

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-24871  
(P2008-24871A)

(43) 公開日 平成20年2月7日(2008.2.7)

| (51) Int.Cl.                | F I            | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| <b>C09D 11/00 (2006.01)</b> | C09D 11/00     | 2C056       |
| <b>B41M 5/00 (2006.01)</b>  | B41M 5/00 E    | 2H186       |
| <b>B41J 2/01 (2006.01)</b>  | B41M 5/00 A    | 4J039       |
|                             | B41J 3/04 1O1Y |             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2006-200851 (P2006-200851)  
(22) 出願日 平成18年7月24日 (2006.7.24)

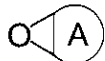
(71) 出願人 306037311  
富士フイルム株式会社  
東京都港区西麻布2丁目26番30号  
(74) 代理人 100079049  
弁理士 中島 淳  
(74) 代理人 100084995  
弁理士 加藤 和詳  
(74) 代理人 100085279  
弁理士 西元 勝一  
(74) 代理人 100099025  
弁理士 福田 浩志  
(72) 発明者 渡邊 孝太郎  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内  
Fターム(参考) 2C056 EA04 FB01 FC01 HA44  
最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、放射線の照射に対して高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができ、更に、硬化により形成される画像が柔軟性を有するインク組成物及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することにある。また、本発明のさらなる目的は、放射線の照射により高感度で硬化可能なインク組成物を用いて得られた印刷物、平版印刷版、及び、平版印刷版の作製方法を提供することにある。

【解決手段】少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするインク組成物。



一般式 (I)

〔一般式中、Aはピシクロ環又はトリシクロ環を形成する原子団を表す。〕

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

## 【化 1】



## 一般式 (I)

〔一般式中、A はピシクロ環又はトリシクロ環を形成する原子団を表す。〕

## 【請求項 2】

着色剤を含有する請求項 1 に記載のインク組成物。

## 【請求項 3】

インクジェット記録用である請求項 1 又は請求項 2 に記載のインク組成物。

## 【請求項 4】

被記録媒体上に、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程、及び、

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

## 【請求項 5】

前記活性放射線が、発光ピーク波長が 350 ~ 420 nm の範囲にあり、且つ、被記録媒体表面での最高照度が 10 ~ 2,000 mW/cm<sup>2</sup> となる紫外線を発生する発光ダイオードにより照射される紫外線である請求項 4 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 6】

請求項 4 又は請求項 5 に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物。

## 【請求項 7】

支持体上に、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を吐出する工程、及び、

吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化させることにより、当該インク組成物が硬化してなる疎水性画像を前記支持体上に形成する工程、を含む平版印刷版の製造方法。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の平版印刷版の製造方法によって製造された平版印刷版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット記録用として好適に用いられるインク組成物、インクジェット記録方法、及びこれを用いた印刷物、更に、該インク組成物を用いて得られる平版印刷版並びに平版印刷版の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

3員環、4員環などの環状エーテル化合物は、高い反応性を示すことが知られており、光カチオン重合や酸無水物を用いる熱重合が適用される硬化性組成物に含まれる重合性化合物として利用されている (例えば、特許文献 1 及び 2、参照)。

## 【0003】

一方、画像データ信号に基づき、紙などの被記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び熔融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。中でも、インクジェット方式は、安価な装置で実施可能であり、且つ、必要とされる画像部のみにインクを射出して被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。更に、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

インクジェット方式によれば、普通紙のみならずプラスチックシート、金属板など非吸

10

20

30

40

50

水性の被記録媒体にも印字可能であるが、印字する際の高速化及び高画質化が重要な課題となっており、印字後の液滴の乾燥、硬化に要する時間が、印刷物の生産性や印字画像の鮮鋭度に大きく影響する性質を有している。

【0004】

インクジェット方式の一つとして、放射線の照射により、硬化可能なインクジェット記録用インクを用いた記録方式がある。この方法によれば、インク射出後直ちに又は一定の時間後に放射線照射し、インク液滴を硬化させることで、印字の生産性が向上し、鮮鋭な画像を形成することができる。

紫外線などの放射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達成することにより、放射線に対し高い硬化性が付与され、インクジェット記録の生産性向上、消費電力低減、放射線発生器への負荷軽減による高寿命化、不十分硬化に基づく低分子物質の揮発発生防止など、多くの利益が生じる。また、高感度化は、特にインクジェット記録用インクにより形成された画像の強度を向上させ、特に、平版印刷版の形成に応用した場合、画像部の硬化強度が高まることになり、高耐刷性が得られることになる。

【0005】

このような放射線、例えば、紫外線による硬化型インクジェット方式は、比較的低臭気であり、速乾性、インク吸収性の無い被記録媒体への記録が出来る点で、近年注目されつつあり、被記録媒体への密着性に優れ、紫外線硬化時の収縮率が小さいカチオン重合型インク組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照）。但し、これらカチオン重合型インクは、経時で発生した酸に基づく反応により、保存時の安定性が充分ではなく、実用化には大きな障害となっていた。このため、保存安定性を改良する試みとして、塩基性化合物や熱塩基発生剤を添加する技術が提案されている（例えば、特許文献4～6参照）が、塩基性化合物が露光により発生した酸の機能を阻害するためにインクの硬化感度が低下するという新たな問題が発生することがわかった。

【0006】

しかし、近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力するデジタル化技術が広く普及し、それに対応した新しい画像出力方式が求められるようになった。特に、現像液による処理を経ないで印刷版を作製する方法が検討され、インクジェット記録用インク組成物によって直接平版印刷版を作製する方法が検討されている（例えば、特許文献7参照）。これは、好ましくは親水性の支持体表面にインクジェット方式等によってインクを画像様に吐出し、これに活性放射線に照射して硬化させ、所望の画像（好ましくは、疎水性画像）を有する印刷版を得るものである。

平版印刷版の画像部を形成するためには、支持体上に吐出されたインク液滴が滲みを生じることなく速やかに硬化すること、硬化した画像部の強度や支持体との密着性に優れること、平版印刷版を印刷機に装着する際の支持体の撓みに対して画像部がよく追従してクラックなどの損傷を生じないことが望まれており、このような用途に適したインク組成物が望まれているのが現状である。特に、カチオン重合型インクの感度向上を目的として用いられる多官能環状エーテルは、硬化により得られる重合体が高度に架橋した3次元構造を有するため、インク硬化後の被膜の柔軟性が低下するという問題があり、改良が望まれているのが現状である。

【特許文献1】特開平11-43540号公報

【特許文献2】特開平11-60702号公報

【特許文献3】特開平9-183928号公報

【特許文献4】特開2003-312121公報

【特許文献5】特開2003-341217公報

【特許文献6】特開2004-91558公報

【特許文献7】特開昭54-117203号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、放射線の照射に対して高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができ、更に、硬化により形成される画像が柔軟性を有するインク組成物及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

また、本発明のさらなる目的は、放射線の照射により高感度で硬化可能なインク組成物を用いて得られた印刷物、平版印刷版、及び、平版印刷版の作製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

< 1 > 少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式 ( I ) で表される化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

10

【0009】

【化1】



一般式 ( I )

〔一般式中、Aはピシクロ環又はトリシクロ環を形成する原子団を表す。〕

< 2 > 着色剤を含有する< 1 >に記載のインク組成物である。

< 3 > インクジェット記録用である< 1 >又は< 2 >に記載のインク組成物である。

< 4 > 被記録媒体上に、< 1 >乃至< 3 >のいずれか1つに記載の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、及び、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程、を含むインクジェット記録方法である。

20

< 5 > 前記活性放射線が、発光ピーク波長が350～420nmの範囲にあり、且つ、被記録媒体表面での最高照度が10～2,000mW/cm<sup>2</sup>となる紫外線を発生する発光ダイオードにより照射される紫外線である< 4 >に記載のインクジェット記録方法である。

< 6 > < 4 >又は< 5 >に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物である。

< 7 > 支持体上に、< 1 >乃至< 3 >のいずれか1つに記載のインク組成物を吐出する工程、及び、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化させることにより、当該インク組成物が硬化してなる疎水性画像を前記支持体上に形成する工程、を含む平版印刷版の製造方法である。

30

< 8 > < 7 >に記載の平版印刷版の製造方法によって製造された平版印刷版である。

【0010】

本発明のインク組成物は、特に、インクジェット記録用インク組成物として好適に用いることができ、紫外線等の放射線により高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができる。

本発明における、少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式 ( I ) に記載の化合物は、側鎖間のファンデルワールス力が大きく、結晶性が良好である。単官能のこのような化合物をインク組成物に添加することで分子間架橋構造、即ち、共有結合性の架橋構造に比較して運動性に優れる物理的な架橋構造を形成するため、適切な組成でこれをインク組成物中に添加することにより、高密度架橋構造を達成する目的で汎用される多官能重合性化合物を多量に含むことなく、高密度の硬化膜が形成され、且つ、分子間架橋構造に起因し、形成された硬化被膜の柔軟性にも優れることになる。

40

また、インクジェット記録方法を適用することで、非吸収性の被記録媒体上にインク組成物を射出した場合においても、高感度で硬化し、強度の高い画像部領域をデジタルデータに基づき直接形成しうる。従って、本発明のインク組成物は平版印刷版、特に、A2版以上の大面積の平版印刷版、の作製にも好適に使用され、これにより得られた平版印刷版は耐刷性に優れたものとなる。

50

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明によれば、放射線の照射に対して高感度で硬化し、高画質の画像を形成することができ、更に、硬化により形成される画像が柔軟性を有するインク組成物及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

また、本発明によれば、放射線の照射により高感度で硬化可能なインク組成物を用いて得られた印刷物、平版印刷版、及び、平版印刷版の作製方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

