $y=9$)、パーフルオロ

ヘキシル基 ($x = 6$, $y = 13$)、及びパーフルオロオクチル基 ($x = 8$, $y = 17$) 等が挙げられる。

RF2基としては、全ての水素原子がフッ素置換されていないものも利用できるが、全ての水素原子がフッ素置換されているものが好ましい。例えば、パーフルオロイソプロピル基 ($x = 3$, $y = 7$)、パーフルオロ-tert-ブチル基 ($x = 4$, $y = 9$)、及びパーフルオロ-2-エチルヘキシル基 ($x = 8$, $y = 17$) 等が挙げられる。

[0023] RF3基としては、全ての水素原子がフッ素置換されていないものも利用できるが、全ての水素原子がフッ素置換されているものが好ましい。例えば、パーフルオロシクロブチル基 ($x = 4$, $y = 7$)、パーフルオロシクロペンチル基 ($x = 5$, $y = 9$)、パーフルオロシクロヘキシル基 ($x = 6$, $y = 11$)、及びパーフルオロ(1-シクロヘキシル)メチル基 ($x = 7$, $y = 13$) 等が挙げられる。

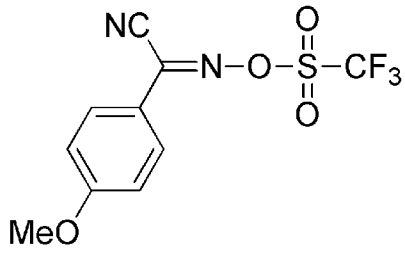
RF4基としては、全ての水素原子がフッ素置換されていないものも利用できるが、全ての水素原子がフッ素置換されているものが好ましい。例えば、ペンタフルオロフェニル基 ($x = 6$, $y = 5$)、及び3-トリフルオロメチルテトラフルオロフェニル基 ($x = 7$, $y = 7$) 等が挙げられる。

[0024] 式(2)~(4)中の C_xF_y のうち、入手のしやすさ、及びスルホン酸エステル部分の分解性の観点から、RF1基、RF2基、及びRF4基が好ましい。RF1基、及びRF4基がより好ましい。特に好ましくはトリフルオロメチル基 ($x = 1$, $y = 3$)、ペンタフルオロエチル基 ($x = 2$, $y = 5$)、ヘプタフルオロプロピル基 ($x = 3$, $y = 7$)、ノナフルオロブチル基 ($x = 4$, $y = 9$)、及びペンタフルオロフェニル基 ($x = 6$, $y = 5$) である。

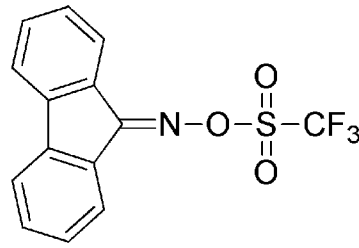
[0025] 前記式(2)、(3)又は(4)で表される化合物の例としては、下記(B-18)~(B-24)の化合物が挙げられる。

[0026]

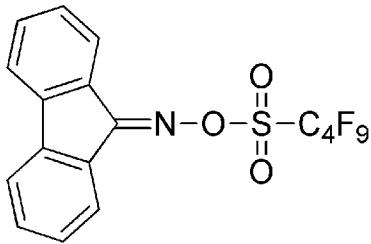
[化6]



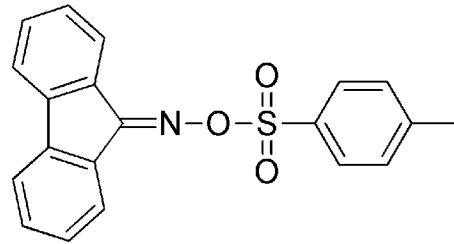
(B-18)



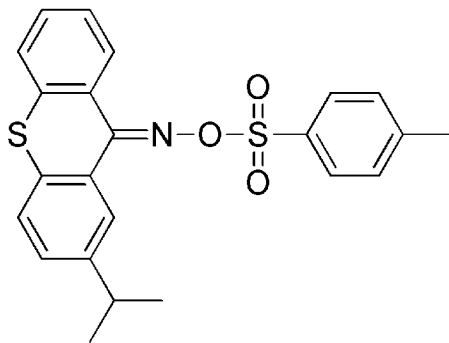
(B-19)



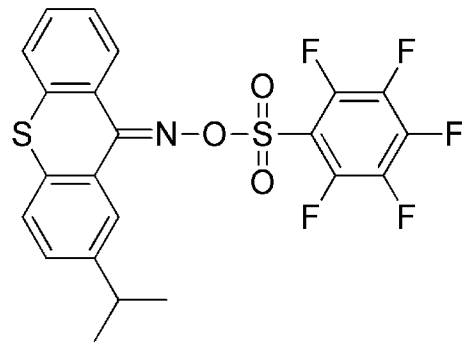
(B-20)



(B-21)



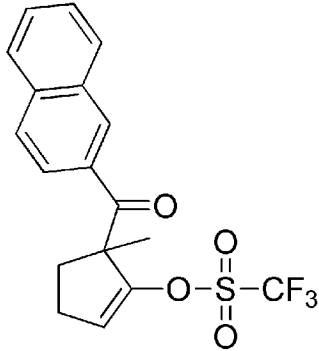
(B-22)



(B-23)

[0027]

[化7]

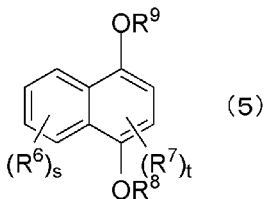


(B-24)

[0028] 光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。紫外線硬化型液体现像剤中の光重合開始剤の含有量は、特に限定されないが、カチオン重合性液状モノマー100質量部に対して、0.01～5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.05～1質量部、さらに好ましくは0.1～0.5質量部である。光重合開始剤の含有量は、2種以上を組み合わせる場合は、これらの化合物の合計の含有量である。

[0029] 次に、式(5)で表される化合物に関して説明する。

[化8]



[0030] 式(5)において、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立して、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基又はハロゲン原子を表す。s及びtは、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、炭素数1～30のアルキル基、グリシジル基、アラルキル基、又はPh-O-Xで表される基(Phはフェニルであり、Xは炭素数1～6のアルキレン基である)を表す。複数のR⁶がある場合には、各R⁶はそれぞれ独立して、上記のとおり定義され、複数のR⁷がある場合には、各R⁷はそれぞれ独立して、上記のとおり定義される。

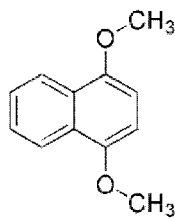
前述のように、式（５）で表される化合物を含有することで、光重合開始剤のカチオン重合性液状モノマーに対する溶解性を向上させることができる。また、式（５）で表される化合物が光重合開始剤とスタッキングすることにより、現像剤中に光重合開始剤を安定に存在させ、光重合開始剤が開裂するのを防止することができる。つまり優れた保存安定性を実現できる。

以上の観点から、式（５）で表される化合物は、開始剤やカチオン重合性液状モノマーとの相溶性が高い方がより好ましい。つまり、 R^8 及び R^9 が、それぞれ独立して、炭素数10～18のアルキル基、又は炭素数7～20のアラルキル基であることがより好ましい。

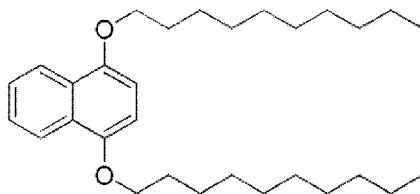
前記式（５）で表される化合物の例としては、下記（C-1）～（C-10）の化合物が挙げられる。

[0031]