<インク組成物>

10

本発明のインク組成物は、少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式(Ⅰ)で表される化合物(以下、適宜、「特定重合性化合物」と称する)を含有することを特徴とする。

## 【0013】

## 【化2】



## 一般式(Ⅰ)

## 【0014】

一般式中、Aはピシクロ環又はトリシクロ環を形成する原子団を表す。

20

## 【0015】

本発明のインク組成物は、放射線の照射により硬化可能な組成物である。

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

本発明における特定重合性化合物は、後述する、放射線の照射により酸を発生する化合物から発生する酸により重合反応を開始し、硬化する化合物であることが好ましい。

30

## 【0016】

本発明のインク組成物の特に好適な態様は、特定重合性化合物を含んでなるインク組成物である。以下では、インク組成物の構成を例として説明するが、当然のことながら、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0017】

〔少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式(Ⅰ)で表される化合物〕

本発明に係る特定重合性化合物について説明する。

本発明のインク組成物は、少なくとも一つのピシクロ環又はトリシクロ環に一つのオキシランを部分構造として含む下記一般式(Ⅰ)で表される化合物を含有することを特徴とする。つまり、下記一般式(Ⅰ)は、オキシランとピシクロ環又はトリシクロ環とが、オキシランを形成する三員環上の二つの炭素原子を共有して橋かけ環を形成する構造を有することを示している。

40

また、下記一般式(Ⅰ)で表される化合物は、結晶性に優れ、この特定重合性化合物には常温(25℃)で固体状を呈する化合物も含まれる。

## 【0018】

## 【化3】



## 一般式(Ⅰ)

50

## 【0019】

一般式中、Aはビシクロ環又はトリシクロ環を形成する原子団を表す。

## 【0020】

以下に、少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環、及び一つのオキシランについて詳述する。

## 【0021】

(一つのオキシラン)

本発明における特定重合性化合物は、部分構造として一つのオキシランを有する。すなわち、前記特定重合性化合物は、前記オキシランを一つのみ含んでいることを表す。オキシランを一つのみ含む場合、重合部位を極力低減した状態になるため、硬化被膜の柔軟性が向上する点で好ましい。

10

## 【0022】

本発明において、一つのオキシランは、以下に説明する少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環と、オキシランを形成する三員環上の二つの炭素原子を共有して直接結合していることを要するが、該炭素原子に置換基を有するものであってもよい。

導入しうる置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基等が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。

また、本発明におけるオキシランに導入しうる置換基の位置は任意である。

## 【0023】

20

(少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環)

本発明における特定重合性化合物は、少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環を分子内に有する。

本発明における少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環とは、鎖式構造まで開くのに必要な環原子間結合の切断の数が3回の場合をトリシクロ環、2回の場合をビシクロ環といい、そのような環構造をトリシクロ環、ビシクロ環と称する。その構造内の環を形成する原子に制限はないが、好ましくは、酸素又は炭素からなる環が好ましく、更に炭素原子からなる環が好ましい。これらの環構造を形成する炭素原子数は6～18であることが好ましく、7～12であることが好ましい。

本発明におけるビシクロ環又はトリシクロ環は、特定重合性化合物の分子内に少なくとも1つ有すればよく、好ましくは、1つ又は2つ有するものである。

30

本発明における少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環は、置換基を有するものであってもよい。導入しうる置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基が挙げられ、これらの中でもアルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。また、少なくとも一つのビシクロ環又はトリシクロ環に導入しうる置換基の位置は任意である。

## 【0024】

以下に、本発明における特定重合性化合物の代表的な具体例(a-1～a-6)を挙げるが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

40

## 【0025】

## 【化 4】

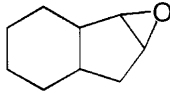
a-1



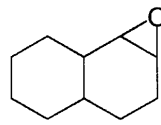
a-2



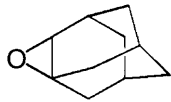
a-3



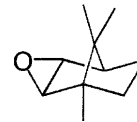
a-4



a-5



a-6



10

## 【 0 0 2 6 】

本発明における特定重合性化合物は、新実験化学講座（酸化と還元 [ I - 2 ] ）（丸善株式会社）に記載の方法で合成することができる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明のインク組成物において、特定重合性化合物の含有量は、本発明のインク組成物を構成する全固形分に対し、0.5～20質量％が好ましく、1～15質量％がより好ましく、1.5～10質量％が更に好ましい。

また、本発明における特定重合性化合物と該特定重合性化合物以外の単官能モノマーの総含有量（重合性化合物の総含有量）は、本発明のインク組成物を構成する全固形分に対し、40～90質量％が好ましく、45～80質量％がより好ましく、50～70質量％が最も好ましい。

20

## 【 0 0 2 8 】

本発明のインク組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で、特定重合性化合物と共に、以下に詳述する他の重合性化合物（カチオン重合性化合物）を併用することができる。

本発明においては、組成物の硬化時の収縮を効果的に抑制するといった観点からは、特定重合性化合物と、他の重合性化合物として以下に説明するような、エポキシ化合物又は特定重合性化合物に含まれない他のオキセタン化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物と、ビニルエーテル化合物とを併用することが好ましい。

30

## 【 0 0 2 9 】

〔他の重合性化合物〕

本発明に併用しうるカチオン重合性化合物は、後述する、放射線の照射により酸を発生する化合物から発生する酸により重合反応を開始し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、光カチオン重合性モノマーとして知られる各種公知のカチオン重合性のモノマーを使用することができる。カチオン重合性モノマーとしては、例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、同2001-40068号、同2001-55507号、同2001-310938号、同2001-310937号、同2001-220526号などの各公報に記載されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、特定重合性化合物に含まれない他のオキセタン化合物などが挙げられる。

40

## 【 0 0 3 0 】

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

芳香族エポキシドとしては、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルが挙げられ、例えば、ビスフェノールA或いはそのアルキレン

50

オキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノール A 或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0031】

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

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

【0032】

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

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

【0033】

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



## 【 0 0 3 4 】

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

## 【 0 0 3 5 】

ビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサ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、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*o*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 6 】

以下に、単官能ビニルエーテルと多官能ビニルエーテルを詳しく例示する。

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

20

30

## 【 0 0 3 7 】

また、多官能ビニルエーテルの例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。

40

50

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

【0038】

本発明に併用できる他のオキセタン化合物としては、特開2001-220526号、同2001-310937号、同2003-341217号の各公報に記載される如き、公知のオキセタン化合物を任意に選択して使用できる。本発明における特定重合性化合物に併用しうるオキセタン環を有する化合物としては、その構造内にオキセタン環を1~4個有する化合物が好ましい。このような化合物を使用することで、組成物の粘度をハンドリング性の良好な範囲に維持することが容易となり、また、インク組成物等に適用した場合において、硬化後の組成物と被記録媒体との高い密着性を得ることができる。

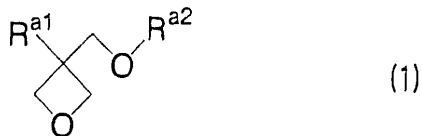
10

【0039】

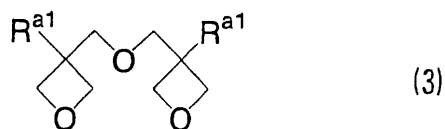
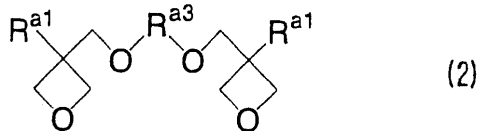
本発明に併用される分子内に1~2個のオキセタン環を有する化合物としては、下記式(1)~(3)で示される化合物等が挙げられる。

【0040】

【化5】



20



30

【0041】

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

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

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

40

50

置換基を有していてもよく、置換基としては、1～6のアルキル基、フッ素原子が挙げられる。

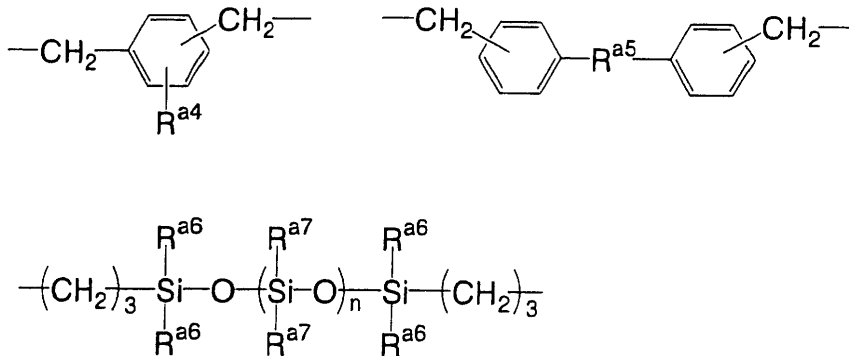
【0042】

R<sup>a3</sup>は、線状又は分枝状アルキレン基、線状又は分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基又はカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基、又は、以下に示す基を表す。アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、ポリ(アルキレンオキシ)基としては、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等が挙げられる。不飽和炭化水素基としては、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

10

【0043】

【化6】



20

【0044】

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

R<sup>a5</sup>は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、又は

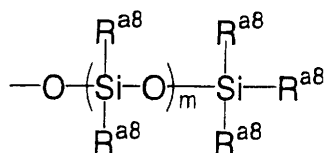
C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す。

30

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

【0045】

【化7】



40

【0046】

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

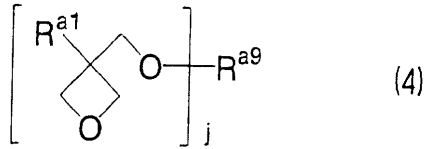
50

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

【 化 8 】



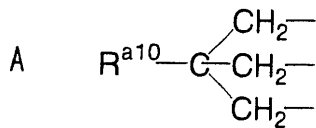
10

【 0 0 4 9 】

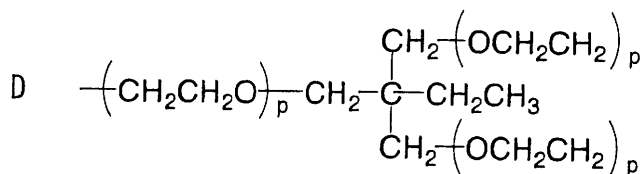
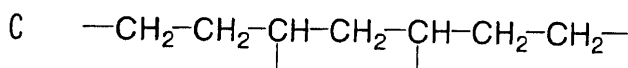
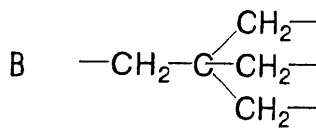
式 ( 4 ) において、 $\text{R}^{\text{a}1}$  は、前記式 ( 1 ) におけるのと同義である。また、多価連結基である  $\text{R}^{\text{a}9}$  としては、例えば、下記 A ~ C で示される基等の炭素数 1 ~ 12 の分枝状アルキレン基、下記 D で示される基等の分枝状ポリ ( アルキレンオキシ ) 基又は下記 E で示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。j は、3 又は 4 である。

【 0 0 5 0 】

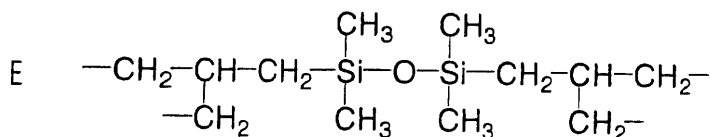
【 化 9 】



20



30



40

【 0 0 5 1 】

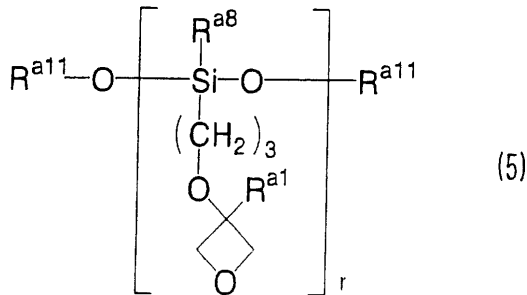
上記 A において、 $\text{R}^{\text{a}10}$  はメチル基、エチル基又はプロピル基を表す。また、上記 D において、p は 1 ~ 10 の整数である。

【 0 0 5 2 】

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

【 0 0 5 3 】

【化 1 0】



10

【 0 0 5 4】

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

【 0 0 5 5】

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

特開2004-91556号公報に記載されたオキセタン化合物も本発明に併用することができる。当該化合物は、同公報の段落番号[0022]ないし[0058]に詳細に記載されている。

20

本発明に併用される他のオキセタン化合物のなかでも、組成物の粘度と粘着性の観点から、オキセタン環を1個有する化合物を使用することが好ましい。

【 0 0 5 6】

本発明において特定重合性化合物と他のカチオン重合性化合物が併用される場合、特定重合性化合物と他のカチオン重合性化合物との含有比としては、質量比で、10:1~10:100が好ましく、10:3~10:80がより好ましく、10:5~10:60が更に好ましい。

【 0 0 5 7】

〔放射線の照射により酸を発生する化合物〕

本発明のインク組成物は、放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤」とも称する。)を含有することが好ましい。本発明においては、放射線の照射により発生した酸により、前記した重合性化合物の重合反応が生起し、硬化する。

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

30

【 0 0 5 8】

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

40

【 0 0 5 9】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)としては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromole

50

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

、  
【0060】

J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985) 10  
)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号、同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独  
20  
国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、

【0061】

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

【0062】

S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753 (1987) 40  
)、E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985)、Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987)、B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571 (1965)、P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975)、M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975)、J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988)、S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191 (1985)、H. M. Houlahan et al, Macromolecules, 21, 2001 (1988) 50

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

【0063】

10

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

20

【0064】

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

30

40

【0065】

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

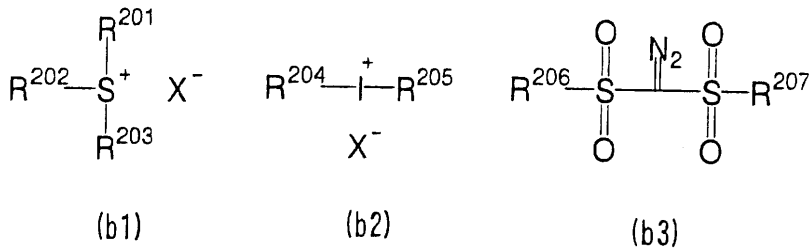
【0066】

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

【0067】

50

## 【化 1 1】



## 【0068】

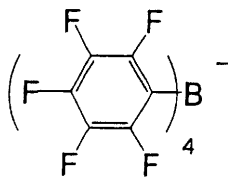
10

式 (b1) において、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$  及び  $R^{203}$  は、各々独立に有機基を表す。

$X^-$  は、非求核性アニオンを表し、好ましくはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  や以下に示す基などが挙げられ、好ましくは炭素原子を有する有機アニオンである。

## 【0069】

## 【化 1 2】



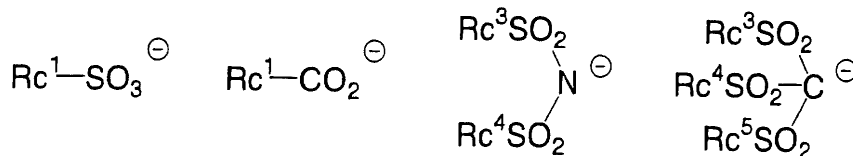
20

## 【0070】

好ましい有機アニオンとしては下式に示す有機アニオンが挙げられる。

## 【0071】

## 【化 1 3】



30

## 【0072】

$Rc^1$  は、有機基を表す。

$Rc^1$  における有機基として炭素数 1 ~ 30 のものが挙げられ、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらの複数が、単結合、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_2N(Rd^1)-$  などの連結基で連結された基を挙げることができる。

## 【0073】

40

$Rd^1$  は、水素原子、アルキル基を表す。

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

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

$Rc^3$  と  $Rc^4$  が結合して環を形成していてもよい。

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

## 【0074】

$Rc^1$ 、 $Rc^3$  ~  $Rc^5$  の有機基として、最も好ましくは 1 位がフッ素原子又はフロロ

50



アルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。

【0075】

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

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

10

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

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

20

【0079】

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

【0080】

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

【0081】

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

30

【0082】

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

【0083】

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

40

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

【0084】

$R^{201}$  ~  $R^{203}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数 1 ~ 15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3 ~ 15）、アリール基（例えば炭素数 6 ~ 14）、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 15）、ハロゲン原子、水酸基、

50

フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数 1 ~ 12 の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3つの  $R^{201} \sim R^{203}$  のうち、いずれか 1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R^{201} \sim R^{203}$  がアリール基の場合に、置換基はアリール基の p - 位に置換していることが好ましい。

【0085】

次に、化合物 (b1 - 2) について説明する。

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

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

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

【0086】

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

【0087】

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

【0088】

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

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

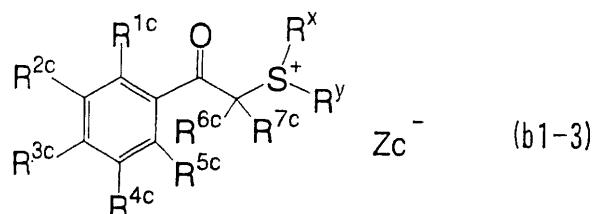
$R^{201} \sim R^{203}$  は、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0089】