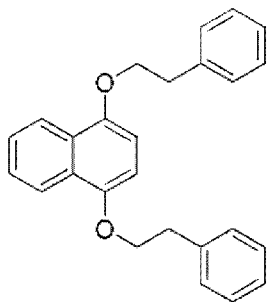
[化9]



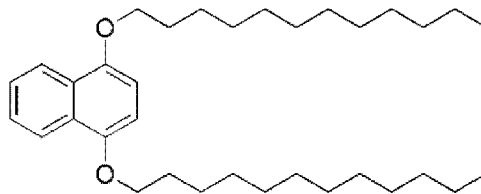
(C-1)



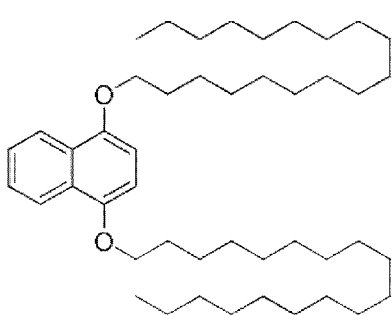
(C-2)



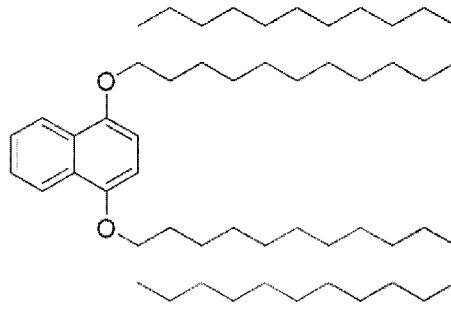
(C-3)



(C-4)



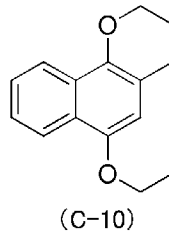
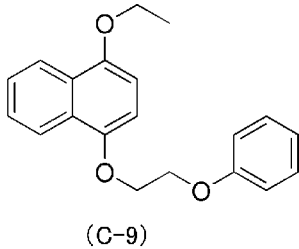
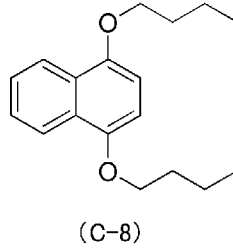
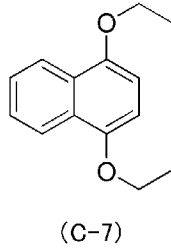
(C-5)



(C-6)

[0032]

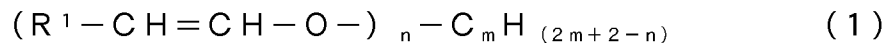
[化10]



[0033] 次に、カチオン重合性液状モノマーに関して説明する。

[カチオン重合性液状モノマー]

本発明において、カチオン重合性液状モノマーは、下記式(1)で表される化合物である。



式(1)において、 m は4~50の整数を表し、 n は1以上の整数を表す。 R^1 は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を表す。

[0034] 一般にカチオン重合反応とは、光の照射により重合開始剤から分解生成した酸がモノマーと反応してカチオン活性種を生み出す重合反応であり、このカチオン活性種が存在する限り重合反応が次々と進行すると考えられる。

本発明においては、重合開始剤から発生する酸とビニルエーテル構造が反応してカチオン活性種を生み出していると考えられる。このとき、モノマーの近傍に水分子が存在すると、このカチオン活性種がトラップされるため、これ以上の重合が進まなくなる。

[0035] すなわち、水一分子につき、1つのビニルエーテル構造の連鎖反応が停止されることになる。以上のことから、 n の数は大きい方が液体现像剤の定着に関して有利であるため、式(1)における n は、2以上であることが好ま

しい。

一方、該当するカチオン重合性液状モノマーの入手しやすさの観点から、 n は、2以上6以下であることがより好ましい。

[0036] 一方、式(1)において、 m はアルカン鎖の炭素数を示す。炭化水素は直鎖でもよいし途中で枝分かれしてもよい。該当するカチオン重合性液状モノマーの電気泳動性の観点から、アルカン鎖の炭素数を4以上とする。また、モノマーの揮発を抑え、装置内の部材汚染を防止する観点から、アルカン鎖の炭素数を14以上にすることが好ましい。

一方、該アルカン鎖の炭素数の上限については粘度に着目するとよい。液体现像剤としての粘度はトナー粒子の電気泳動速度を維持するために、25℃において0.5 mPa·s以上100 mPa·s以下であることが好ましく、0.5 mPa·s以上30 mPa·s以下であることがより好ましい。

粘度が上記範囲であると、トナー粒子の電気泳動速度が良好になり、プリント速度及び印刷濃度の観点から好ましい。

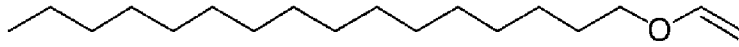
[0037] 硬化型液体现像剤において、カチオン重合性液状モノマーの粘度は、式(1)で表される化合物を主成分とし、式(1)で表される化合物以外にも、粘度の低いカチオン重合性液状モノマーや粘度の高いオリゴマーなどの粘度調整剤を添加してもよい。

このため、式(1)で表される化合物の粘度は、0.5 mPa·s以上100 mPa·s以下であることが好ましく、0.5 mPa·s以上30 mPa·s以下であることがより好ましい。粘度調整剤の添加を必要としないためである。

[0038] 一方、式(1)におけるアルカン鎖の炭素数に関しては、炭素数が多いほどモノマー自体の粘度が上昇する傾向にある。これらを考慮すると、式(1)におけるアルカン鎖の炭素数(すなわち、 m の値)は50以下であることが好ましく、カチオン重合性液状モノマーの製造容易性の観点から、炭素数22以下であることがより好ましい。すなわち、 m は14~22の整数であることが好ましい。

カチオン重合性液状モノマーの具体例〔化合物A-2～A-38〕を以下に挙げるが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

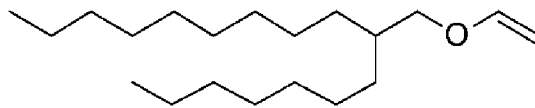
[0039] [化11]



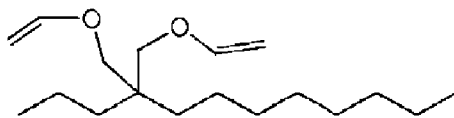
(A-2)



(A-3)



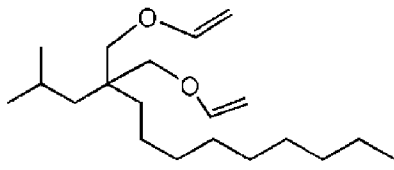
(A-4)



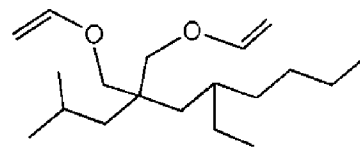
(A-5)

[0040]

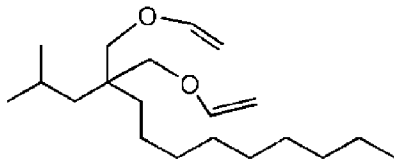
[化12]



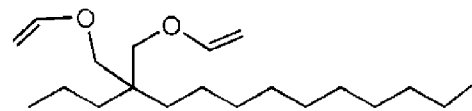
(A-6)



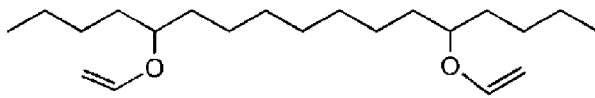
(A-7)



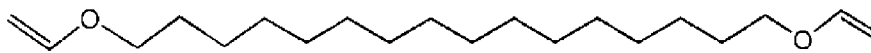
(A-8)



(A-9)