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

【0090】

【化14】



【0091】

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

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

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

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

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

【0092】

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

10

【0093】

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

【0094】

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

20

【0095】

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

【0096】

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

30

【0097】

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

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

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

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

40

【0098】

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

【0099】

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

【0100】

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

50

ましくはフェニル基である。

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

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

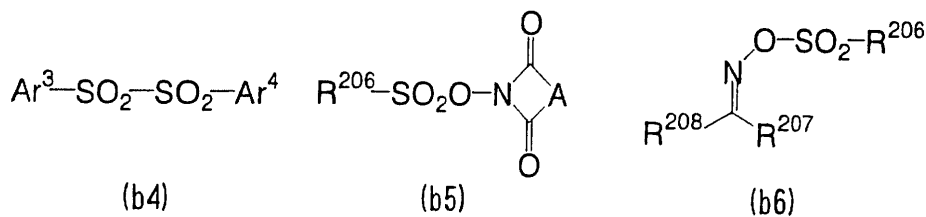
10

【0101】

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

【0102】

【化15】



20

【0103】

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

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

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0104】

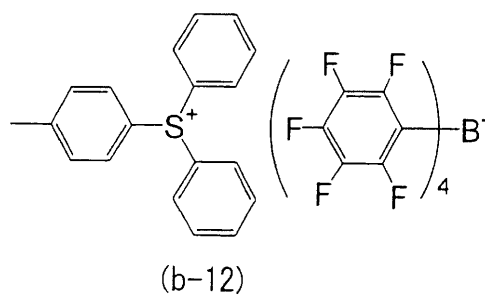
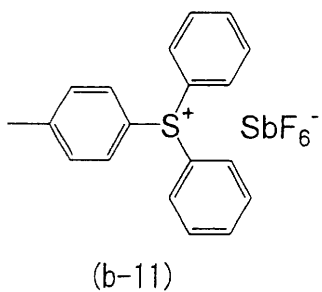
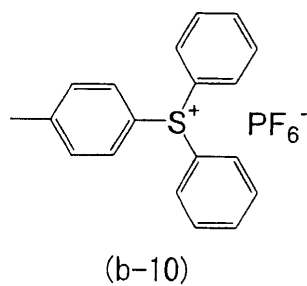
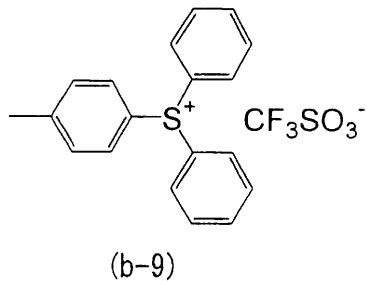
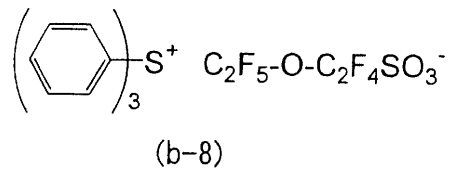
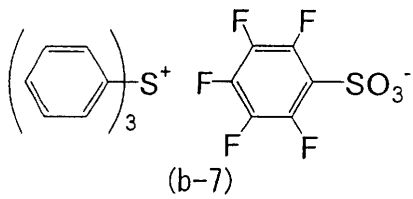
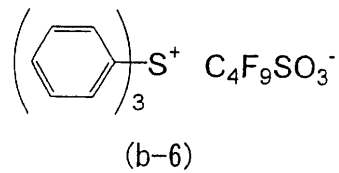
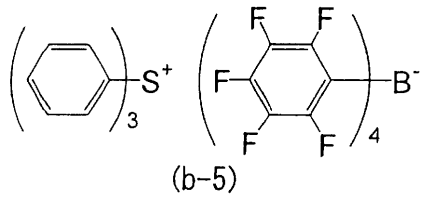
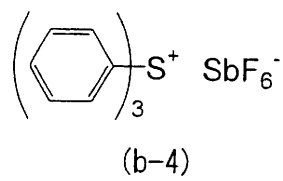
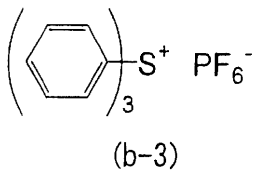
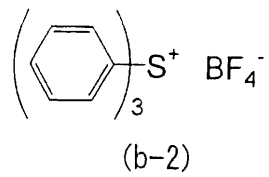
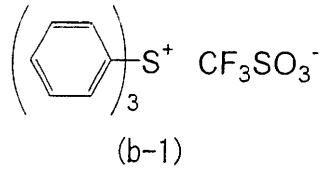
前記光酸発生剤のなかでも好ましくものとしては、式 (b1) ~ (b3) で表される化合物を挙げることができる。

30

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

【0105】

## 【化 1 6】



10

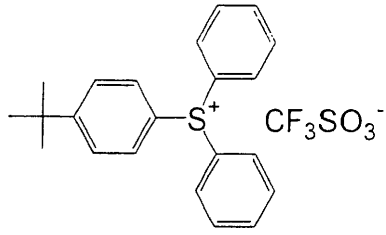
20

30

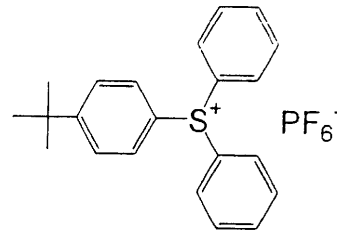
40

## 【 0 1 0 6 】

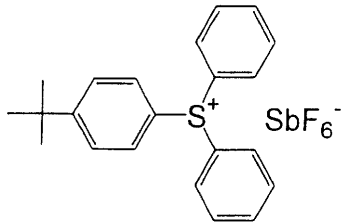
【化 17】



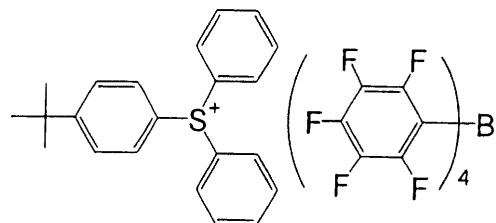
(b-13)



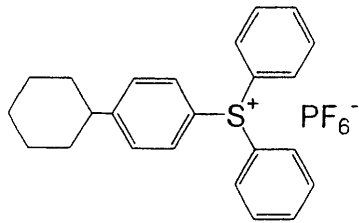
(b-14)



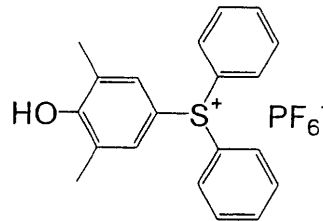
(b-15)



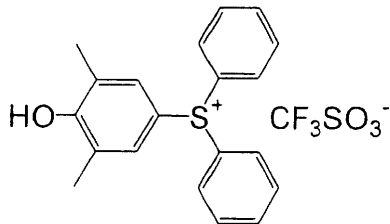
(b-16)



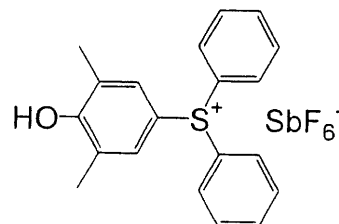
(b-17)



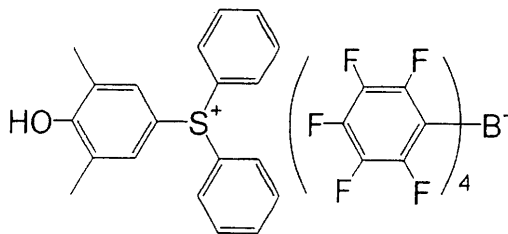
(b-18)



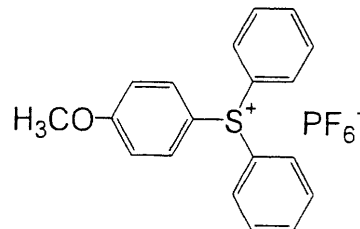
(b-19)



(b-20)



(b-21)



(b-22)

10

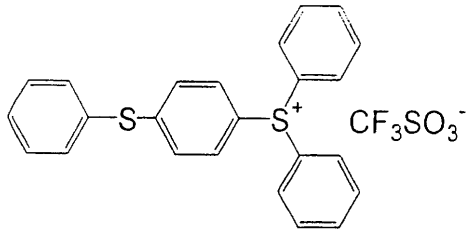
20

30

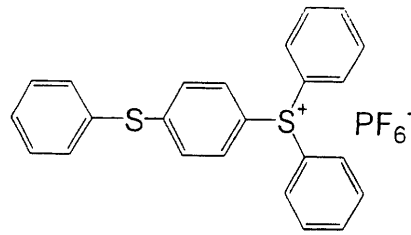
40

【 0 1 0 7 】

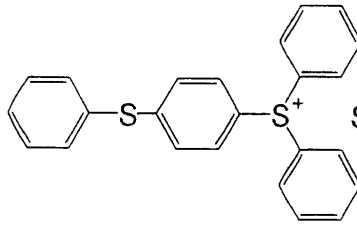
【化 1 8】



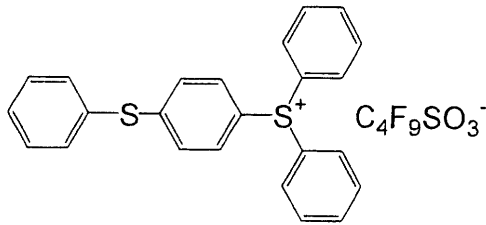
(b-23)



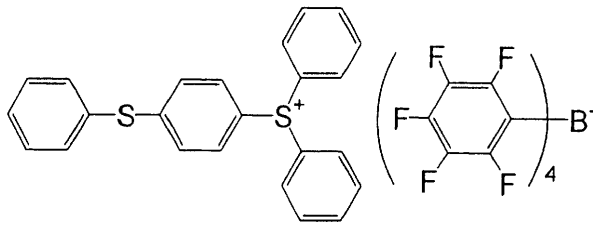
(b-24)



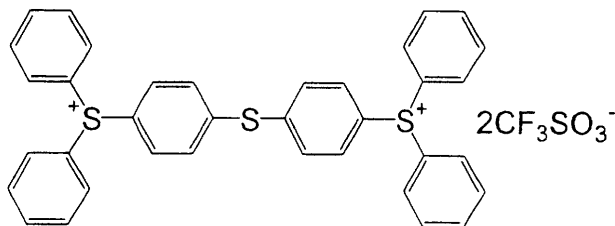
(b-25)



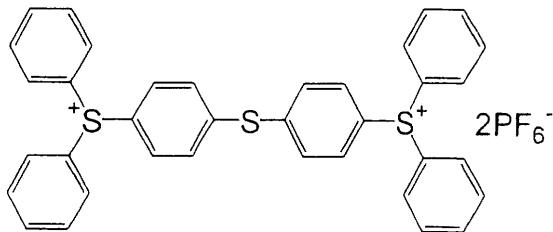
(b-26)



(b-27)



(b-28)



(b-29)

【 0 1 0 8】

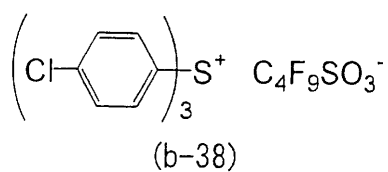
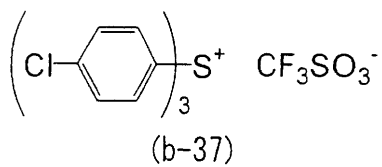
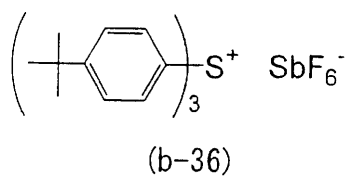
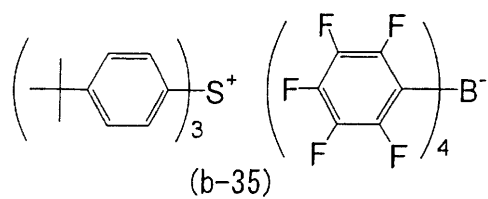
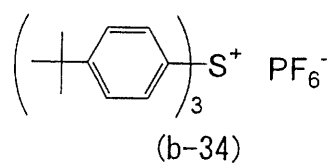
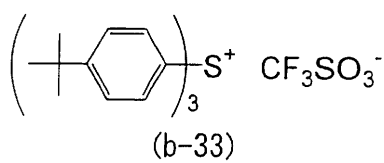
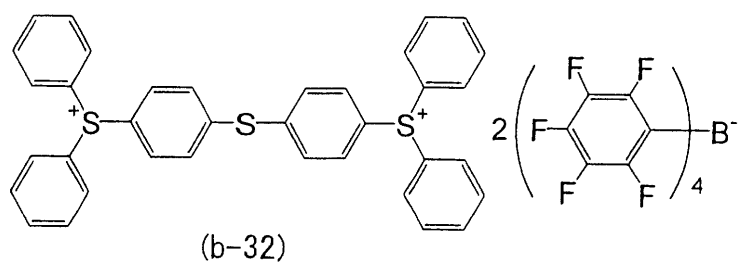
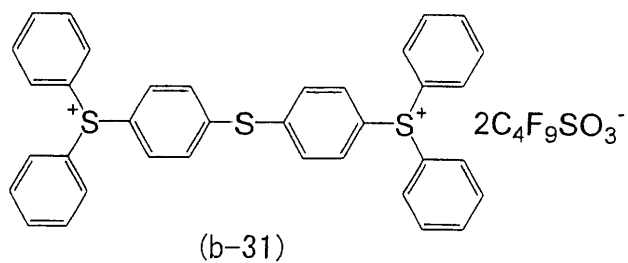
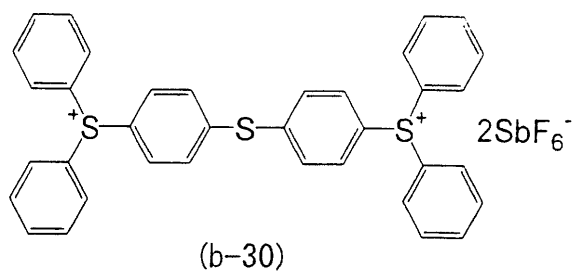
10

20

30

40

【化 1 9】



【 0 1 0 9】

10

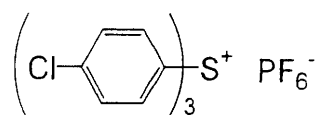
20

30

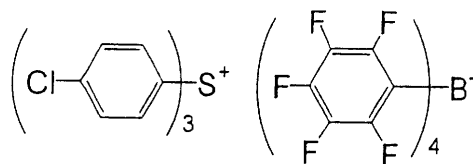
40



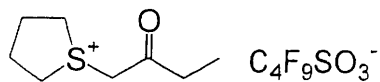
【化 2 0】



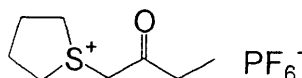
(b-39)



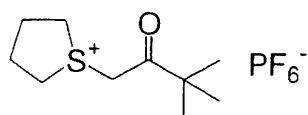
(b-40)



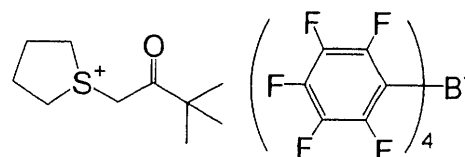
(b-41)



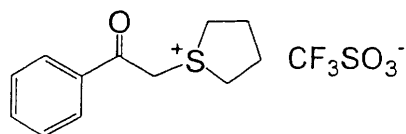
(b-42)



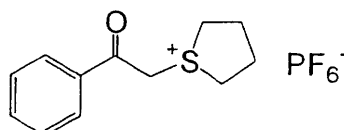
(b-43)



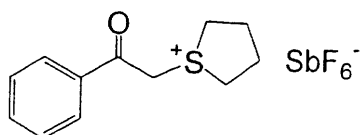
(b-44)



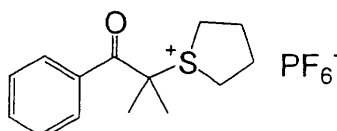
(b-45)



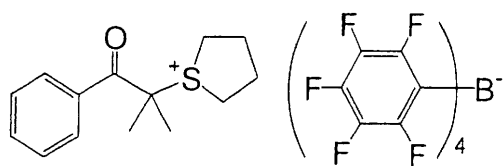
(b-46)



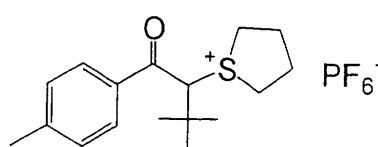
(b-47)



(b-48)



(b-49)



(b-50)

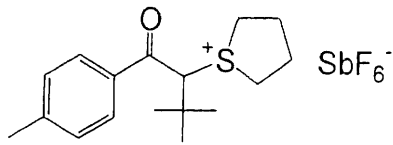
10

20

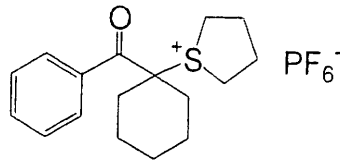
30

【 0 1 1 0】

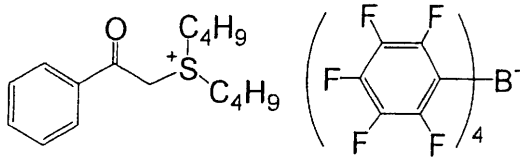
【化 2 1】



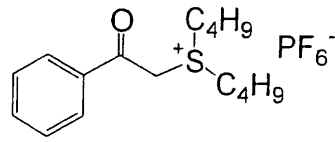
(b-51)



(b-52)

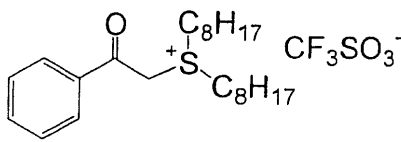


(b-53)

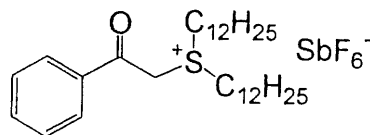


(b-54)

10

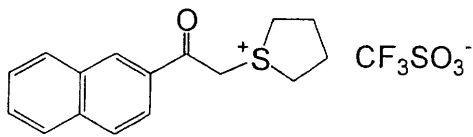


(b-55)

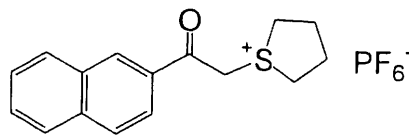


(b-56)

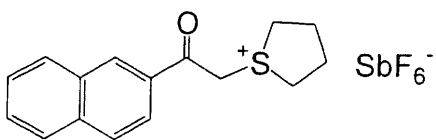
20



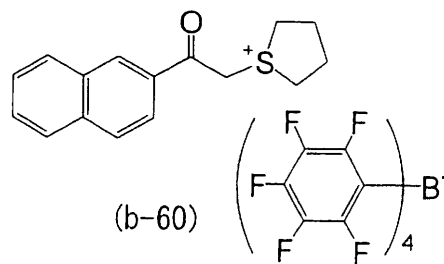
(b-57)



(b-58)

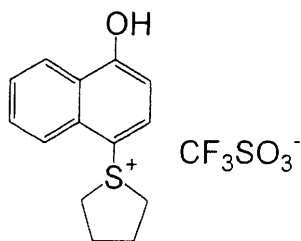


(b-59)

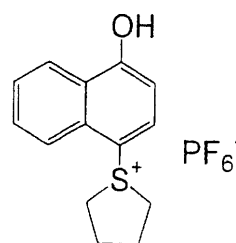


(b-60)

30



(b-61)