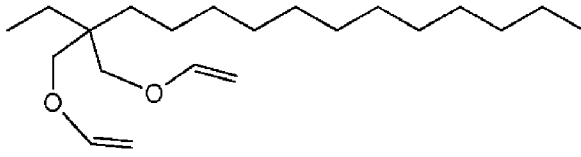
(A-10)



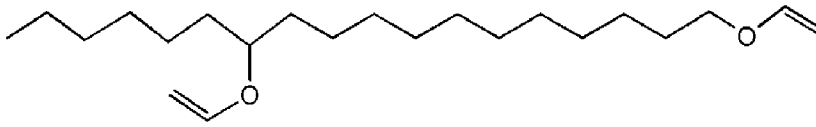
(A-11)

[0041]

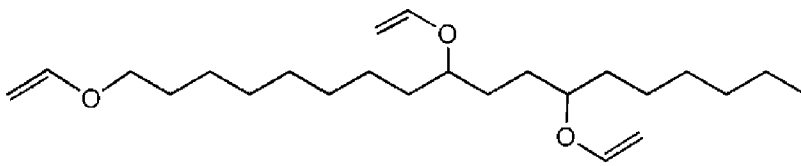
[化13]



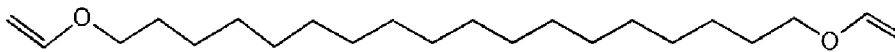
(A-12)



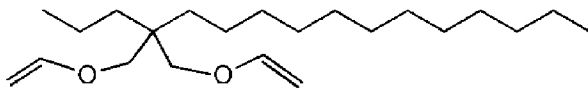
(A-13)



(A-14)



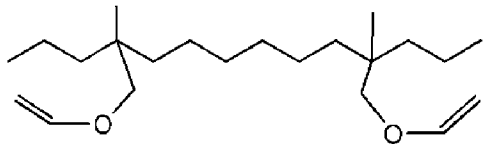
(A-15)



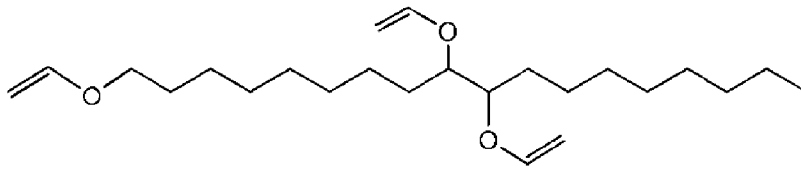
(A-16)

[0042]

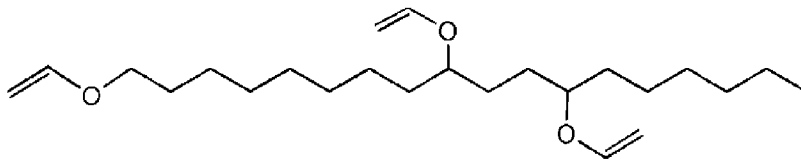
[化14]



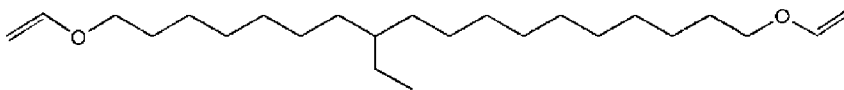
(A-17)



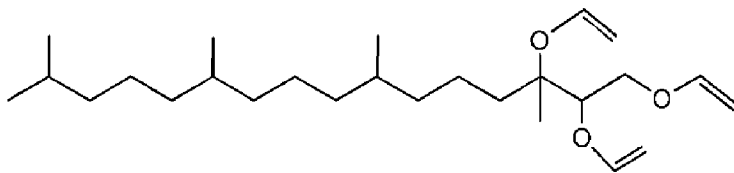
(A-18)



(A-19)



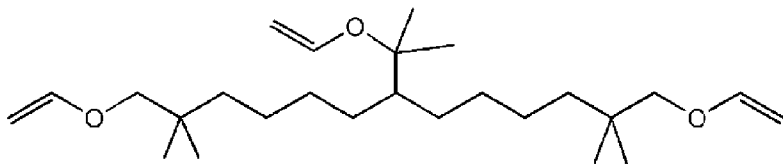
(A-20)



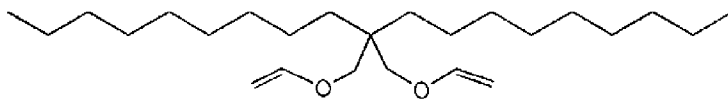
(A-21)

[0043]

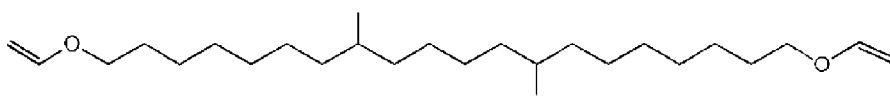
[化15]



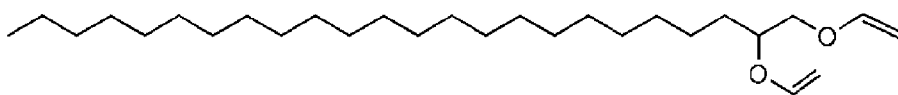
(A-22)



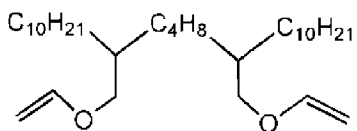
(A-23)



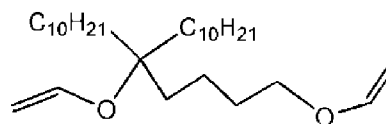
(A-24)



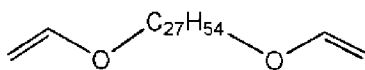
(A-25)



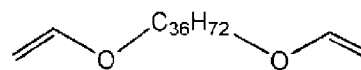
(A-26)



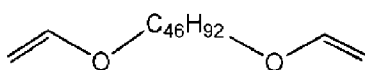
(A-27)



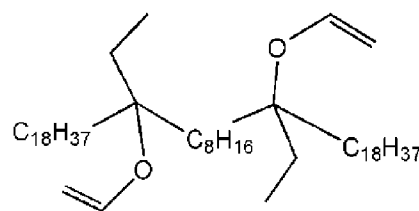
(A-28)



(A-29)



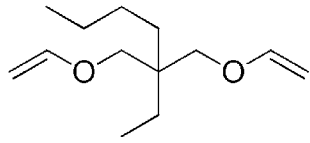
(A-30)



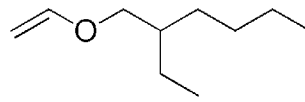
(A-31)

[0044]

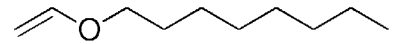
[化16]



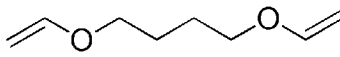
(A-32)



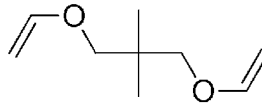
(A-33)



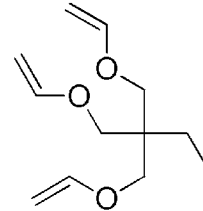
(A-34)



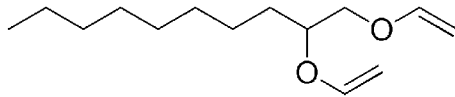
(A-35)



(A-36)



(A-37)



(A-38)

[0045] (化合物中、 C_xH_y の表記は直鎖状の炭化水素を示す)

式(1)で表される化合物は、1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。またカチオン重合性液状モノマーにおける式(1)で表される化合物の含有量は、60質量%以上100質量%以下であることが好ましく、70質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