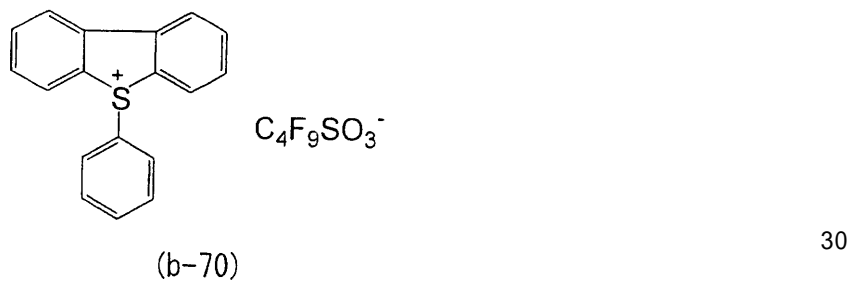
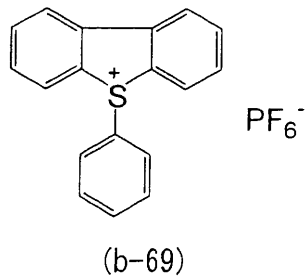
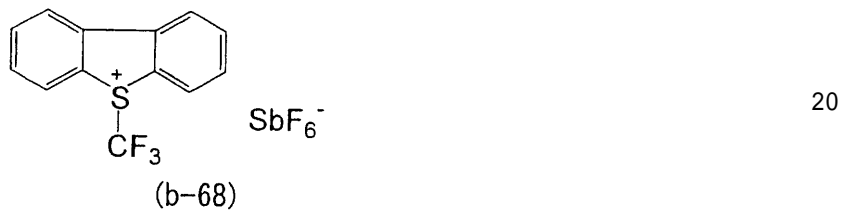
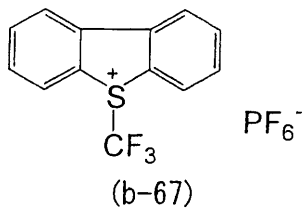
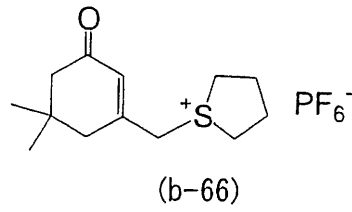
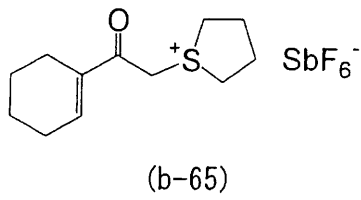
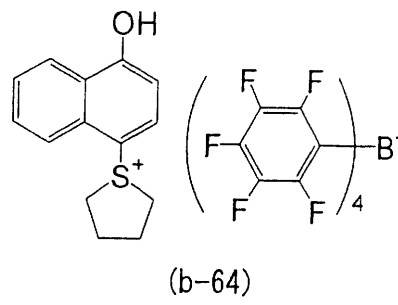
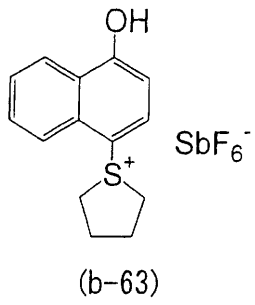


(b-62)

40

【 0 1 1 1】

【化 2 2】



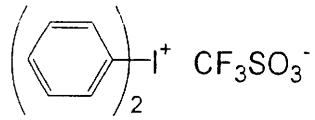
【 0 1 1 2】

10

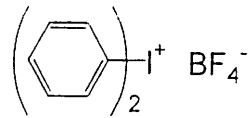
20

30

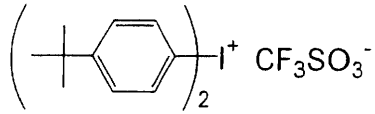
## 【化 2 3】



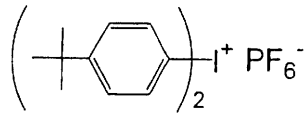
(b-71)



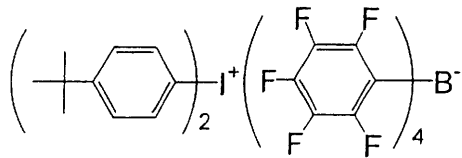
(b-72)



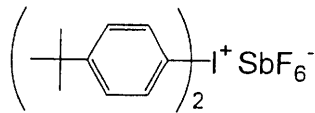
(b-73)



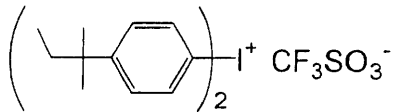
(b-74)



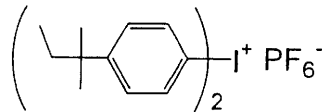
(b-75)



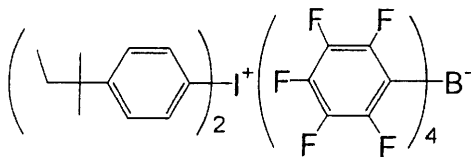
(b-76)



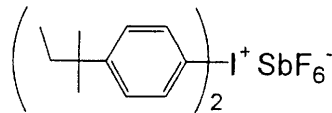
(b-77)



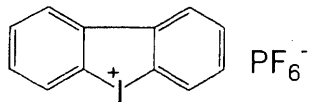
(b-78)



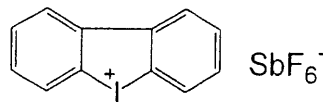
(b-79)



(b-80)



(b-81)



(b-82)

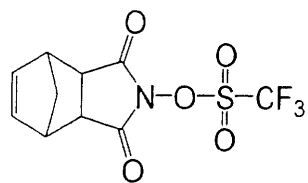
10

20

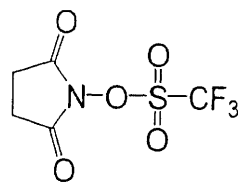
30

## 【 0 1 1 3 】

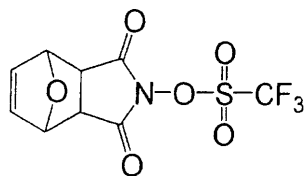
## 【化 2 4】



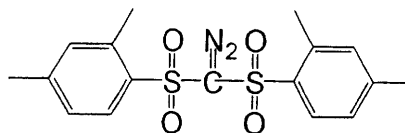
(b-83)



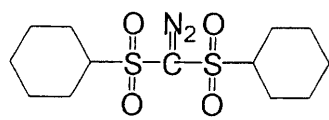
(b-84)



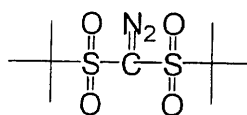
(b-85)



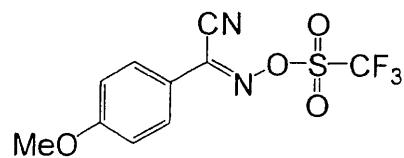
(b-86)



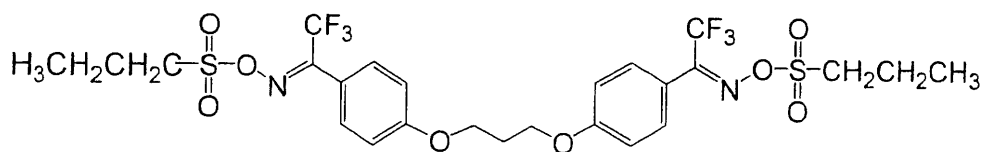
(b-87)



(b-88)



(b-89)



(b-90)

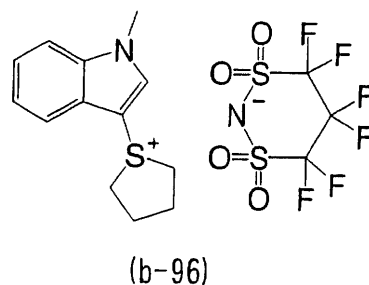
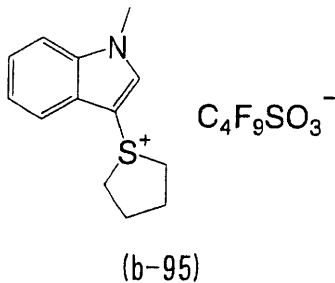
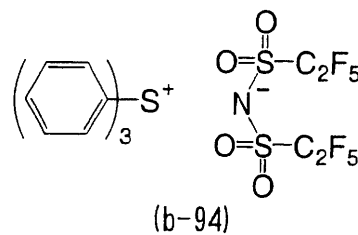
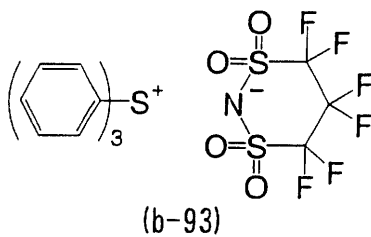
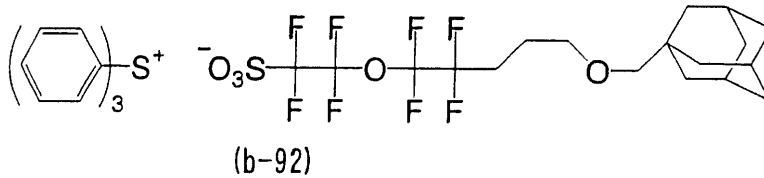
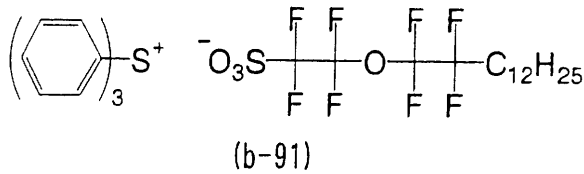
## 【 0 1 1 4 】

10

20

30

## 【化 2 5】



## 【 0 1 1 5 】

また、特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 9 4 号公報、段落番号〔 0 0 2 9 〕乃至〔 0 0 3 0 〕に記載のオキサゾール誘導体、s - トリアジン誘導体なども好適に用いられる。

特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 9 4 号公報、段落番号〔 0 0 3 7 〕乃至〔 0 0 6 3 〕に例示されるオニウム塩化合物、スルホネート系化合物も本発明に好適に使用しうる。

## 【 0 1 1 6 】

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

本発明のインク組成物中の光酸発生剤の含有量は、組成物の全固形分換算で、0 . 1 ~ 2 0 質量%が好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量%、更に好ましくは 1 ~ 7 質量%である。

## 【 0 1 1 7 】

## 〔 着色剤 〕

本発明のインク組成物は、着色画像を得るために、着色剤を含有することが好ましい。

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

## 【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

(顔料)

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

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

10

【0119】

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

20

【0120】

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

30

40

【0121】

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

50

## 【0122】

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

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

## 【0123】

黒色を呈する顔料として、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック等が挙げられる。 10

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

## 【0124】

ここで、酸化チタンは他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく化学的、物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、更に、酸やアルカリ、その他の環境に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンを利用することが好ましい。もちろん、必要に応じて他の白色顔料（列挙した白色顔料以外であってもよい。）を使用してもよい。 20

## 【0125】

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分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリアクリレート、脂肪族多価カルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。また、Zeneca社のSolsperserシリーズなどの市販の高分子分散剤を用いることも好ましい。 30

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。

## 【0126】

インク組成物において、顔料などの諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶媒で、低分子量成分であるカチオン重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明が適用されるインク組成物は、放射線硬化型のインクであり、インクを被記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC（Volatile Organic Compound）の問題が生じるためである。このような観点から、分散媒としては、カチオン重合性化合物を用い、中でも、最も粘度が低いカチオン重合性モノマーを選択することが分散適性やインク組成物のハンドリング性向上の観点から好ましい。 40

## 【0127】

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

顔料粒子の平均粒径を上記好ましい範囲となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し 50



、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。

【0128】

(染料)

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

【0129】

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

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

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

【0130】

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

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

【0131】

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

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

【0132】

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

特に好ましい染料は、特開2002-121414号公報の段落番号[0084]から[0122]に記載されている一般式(M-1)~(M-2)で表されるアゾ染料であり、具体例として特開2002-121414号公報の段落番号[0123]から[0132]に記載の化合物が挙げられる。尚、該公報記載の一般式(3)、(4)、(M-1)~(M-2)の油溶性染料はマゼンタのみでなく、ブラックインク、レッドインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

【0133】

10

20

30

40

50

シアン色の染料としては、特開 2001-181547 号公報に記載の式 (I) ~ (IV) で表される染料、特開 2002-121414 号公報の段落番号 [0063] から [0078] に記載されている一般式 (IV-1) ~ (IV-4) で表される染料が好ましいものとして挙げられ、具体例として特開 2001-181547 号公報の段落番号 [0052] から [0066]、特開 2002-121414 号公報の段落番号 [0079] から [0081] に記載の化合物が挙げられる。

特に好ましい染料は、特開 2002-121414 号公報の段落番号 [0133] から [0196] に記載されている一般式 (C-I)、(C-II) で表されるフタロシアン染料であり、更に一般式 (C-II) で表されるフタロシアン染料が好ましい。この具体例としては、特開 2002-121414 号公報の段落番号 [0198] から [0201] に記載の化合物が挙げられる。尚、前記式 (I) ~ (IV)、(IV-1) ~ (IV-4)、(C-I)、(C-II) の油性染料はシアンのみでなく、ブラックインクやグリーンインクなどのいかなる色のインクに用いてもよい。

【0134】

これらの着色剤は、インク組成物中、固形分換算で、1 ~ 20 質量% 添加されることが好ましく、2 ~ 10 質量% がより好ましい。

【0135】

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

【0136】

〔紫外線吸収剤〕

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

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭 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系化合物、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系化合物、特公昭 48-30492 号公報、同 56-21141 号公報、特開平 10-88106 号公報等に記載された桂皮酸系化合物、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系化合物、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系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で 0.5 ~ 15 質量% であることが好ましい。

【0137】

〔増感剤〕

本発明においては、光酸発生剤の酸発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、必要に応じ、増感剤を添加してもよい。

増感剤としては、光酸発生剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものであれば、何れでもよい。好ましくは、アントラセン、9,10-ジアルコキシアントラセン、ピレン、ペリレンなどの芳香族多縮環化合物、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーケトンなどの芳香族ケトン化合物、フェノチアジン、N-アリールオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物が挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、光酸発生剤に対し 0.01 ~ 1 モル% で用いることが好ましく、0.1 ~ 0.5 モル% がより好ましい。

【0138】

〔酸化防止剤〕

本発明においては、組成物の安定性向上のために、酸化防止剤を添加することができる。

。

10

20

30

40

50

酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許、同第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ものを挙げることができる。

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

#### 【0139】

##### 〔褪色防止剤〕

本発明においては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。

金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo.17643の第VIIのI~J項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

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

#### 【0140】

##### 〔導電性塩類〕

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

#### 【0141】

##### 〔溶剤〕

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

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

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

#### 【0142】

##### 〔高分子化合物〕

本発明においては、硬化して形成される皮膜の物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することができる。

高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボ

10

20

30

40

50

ネット樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。これらのうち、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。更に、高分子結合材の共重合組成として、「カルボキシル基含有モノマー」、「メタクリル酸アルキルエステル」、又は「アクリル酸アルキルエステル」を構造単位として含む共重合体も好ましく用いられる。

#### 【0143】

〔界面活性剤〕

本発明においては、界面活性剤を添加することができる。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれ、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

10

20

#### 【0144】

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

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

30

#### 【0145】

〔インク組成物の好ましい態様〕

本発明のインク組成物は、上述のように、特定重合性化合物、放射線の照射により酸を発生する化合物、任意含有される他の重合性化合物、着色剤等を含有するものである。これらの成分は、インク組成物全体の質量に対して、着色剤が好ましくは1～10質量%、より好ましくは、2～8質量%、特定重合性化合物を含む全重合性化合物が、好ましくは1～97質量%、より好ましくは、30～95質量%である。放射線の照射により酸を発生する化合物が、特定重合性化合物を含む全重合性化合物に対して、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは、0.1～20質量%になるように含有することが適当である。

40

#### 【0146】

本発明のインク組成物をインクジェット記録用インクとして使用する場合には、吐出性を考慮し、吐出時の温度（例えば、40～80、好ましくは25～30）において、粘度が、好ましくは7～30mPa・sであり、より好ましくは7～20mPa・sである。例えば、本発明のインク組成物の室温（25～30）における粘度は、好ましくは35～500mPa・s、より好ましくは35～200mPa・sである。本発明のインク組成物は、粘度が上記範囲になるように適宜組成比を調整することが好ましい。室温での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を回避し、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となる。更に、インク液滴着弾時のインクの滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善されるので好

50

ましい。

【0147】

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

【0148】

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

10

【0149】

本発明のインク組成物により得られた硬化被膜は、紫外線などの放射線照射により硬化しており、その強度に優れるため、画像形成以外にも、例えば、平版印刷版のインク受容層（画像部）の形成など、種々の用途に使用しうる。

【0150】

<インクジェット記録方法、及び印刷物>

本発明のインク組成物が好適に適用される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）について、以下説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、被記録媒体（支持体、記録材料等）上に、上記した本発明の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、及び、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。硬化したインク組成物により、被記録媒体上に画像を形成する。

20

【0151】

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

30

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

更に、本発明に適用しうる被記録材料の1つとして、後述する平版印刷版の支持体も挙げられる。

【0152】

本発明のインクジェット記録方法に適用される活性放射線としては、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、X線、紫外線、可視光線、赤外光線、電子線などが挙げられる。活性放射線のピーク波長は、200～600nmであることが好ましく、300～450nmであることがより好ましく、350～420nmであることが更に好ましい。また、活性放射線の出力は、2,000mJ/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、より好ましくは、10～2,000mJ/cm<sup>2</sup>であり、更に好ましくは、20～1,000mJ/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは、50～800mJ/cm<sup>2</sup>である。

40

特に、本発明のインクジェット記録方法では、放射線照射が、発光ピーク波長が350～420nmであり、且つ、前記被記録媒体表面での最高照度が10～1,000mW/cm<sup>2</sup>となる紫外線を発生する発光ダイオードから照射されることが好ましい。

50

## 【 0 1 5 3 】

上記の他、本発明のインクジェット記録方法に適用される諸条件及びインクジェット記録装置等の詳細事項については、本発明のインクジェット記録方法の好適な応用例である、本発明の平版印刷版及び平版印刷版の製造方法において後述する。

## 【 0 1 5 4 】

本発明のインクジェット記録方法によれば、表面の濡れ性が異なる様々な支持体（被記録媒体）に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことができ、画質を向上させることができる。なお、本発明により、カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインクから順に重ねることにより、下部のインクまで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、臭気の高減、密着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

10

## 【 0 1 5 5 】

また、本発明の印刷物は、上記の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）によって、本発明のインク組成物により画像が形成されたものである。

そのため、高品質で、更に、柔軟性に優れた画像を有する印刷物となる。

## 【 0 1 5 6 】

< 平版印刷版、及び平版印刷版の製造方法 >

本発明の平版印刷版の製造方法は、支持体上に、本発明のインク組成物を吐出する工程、及び、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化させることにより、当該インク組成物が硬化してなる疎水性画像を前記支持体上に形成する工程、を含む平版印刷版の製造方法である。

20

また、本発明の平版印刷版は、上記本発明の平版印刷版の製造方法により製造された平版印刷版であり、支持体と、該支持体上に形成された疎水性画像とを有する。

## 【 0 1 5 7 】

従来、平版印刷版としては、親水性の支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するいわゆるPS版が広く用いられてきた。このPS版の製造方法としては、通常、リスフィルムを介してマスク露光（面露光）した後、非露光部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。しかし、近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力するデジタル化技術が広く普及し、それに対応した新しい画像出力方式が求められるようになった。特に、リスフィルムを使用することなく、レーザー光のような嗜好性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、直接印刷版を製造するコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）技術が開発されている。

30

## 【 0 1 5 8 】

このような走査露光を可能にする平版印刷版を得るための方式として、インク組成物によって直接平版印刷版を作製する方法が挙げられる。これは、支持体（好ましくは親水性の支持体）上に、インクジェット方式等によってインクを吐出し、これを活性放射線に露光することにより、インク組成物の部分を露光して、所望の画像（好ましくは、疎水性画像）を有する印刷版を得るものである。このような方式に適したインク組成物が、本発明のインク組成物である。

40

以下、本発明の平版印刷版の製造方法の各工程について説明する。

## 【 0 1 5 9 】

〔支持体上に、本発明のインク組成物を吐出する工程〕

（支持体）

本工程において用いられる支持体（被記録媒体）としては、平版印刷版用の支持体であれば特に限定されず、寸度的に安定な板状の支持体であればよい。支持体としては、親水性の支持体であることが好ましい。支持体としては、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、