カチオン重合性液状モノマーは、式(1)で表される化合物以外にも、粘度調整剤などの目的で、各種カチオン重合性液状モノマーを含有することができる。

液体现像剤の現像性や定着性を損なわない限り制約はなく、アクリル系モノマー、エポキシド及びオキセタンなどの環状エーテルモノマー、並びに、式(1)で表される化合物以外のビニルエーテル化合物などのカチオン重合性液状モノマーを例示できる。

[0046] <<顔料>>

トナー粒子には、着色剤として顔料を含有させる。

顔料としては、紫外線硬化型液体现像剤に適合したものであれば特に限定されない。例えば、一般に市販されている有機顔料及び無機顔料、又は顔料を分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、あるいは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等から選択した少なくとも1種を用いることができる。

[0047] 有機顔料及び無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈するものとして、以下のものが挙げられる。C. 1. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、17、23、62、65、73、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、151、154、155、168、174、175、176、180、181、185；C. 1. バットイエロー1、3、20。

赤あるいはマゼンタ色を呈するものとして、以下のものが挙げられる。C. 1. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48：2、48：3、48：4、49、50、51、52、53、54、55、57：1、58、60、63、64、68、81：1、83、87、88、89、90、112、114、122、123、146、147、150、163、184、202、206、207、209、238、269；C. 1. ピグメントバイオレット19；C. 1. バットレッド1、2、10、13、15、23、29、35。

[0048] 青あるいはシアン色を呈する顔料として、以下のものが挙げられる。C. 1. ピグメントブルー2、3、15：2、15：3、15：4、16、17；C. 1. バットブルー6；C. 1. アシッドブルー45、フタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1～5個置換した銅フタロシアニン顔料。

緑色を呈する顔料として、以下のものが挙げられる。C. 1. ピグメントグリーン7、8、36。

オレンジ色を呈する顔料として、以下のものが挙げられる。C. I. ピグメントオレンジ 66、51。

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

白色顔料の具体例としては、以下のものが挙げられる。塩基性炭酸鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム。

顔料の添加量は、バインダー樹脂 100 質量部に対し、1～100 質量部が好ましく、5～50 質量部がより好ましい。

[0049] ここで、酸化チタンは他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく化学的、物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、さらに、酸やアルカリ、その他の環境に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンを利用することが好ましい。もちろん、必要に応じて他の白色顔料（列挙した白色顔料以外であってもよい。）を使用してもよい。

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。

[0050] 顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリアクリレート、脂肪族多価カルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。また、Lubrizol社のSolperseシリーズなどの市販の高分子分散剤を用いることも好ましい。

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

顔料は、液状媒体中に顔料を分散させた分散体の形態で、紫外線硬化型液体现像剤の調製に用いてもよい。この顔料分散体を調製するための液状媒体としては、液体现像剤の機能を損なわないものであれば種々の液状材料から目的に応じたものを選択して用いることができる。中でも、液状モノマーとしても利用できるビニルエーテル化合物は、そのままモノマー組成分として利用できるため、顔料分散用の液状媒体として好ましい。

[0051] ≪トナー粒子≫

紫外線硬化型液体现像剤には、カチオン重合性液状モノマーに不溶なトナー粒子を含有させる。液状モノマーに不溶なトナー粒子を、着色材としての荷電粒子として利用することもできる。トナー粒子はバインダー樹脂及び顔料を含有するが、必要に応じ、帯電制御剤を含有させてもよい。なお、「トナー粒子がカチオン重合性液状モノマーに不溶」とは、温度25℃で、カチオン重合性液状モノマー100質量部に対し、溶解するトナー粒子が1質量部以下であることが指標として挙げられる。

上記トナー粒子を製造する方法としては、例えば、コアセルベーション法や湿式粉碎法等の公知の方法が挙げられる。

[0052] 上記コアセルベーション法については、例えば、特開2003-241439号公報、国際公開第2009/041634号、国際公開第2007/000974号、国際公開第2007/000975号に詳細が記載されている。

また、上記湿式粉碎法については、例えば、国際公開第2006/126566号、国際公開第2007/108485号に詳細が記載されている。

本発明においては、このような公知の方法が利用可能である。

これらの方法によって得られたトナー粒子は、高精細画像を得るという観点から、平均粒子径が0.05~5μmであることが好ましく、より好ましくは0.05~1μmである。

トナー粒子は、液状媒体中に顔料を分散させた分散体の形態で、液体现像剤の調製に用いることができる。このトナー粒子分散体を調製するための液

状媒体としては、紫外線硬化型液状現像剤の機能を損なわないものであれば種々の液状材料から目的に応じたものを選択して用いることができる。中でも、カチオン重合性液状モノマーとしても利用できるビニルエーテル化合物は、そのままモノマー組成分として利用できるため、トナー粒子分散用の液状媒体として好ましい。

[0053] 《バインダー樹脂》

バインダー樹脂としては、紙、プラスチックフィルム等の被着体に対して定着性を有する公知のバインダー樹脂が使用できる。例えば、エポキシ樹脂、エステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-アクリル樹脂、エチレン-メタクリル樹脂、ロジン変性樹脂等の樹脂が使用でき、必要に応じ、これらの単独又は2種以上併用することができる。

アクリル樹脂、メタクリル樹脂に用いることのできるモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどが挙げられる。

バインダー樹脂の含有量としては特に限定されないが、顔料100質量部に対して、50～1000質量部であることが好ましい。

[0054] 紫外線硬化型液体现像剤は、必要に応じ下記のような添加剤を含有することができる。

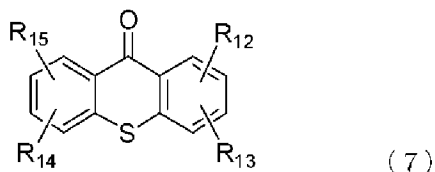
[光重合増感剤]

紫外線硬化型液体现像剤は、光重合増感剤を含有してもよい。

一般に、光重合増感剤は、光酸発生剤の酸発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、光重合開始剤と併用されることが多い。光重合増感剤としては、本発明の紫外線硬化型液体现像剤に適合したものであれば特に限定されないが、式(7)で表される光重合増感剤を使用することが好ましい。それにより、優れた保存安定性を得ることができる。

[0055]

[化17]



[0056] 式(7)において、R₁₂、R₁₃、R₁₄及びR₁₅は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のシクロアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、シアノ基、置換又は無置換のアラルキル基、置換又は無置換のアルコシカルボニル基、又は、ハロゲン原子を示す。

[0057] 式(7)中のアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基としてはシクロヘキシル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有するアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基を挙げることができる。

アルコシカルボニル基としては、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基等が挙げられる。

アラルキル基としてはベンジル基を挙げることができる。

ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

置換アルキル基、置換シクロアルキル基、置換アルコキシ基、置換アリールオキシ基、置換アラルキル基及び置換アルコシカルボニル基の有する置換基としては、目的とする光重合増感剤としての機能を有するものであればよい。例えば、炭素数1～4のアルキルオキシ基、フェニル基、モルホリノ基等をこれらの置換基として挙げることができる。また、置換アルコシカルボニル基としては、カルボキシ基をポリエチレングリコールでエステル化

した基も利用することができる。

[0058] 一般式(7)で表される化合物の代表的なものとしては、次のような化合物が挙げられる。例えば、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2-シクロヘキシルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-フェノキシチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエトキシカルボニル)チオキサントン、4-ブトキシカルボニルチオキサントン、3-ブトキシカルボニル-7-メチルチオキサントン、3,4-ジ-[2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシカルボニル]チオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-n-プロポキシチオキサントン、2-メチル-6-ジメトキシメチルチオキサントン、2-メチル-6-(1,1-ジメトキシベンジル)チオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メトキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メチルチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-(1-メチル-1-モルホリノエチル)チオキサントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホリノメチルチオキサントン、チオキサントン-2-カルボン酸ポリエチレングリコールエステル、1-シアノ-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン等である。

[0059] これらのなかでも、2-イソプロピルチオキサントン、2-シクロヘキシルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-n-プロポキシチオキサントンが好ましい。これらは合成が容易で、紫外線硬化型液体现像剤の増感効果が大きく、且つ式(5)で表される化合物と併用したときに優れた増感効果を発現する。

式(7)で表される化合物の紫外線硬化型液体现像剤全体に対する総含有量をB質量%とし、前記式(2)~(4)で表される化合物の紫外線硬化性

液体现像剤全体に対する含有量をA質量%とする。そのときの、 B/A は、好ましくは1.0以上であり、より好ましくは5.0以上である。 B/A を1.0以上とすることにより、式(7)で表される化合物から光重合開始剤へのエネルギー移動量を増加させて感度を更に上げることができる。

[0060] 《カチオン重合禁止剤》

紫外線硬化型液体现像剤には、カチオン重合禁止剤を添加することもできる。カチオン重合禁止剤としては、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物もしくは、アミン類を挙げることができる。

アミンとして好ましくは、アルカノールアミン類、N,N-ジメチルアルキルアミン類、N,N-ジメチルアケニルアミン類、N,N-ジメチルアルキニルアミン類などであり、具体的には、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール、3-メチルアミノ-1-プロパノール、3-メチルアミノ-1,2-プロパンジオール、2-エチルアミノエタノール、4-エチルアミノ-1-ブタノール、4-(n-ブチルアミノ)-1-ブタノール、2-(t-ブチルアミノ)エタノール、N,N-ジメチルウンデカノール、N,N-ジメチルドデカノールアミン、N,N-ジメチルトリデカノールアミン、N,N-ジメチルテトラデカノールアミン、N,N-ジメチルペンタデカノールアミン、N,N-ジメチルノナデシルアミン、N,N-ジメチルイコシルアミン、N,N-ジメチルエイコシルアミン、N,N-ジメチルヘンイコシルアミン、N,N-ジメチルドコシルアミン、N,N-ジメチルトリコシルアミン、N,N-ジメチルテトラコシルアミン、N,N-ジメチルペンタコシルアミン、N,N-ジメチルペンタノールアミン、N,N-ジメチルヘキサノールアミン、N,N-ジメチルヘプタノールアミン、N,N-ジメチルオクタノールアミン、N,N-ジメチルノナノールアミン、N,N-ジメチルデカノールアミン、N,N-ジメチルノニルアミン、N,N-ジメチルデシルアミン、N,N-ジメチルウンデ

シルアミン、N，N－ジメチルドデシルアミン、N，N－ジメチルトリデシルアミン、N，N－ジメチルテトラデシルアミン、N，N－ジメチルペンタデシルアミン、N，N－ジメチルヘキサデシルアミン、N，N－ジメチルヘプタデシルアミン、N，N－ジメチルオクタデシルアミンが挙げられる。これらの他にも、4級アンモニウム塩なども使用することができる。カチオン重合禁止剤としては、特に、2級アミンが好ましい。

カチオン重合禁止剤の添加量は、紫外線硬化型液体现像剤中、質量基準で10～5000ppmであることが好ましい。

[0061] 《ラジカル重合禁止剤》

紫外線硬化型液体现像剤には、ラジカル重合禁止剤を添加してもよい。

ビニルエーテル化合物を含有する紫外線硬化型液体现像剤では、経時保存中に光重合開始剤が極々僅かに分解し、ラジカル化合物化し、そのラジカル化合物に起因する重合を引き起こす場合がある。そのような経時保存中のラジカル重合が想定される場合には、それを防止するためにラジカル重合禁止剤を添加することが好ましい。

適用可能なラジカル重合禁止剤としては、例えば、フェノール系水酸基含有化合物、メトキノン（ヒドロキノンモノメチルエーテル）、ヒドロキノン、4－メトキシ－1－ナフトールなどのキノン類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、1，1－ジフェニル－2－ピクリルヒドラジルフリーラジカル、N－オキシルフリーラジカル化合物類、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、各種糖類、リン酸系酸化防止剤、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体、芳香族アミン、フェニレンジアミン類、イミン類、スルホンアミド類、尿素誘導体、オキシム類、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの重縮合物、フェノチアジン等の含硫黄化合物、テトラアザアンヌレン（TAA）をベースとする錯化剤、ヒンダードアミン類などが挙げられる。

[0062] ビニルエーテル化合物の重合による紫外線硬化型液体现像剤の増粘防止の

観点から好ましいのは、フェノール類、N-オキシラジカル化合物類、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルフリーラジカル、フェノチアジン、キノン類、ヒンダードアミン類であるが、とりわけ好ましいのは、N-オキシラジカル化合物類である。

ラジカル重合禁止剤の添加量は、紫外線硬化型液体现像剤中、質量基準で1~5000ppmであることが好ましい。

[0063] <<帯電制御剤>>

帯電制御剤としては、公知のものが利用できる。

具体的な化合物としては、亜麻仁油、大豆油などの油脂；アルキド樹脂、ハロゲン重合体、芳香族ポリカルボン酸、酸性基含有水溶性染料、芳香族ポリアミンの酸化縮合物、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸鉄、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸ニッケル、オクチル酸亜鉛、ドデシル酸コバルト、ドデシル酸ニッケル、ドデシル酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、2-エチルヘキサン酸コバルトなどの金属石鹸類；石油系スルホン酸金属塩、スルホコハク酸エステル金属塩などのスルホン酸金属塩類；レシチンなどの燐脂質；t-ブチルサリチル酸金属錯体などのサリチル酸金属塩類；ポリビニルピロリドン樹脂、ポリアミド樹脂、スルホン酸含有樹脂、ヒドロキシ安息香酸誘導体などが挙げられる。

[0064] <<その他の添加剤>>

紫外線硬化型液体现像剤には、上記説明した以外に、必要に応じて、記録媒体適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤を適宜選択して用いることができる。添加剤としては、例えば、界面活性剤、滑剤、充填剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を挙げることができる。

[0065] <<物性>>

紫外線硬化型液体现像剤中に含まれるトナー粒子の濃度が2質量%の場合に、粘度は25℃において0.5~10mPa・s、体積抵抗率は $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。上記範囲であると、トナー粒子

の液体现像剤中での電気泳動速度が適切であり、プリント速度が良好になる。また、静電潜像の電位が低下しにくく、高い光学濃度が得られ、画像ボケを抑制できる。

[0066] <<用途>>

紫外線硬化型液体现像剤を基材に塗布し、その表面を開放したまま光硬化させる用途としては、以下の各種用途を挙げることができる。

自動車用塗料、木工コーティング、ポリ塩化ビニル（PVC）床コーティング、窯業壁コーティング、建材用コーティング、樹脂ハードコート、メタライズベースコート、フィルムコーティング、液晶ディスプレイ（LCD）用コーティング、プラズマディスプレイ（PDP）用コーティング、光ディスク用コーティング、金属コーティング、光ファイバーコーティング、印刷インキ、平版インキ、金属缶インキ、スクリーン印刷インキ、グラビアニス。

また、レジスト、ディスプレイ、封止剤、歯科材料、光造型材料等分野でもこのような使用方法が用いられる。

紫外線硬化性液体組成物を基材に塗布し、その表面に他の基材を貼合して光硬化させる用途としては、接着剤、粘着剤、粘接着剤、シーリング剤など公知の用途が挙げられる。

[0067] <<紫外線光源>>

紫外線硬化型液体现像剤を硬化させる為の紫外線の光源としては、公知のものが利用できる。具体的な光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザ、冷陰極管、熱陰極管、ブラックライト、LED（light emitting diode）等が適用可能である。紫外線硬化型液体现像剤は、紙やフィルムなどの記録媒体へのインク着弾又は転写後に紫外線を照射することが好ましい。紫外線照射には、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、熱陰極管、水銀ランプもしくはブラックライト、LED等を用いることができる。紫外線の照射量は、0.1～1000 mJ/cm²であることが好ましい。

実施例

[0068] 以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の記述中において、特に断りのない限り、「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

下記の実施例及び比較例で使用了各材料について説明する。

[0069] <実施例 1>

(紫外線硬化型液体现像剤の作製)

セパラブルフラスコ中に、ニユクレル N 1 5 2 5 (エチレン-メタクリル酸樹脂/三井デュポンポリケミカル株式会社製) 2 5 部と、化合物 (A - 1 3) 7 5 部を投入した。スリーワンモーターで、2 0 0 r p m で攪拌しながら、オイルバス中で 1 3 0 °C まで 1 時間かけて昇温した。1 3 0 °C で 1 時間保持した後、1 時間あたり - 1 5 °C の速度で徐冷し、トナー粒子前駆体を作製した。得られたトナー粒子前駆体は、白色のペースト状であった。

当該トナー粒子前駆体 5 9 . 4 0 部を、以下の各成分とともに、遊星式ビーズミル (クラシックライン P - 6 / フリッチュ社) に充填し、室温で 4 時間 2 0 0 r p m にて粉碎して、トナー粒子分散体 (固形分 2 0 質量%) を得た。

- ・顔料 (ピグメントブルー 1 5 : 3) : 4 . 9 5 部
- ・荷電補助剤 (トリスチアリン酸アルミニウム) : 0 . 2 部
- ・化合物 (A - 1 3) : 3 5 . 4 5 部
- ・直径 0 . 5 m m のジルコニアビーズ

得られたトナー粒子は平均粒径 0 . 8 5 μ m であった (日機装株式会社製 ナノトラック 1 5 0 にて測定)。

当該トナー粒子分散体 1 0 . 0 部に以下の各成分を加え、紫外線硬化型液体现像剤を得た。

- ・帯電制御剤としての水素添加レシチン (レシノール S - 1 0 / 日光ケミカルズ株式会社製) : 0 . 1 部

- ・ カチオン重合性液状モノマーとしての化合物（A-13）：87.7部
- ・ 光重合開始剤としての化合物（B-18）：0.5部
- ・ 光重合増感剤としての2,4-ジエチルチオキサントン：1.0部
- ・ 式（5）で表される化合物としての化合物（C-4）：1.0部

[0070]（実施例2～8、比較例1及び2）

実施例1で用いたカチオン重合性液状モノマー、光重合開始剤及び式（5）で表される化合物を表1の通りに変更し、実施例2～8、比較例1及び2の紫外線硬化型液体现像剤を得た。なお、表中の組成は質量比を示す。

表中において、カチオン重合性液状モノマーとしての「A-3」、「A-4」、「A-5」、「A-13」及び「A-32」は先に挙げたビニルエーテル化合物の化合物番号を示す。

また、表中において、化合物（5）としての「C-4」及び「C-7」は先に挙げた化合物（5）の化合物番号を示す。

また、光重合開始剤としてのWP1113は、和光純薬工業株式会社製、ジフェニルヨードニウム塩タイプの光カチオン重合開始剤を示す。

<性能評価>

得られた紫外線硬化型液体现像剤を用いて、下記のように評価を行った。

（定着性）

得られた紫外線硬化型液体现像剤を遠心分離により沈降させ上澄みを除去後、均一に混ぜる工程により、固形分30質量%になるように濃縮した、室温25℃、湿度5%RHの環境下、ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人化成製、パンライト：PC-2151、厚み0.3mm）上に、紫外線硬化型液体现像剤を滴下し、ワイヤーバー（osp-1.5又はosp-8.0）〔供給先：松尾産業株式会社〕を用いてバーコートを行い、ランプ出力120mW/cm²の高圧水銀ランプにより波長365nmの光を照射して、硬化膜を形成した。

加熱する場合は、バーコートを行った後、光を照射する直前に、膜上にIRヒーターをあてる工程を追加する。膜の表面はおよそ30～50℃になる

。

前記ワイヤーバーにより形成された膜厚は、それぞれ以下の通りである。

○ s p - 1. 5 : 1. 5 μm (表 1 において「薄膜」とする)

○ s p - 8. 0 : 8. 0 μm (表 1 において「厚膜」とする)

上記手法で形成した硬化膜の表面にタック (粘着性) がなく完全に硬化した時の照射光量を測定し、以下の基準で評価した。

A : 2 0 0 m J / c m ²

B : 1 0 0 0 m J / c m ²

C : 2 , 0 0 0 m J / c m ² で硬化せず

A 又は B を良好と判断した。

[0071] (画像形成)

得られた紫外線硬化型液体现像剤を、図 1 及び図 2 に示す画像形成装置を用いて、画像をポリエチレンテレフタレート (PET) シート上に形成し、得られた画像の良否を確認した。

具体的な手順は、以下の通りである。

(1) 現像ローラ 5 3 C、感光体 5 2 C、一次転写ローラ 6 1 C が離間され、非接触の状態、図 1 の矢印の方向に回転差駆動させる。このときの回転速度は 2 5 0 m m / s e c とした。

(2) 現像ローラ 5 3 C と感光体 5 2 C とを押し圧 5 N / c m で接触させ、DC 電源を用いてバイアスを設定した。現像バイアスは 1 0 0 ~ 4 0 0 V が好ましく、2 0 0 V とした。

(3) 感光体 5 2 C、一次転写ローラ 6 1 C を押し圧一定で接触させ、DC 電源を用いてバイアスを設定した。転写バイアスは 1 0 0 0 V とした。

(4) 二次転写ユニット 3 0、二次転写ローラ 3 1 を押し圧一定で接触させ、DC 電源を用いてバイアスを設定した。転写バイアスは 1 0 0 0 V とした。

。

(5) 硬化型液体现像剤を現像液タンク 1 0 C に供給し、記録媒体 8 0 として OK トップコート (王子製紙製) の一部にポリエチレンテレフタレート (

PET) シート (帝人化成製、パンライト : PC-2151、厚み 0.3 mm) を貼付したものをを用いて、PET シート上に全面印刷のベタ画像を形成し評価した。

画像は、画像形成装置をクリーニングして紫外線硬化型液体现像剤をセットした後の初期段階、及び 3 日後に行い、この間、装置内のクリーニングは行わなかった。画像の良否は目視で確認し、以下の基準で評価した。

A : 高濃度で均一なベタ画像が得られた

B : 若干の濃度ムラ、又は若干の画像ボケが見られたが、概ね良好な画像が得られた

C : 激しい濃度ムラや画像ボケが発生し現像不十分な箇所が観察された、またはほぼ現像できず、装置内のクリーニングが必要であった

上記初期段階、及び 3 日後の画質において、A 又は B のものを良好と判断した。

[0072] (保存安定性)

各紫外線硬化型液体现像剤を、遮光瓶に入れて密栓して 50°C の保存環境下で保存し、保存後 / 保存前の粘度比が 1.1 以下に保つことができた日数で、以下の基準で評価した。

A : 10 日以上

B : 3 日以上 10 日未満

C : 3 日未満

A 又は B を良好と判断した。これらの評価結果を表 1 に示す。

[0073]

[表1]

表1 紫外線硬化型液体现像剤の評価結果

| | 重合性 液状モノマー | | 光重合 開始剤 | 式(5) で表される 化合物 | 評価 | | | | | |
|------|------------------|-------|------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----|-----------|
| | 種 | 組成 | | | 定着性 | | | 画像形成 | | 保存安 定性 |
| | | | | | 加熱無 薄膜 | 加熱無 厚膜 | 加熱有 厚膜 | 初期 段階 | 3日後 | |
| 実施例1 | (A-13) | - | (B-18) | (C-4) | A | C | A | A | A | A |
| 実施例2 | (A-13) | - | (B-20) | (C-4) | A | C | A | A | A | A |
| 実施例3 | (A-13) | - | (B-24) | (C-4) | A | C | A | A | A | A |
| 実施例4 | (A-13) /(A-3) | 90/10 | (B-18) | (C-4) | A | C | A | A | A | A |
| 実施例5 | (A-5) | - | (B-18) | (C-4) | A | C | A | A | B | A |
| 実施例6 | (A-32) | - | (B-18) | (C-4) | A | C | A | A | B | A |
| 実施例7 | (A-4) | - | (B-18) | (C-4) | A | C | B | A | B | A |
| 実施例8 | (A-4) | - | (B-18) | (C-7) | A | C | B | A | B | B |
| 比較例1 | (A-13) | - | WPI-113 | (C-7) | A | C | C | - | - | B |
| 比較例2 | (A-13) | - | (B-18) | なし | A | C | C | - | - | B |

[0074] 実施例1～8は、3日後においても画質の低下が少なかった。これは装置内部の部材の汚染が防止されたことを意味する。

実施例1～8の評価結果から、本発明の紫外線硬化型液体现像剤により、定着性と保存安定性の両立が実現できることがわかる。

符号の説明

[0075] 10C、10M、10Y、10K：現像液容器、11C：製膜対向電極、12C：回収ユニット、13C、13M、13Y、13K：現像液供給ポンプ、14C：現像液回収ポンプ、20：プリウエットローラ、21：プリウエット対向ローラ、30：二次転写ユニット、31：二次転写ローラ、40：中間転写ベルト、41：ベルト駆動ローラ、42：従動ローラ、50C、50M、50Y、50K：画像形成ユニット、51C、51M、51Y、51K：現像ユニット、52C、52M、52Y、52K：感光体、53C：現像ローラ、54C：濃縮ローラ、55C：クリーニングローラ、56C：露光ユニット、57C：帯電ユニット、58C：除電ユニット、59C：回収ブレード、60C、60M、60Y、60K：一次転写ユニット、61C、61M、61Y、61K：一次転写ローラ、80：記録媒体、90：現像剤硬化ユニット

請求の範囲

[請求項1]

バインダー樹脂及び顔料を含むトナー粒子、カチオン重合性液状モノマー、並びに光重合開始剤を含む紫外線硬化型液体现像剤であって、

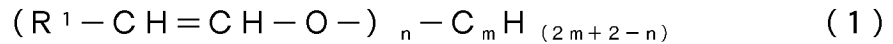
該カチオン重合性液状モノマーが、下記式（１）で表される化合物を含み、

該光重合開始剤が、下記式（２）、（３）又は（４）で表される化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含み、

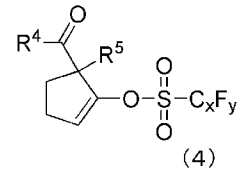
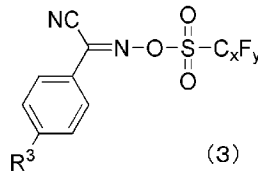
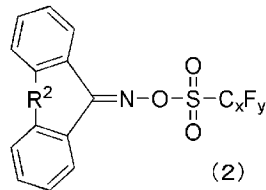
該トナー粒子が、該カチオン重合性液状モノマーに不溶であり、

該紫外線硬化型液体现像剤が、下記式（５）で表される化合物を含む

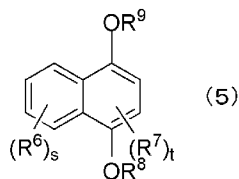
ことを特徴とする紫外線硬化型液体现像剤。



（式（１）において、 m は４～５０の整数を表し、 n は１以上の整数を表す。 R^1 は水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表す。）



（式中、 R^2 は、単結合、又は-S-を表す。 R^3 は、炭素数１～６のアルキル基、又は炭素数１～６のアルコキシ基を表す。 R^4 は、炭素数６～１４のアリール基である。 R^5 は、水素原子、又は炭素数１～３のアルキル基である。 x は１～８の整数を表し、 y は３～１７の整数を表す。）

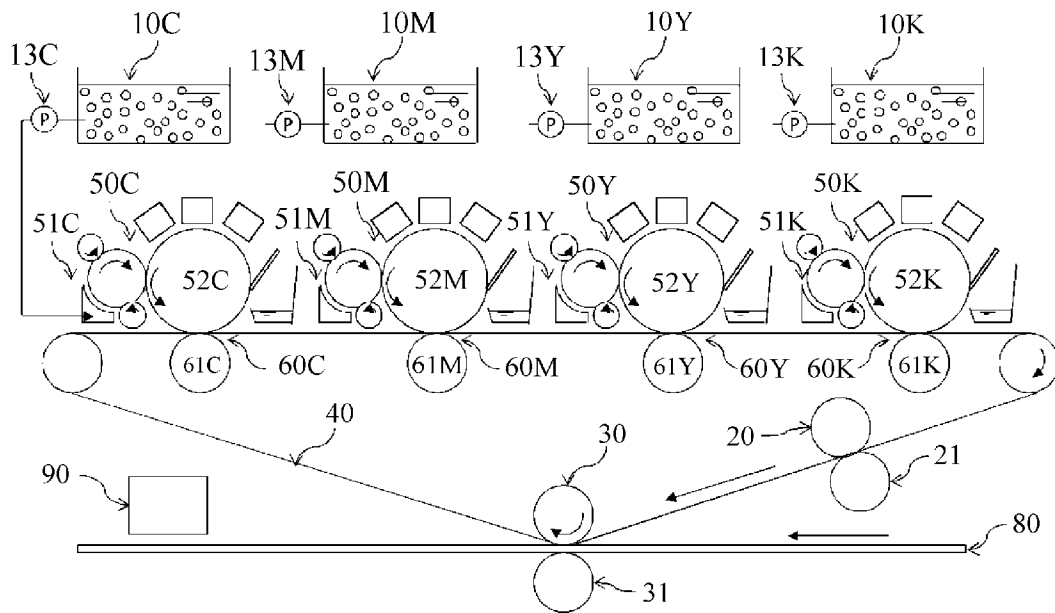


（式（５）において、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、アルキル

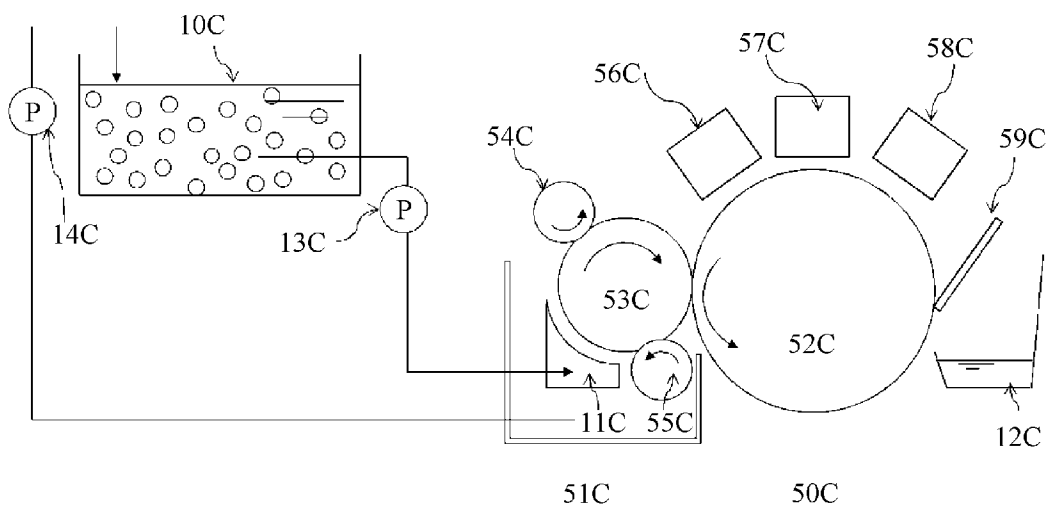
基、アラルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基又はハロゲン原子を表す。s及びtは、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、炭素数1～30のアルキル基、グリシジル基、アラルキル基、又はPh-O-X-で表される基（Phはフェニルであり、Xは炭素数1～6のアルキレン基である）を表す。）

- [請求項2] 前記式(5)において、R⁸及びR⁹が、それぞれ独立して、炭素数10～18のアルキル基、又は炭素数7～20のアラルキル基である、請求項1に記載の紫外線硬化型液体现像剤。
- [請求項3] 前記式(1)において、nが2以上の整数である請求項1又は2に記載の紫外線硬化型液体现像剤。
- [請求項4] 前記式(1)において、mは14～22の整数である請求項1～3のいずれか1項に記載の紫外線硬化型液体现像剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03G9/125 (2006.01) i, G03G9/13 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03G9/125, G03G9/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2016-130012 A (CANON INC.) 21 July 2016, example 27 & US 2017/0336728 A1, example 27 & WO 2016/111380 A1 & EP 3242897 A1 & CN 107108774 A & KR 10-2017-0102325 A | 1-4 |
| A | JP 2017-68246 A (CANON INC.) 06 April 2017, paragraph [0068], example 1 & US 2017/0090325 A1, example 1 & EP 3151067 A1 & CN 106909034 A | 1-4 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 January 2019 (15.01.2019)

Date of mailing of the international search report
29 January 2019 (29.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/040809

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 10-186660 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 14 July 1998, paragraph [0017] & US 6042988 A, column 7 | 1-4 |
| A | JP 2006-65211 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 09 March 2006, paragraph [0168] z33 (Family: none) | 1-4 |
| A | JP 2012-46435 A (EIWEISS CHEMICAL CORPORATION) 08 March 2012, paragraph [0095] (Family: none) | 1-4 |

<Concerning the subject of the search>

Claims 1-4 disclose a wide variety of compounds as a "compound represented by formula (5)," but the description discloses only an "ultraviolet ray-curable liquid developer" using a "compound (C-4, C-10) represented by formula (5)" where "s=0, t=0, and R⁸ and R⁹ is an alkyl group having 1-30 carbon atoms".

The description (paragraphs [0006], [0007]) states that the "compound represented by formula (5) improves the solubility of a photopolymerization initiator in a cationic polymerizable liquid monomer, allows the photopolymerization initiator to exist stably in the developer by stacking with the photopolymerization initiator, "prevents cleavage of the initiator when not fixed and promotes a polymerization reaction when fixed", and "enables both fixation and storage stability", but it is not experimentally verified that compounds other than those in the Examples also exhibit the same actions and effects.

For example, comparing a case in which s and t are each an integer of 1 or greater, and R⁶ and R⁷ are each an aralkyl group, an aryloxy group, or a halogen atom with a case in which R⁶ and R⁷ are each a hydrogen atom (Example: s=0, t=0), it is recognized that since the compound represented by formula (5) has a part (aryl group, etc.) having a large volume, or a part (carbon atom, halogen atom, etc.) having a high polarity, and the compound represented by formula (5), wherein R⁸ and R⁹ are each elements other than an alkyl group having 1-30 carbon atoms, has a part (aryl group, etc.) having a large volume, or a part (carbon atom, halogen atom, etc.) having a high polarity, the compound represented by formula (5) has an effect on "solubility and stacking".

Accordingly, the invention in claims 1-4 is beyond the scope disclosed in the specification and does not comply with the requirements for support under PCT Article 6.

Thus, the scope of the search was limited to that supported by and disclosed in the specification, in other words, to the "ultraviolet ray-curable liquid developer" using a "compound (C-4, C-10) represented by formula (5)" where "s=0, t=0, and R⁸ and R⁹ are each an alkyl group having 1-30 carbon atoms". Since a meaningful search cannot be carried out for ultraviolet ray-curable liquid developers other than said ultraviolet ray-curable liquid developer, a search was not carried out.

| | | | |
|--|---|----------------|------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03G9/125(2006.01)i, G03G9/13(2006.01)i | | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G03G9/125, G03G9/13 | | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年 | | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CPlus/REGISTRY (STN) | | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | |
| A | JP 2016-130012 A (キヤノン株式会社) 2016.07.21, 実施例 27 & US 2017/0336728 A1, example 27 & WO 2016/111380 A1 & EP 3242897 A1 & CN 107108774 A & KR 10-2017-0102325 A | 1-4 | |
| A | JP 2017-68246 A (キヤノン株式会社) 2017.04.06, [0068] 実施例 1 & US 2017/0090325 A1, example 1 & EP 3151067 A1 & CN 106909034 A | 1-4 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | |
| の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | |
| 国際調査を完了した日 15.01.2019 | 国際調査報告の発送日 29.01.2019 | | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 福田 由紀 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 | 2H | 9112 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 10-186660 A (東京応化工業株式会社) 1998. 07. 14, [0017] & US 6042988 A, column 7 | 1 - 4 |
| A | JP 2006-65211 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 03. 09, [0168] z 3 3 (ファミリーなし) | 1 - 4 |
| A | JP 2012-46435 A (アイバイツ株式会社) 2012. 03. 08, [0095] (ファミリーなし) | 1 - 4 |

<調査の対象について>

請求項1-4には、「式(5)で表される化合物」として広範囲のものが記載されているが、明細書には、「 $s=0$ 、 $t=0$ 、 R^8 、 R^9 が炭素数1~30のアルキル基」である「式(5)で表される化合物(C-4, C-10)」を用いた「紫外線硬化型液体现像剤」が記載されているのみである。

明細書([0006]、[0017])には、「式(5)で表される化合物」は、「光重合開始剤のカチオン重合性液状モノマーに対する溶解性を向上させ、さらに光重合開始剤とスタッキングすることにより現像剤中に安定に存在させ」、「定着時以外は開始剤の開裂を防止し定着時には重合反応を促進させる働き」をし、「定着性と保存安定性の両立が可能」となる点が記載されているが、実施例以外の形態の化合物であっても、同様の作用効果を奏する点については、実験的に検証されていない。

例えば、 s 、 t が1以上の整数であって、 R^6 、 R^7 がアラルキル基、アリーロキシ基、ハロゲン原子などであった場合、水素原子であった場合(実施例： $s=0$ 、 $t=0$)と比較すると、嵩高かったり(アリーロ基など)、極性が強い部分(酸素原子やハロゲン原子など)を有したりし、 R^8 、 R^9 が炭素数1~30のアルキル基以外のものも、嵩高かったり(アリーロ基など)、極性が強い部分(酸素原子など)を有しているため、上記「溶解性やスタッキング」に影響するものと考えられる。

したがって、請求項1-4に係る発明は、明細書に記載された範囲を超えるものであり、PCT第6条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている「 $s=0$ 、 $t=0$ 、 R^8 、 R^9 が炭素数1~30のアルキル基」である「式(5)で表される化合物」を用いた「紫外線硬化型液体现像剤」について行い、それ以外の紫外線硬化型液体现像剤については、有意義な調査を行うことができないため、調査は行わなかった。