50

硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム及びアルミニウム板が挙げられる。中でも、寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が好ましい。

#### 【0160】

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

10

#### 【0161】

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

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

20

#### 【0162】

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

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

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

30

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

#### 【0163】

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

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

40

#### 【0164】

本発明の平版印刷版に用いられる支持体としては、上記のような表面処理をされ、陽極酸化皮膜を有する基板をそのまま用いてもよいが、上層との密着性、親水性、汚れ難さ、断熱性などを一層改良するため、必要に応じて、特開2001-253181号公報や特開2001-322365号公報に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処

50

理や封孔処理、及び親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを適宜選択して行うことができる。もちろんこれら拡大処理、封孔処理は、これらに記載のものに限られたものではなく従来公知の何れも方法も行うことができる。

【0165】

<封孔処理>

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

中でも、無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理、水蒸気による封孔処理及び熱水による封孔処理が好ましい。以下にそれぞれ説明する。

10

【0166】

- 無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理 -

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理に用いられる無機フッ素化合物としては、金属フッ化物が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸カリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸アンモニウム、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化ニッケル、フッ化鉄、フッ化リン酸、フッ化リン酸アンモニウムが挙げられる。なかでも、フッ化ジルコン酸ナトリウム、フッ化チタン酸ナトリウム、フッ化ジルコン酸、フッ化チタン酸が好ましい。

20

【0167】

水溶液中の無機フッ素化合物の濃度は、陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔を十分に行う点で、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましく、また、耐汚れ性の点で、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。

無機フッ素化合物を含有する水溶液は、更に、リン酸塩化合物を含有することが好ましい。リン酸塩化合物を含有すると、陽極酸化皮膜の表面の親水性が向上するため、機上現像性及び耐汚れ性を向上させることができるので好ましい。

30

【0168】

リン酸塩化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のリン酸塩が好適に挙げられる。

具体的には、例えば、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸カルシウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸第一鉄、リン酸第二鉄、リン酸二水素ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸鉛、リン酸二アンモニウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸リチウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムが挙げられる。なかでも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましい。

40

無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の組み合わせは、特に限定されないが、水溶液が、無機フッ素化合物として、少なくともフッ化ジルコン酸ナトリウムを含有し、リン酸塩化合物として、少なくともリン酸二水素ナトリウムを含有することが好ましい。

水溶液中のリン酸塩化合物の濃度は、機上現像性及び耐汚れ性の向上の点で、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましく、また、溶解性の点で、20質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

50



## 【0169】

水溶液中の各化合物の割合は、特に限定されないが、無機フッ素化合物とリン酸塩化合物の質量比が、 $1/200 \sim 10/1$ であることが好ましく、 $1/30 \sim 2/1$ であることがより好ましい。

水溶液の温度は、 $20$  以上であることが好ましく、 $40$  以上であることがより好ましく、また、 $100$  以下であることが好ましく、 $80$  以下であることがより好ましい。

水溶液は、 $pH 1$  以上であることが好ましく、 $pH 2$  以上であることがより好ましく、また、 $pH 11$  以下であることが好ましく、 $pH 5$  以下であることがより好ましい。

無機フッ素化合物を含有する水溶液による封孔処理の方法は、特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法が挙げられる。これらは単独で1回又は複数回用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

中でも、浸漬法が好ましい。浸漬法を用いて処理する場合、処理時間は、1秒以上であることが好ましく、3秒以上であることがより好ましく、また、100秒以下であることが好ましく、20秒以下であることがより好ましい。

## 【0170】

- 水蒸気による封孔処理 -

水蒸気による封孔処理は、例えば、加圧又は常圧の水蒸気を連続的に又は非連続的に、陽極酸化皮膜に接触させる方法が挙げられる。

水蒸気の温度は、 $80$  以上であることが好ましく、 $95$  以上であることがより好ましく、また、 $105$  以下であることが好ましい。

水蒸気の圧力は、(大気圧 -  $50 \text{ mm Aq}$ ) から (大気圧 +  $300 \text{ mm Aq}$ ) までの範囲 ( $1.008 \times 10^5 \sim 1.043 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) であることが好ましい。

また、水蒸気を接触させる時間は、1秒以上であることが好ましく、3秒以上であることがより好ましく、また、100秒以下であることが好ましく、20秒以下であることがより好ましい。

## 【0171】

- 熱水による封孔処理 -

水蒸気による封孔処理は、例えば、陽極酸化皮膜を形成させたアルミニウム板を熱水に浸漬させる方法が挙げられる。

熱水は、無機塩(例えば、リン酸塩)又は有機塩を含有していてもよい。

熱水の温度は、 $80$  以上であることが好ましく、 $95$  以上であることがより好ましく、また、 $100$  以下であることが好ましい。

熱水に浸漬させる時間は、1秒以上であることが好ましく、3秒以上であることがより好ましく、また、100秒以下であることが好ましく、20秒以下であることがより好ましい。

本発明に用いられる親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリケート法がある。この方法においては、支持体をケイ酸ナトリウムなどの水溶液で浸漬処理し、又は電解処理する。そのほかに、特公昭36-22063号公報に記載されているフッ化ジルコン酸カリウムで処理する方法、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号及び同第4,689,272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが挙げられる。

支持体は、中心線平均粗さが $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲であると、画像記録層との良好な密着性、良好な耐刷性と良好な汚れ難さが得られるので好ましい。

## 【0172】

本発明のインク組成物を、親水性支持体の表面上に吐出する場合、インク組成物を好ましくは $40 \sim 80$ 、より好ましくは $25 \sim 30$  に加熱して、インク組成物の粘度を好

10

20

30

40

50

ましくは7～30 mPa・s、より好ましくは7～20 mPa・sに下げた後に吐出することが好ましい。特に、25 におけるインク粘度が35～500 mPa・sのインク組成物を用いると大きな効果を得ることができるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

#### 【0173】

本発明のインク組成物のような放射線硬化型インク組成物は、概して、通常インク組成物で使用される水性インクより粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インクの粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、延いては、画質劣化を引き起こす。従って、吐出時のインクの温度はできるだけ一定に保つことが必要である。よって、本発明において、温度の制御幅は、設定温度の±5、好ましくは設定温度の±2、より好ましくは設定温度±1とすることが適当である。

10

#### 【0174】

(インクジェット記録装置)

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

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

インク供給系は、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、 piezo型のインクジェットヘッドからなる。piezo型のインクジェットヘッドは、1～100 pl、好ましくは、8～30 plのマルチサイズドットを例えば、320×320～4000×4000 dpi、好ましくは、400×400～1600×1600 dpi、より好ましくは、720×720 dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうdpiとは、2.54 cm当たりのドット数を表す。

20

#### 【0175】

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

30

#### 【0176】

[吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化させることにより、当該インク組成物が硬化してなる疎水性画像を前記支持体上に形成する工程]

支持体の表面上に吐出されたインク組成物は、活性放射線を照射することによって硬化する。このとき、インク組成物中に、重合開始剤(光開始剤)とともに、増感色素が存在すると、系中の増感色素が活性放射線を吸収して励起状態となり、重合開始剤と接触することによって重合開始剤の分解を促進させ、より高感度な硬化反応を達成できる。

40

#### 【0177】

ここで、使用される活性放射線は、γ線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。活性放射線のピーク波長は、増感色素の吸収特性にもよるが、例えば、200～600 nm、好ましくは、300～450 nm、より好ましくは、350～420 nmであることが適当である。また、本発明では、重合開始系は、低出力の活性放射線であっても十分な感度を有するものである。従って、活性放射線の出力は、例えば、2,000 mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは、10～2,000 mJ/cm<sup>2</sup>、より好

50

ましくは、 $20 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、更に好ましくは、 $50 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ の照射エネルギーであることが適当である。また、活性放射線は、露光面照度が、例えば、 $10 \sim 2,000 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは、 $20 \sim 1,000 \text{ mW/cm}^2$ で照射されることが適当である。

#### 【0178】

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

10

#### 【0179】

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

20

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

#### 【0180】

本発明においては、インク組成物は、このような活性放射線に、例えば、 $0.01 \sim 120$ 秒、好ましくは、 $0.1 \sim 90$ 秒照射されることが適当である。

活性放射線の照射条件並びに基本的な照射方法としては、特開昭60-132767号公報に開示される内容が適用できる。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性放射線の照射は、インク着弾後、一定時間(例えば、 $0.01 \sim 0.5$ 秒、好ましくは、 $0.01 \sim 0.3$ 秒、より好ましくは、 $0.01 \sim 0.15$ 秒)をおいて行われることになる。このようにインク着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインクが浸透する前に露光することができる為、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。

30

更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。WO99/54415号パンフレットでは、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。

40

#### 【0181】

このように、本発明の平版印刷版の製造方法によれば、支持体表面上に、本発明のインク組成物を活性放射線の照射により硬化してなる疎水性画像を形成することができる。

前述のように、本発明によれば、活性放射線により高感度で硬化し、更に、硬化により形成される画像が柔軟性を有し、基板との密着性に優れるインク組成物を得ることができる。

これらのことから、本発明の平版印刷版の製造方法により得られた平版印刷版(本発明の平版印刷版)は、高画質で柔軟性に優れる画像部を有し、耐刷性にも優れる。

#### 【実施例】

50

## 【 0 1 8 2 】

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

## 【 0 1 8 3 】

## [ 実施例 1 ]

## 《インクの調製》

## &lt; イエローインク 1 &gt;

|                                                                                 |         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|----|
| ・ C . I . ピグメントイエロー 1 3                                                         | 5 質量部   |    |
| ・ 光カチオン重合開始剤：トリフェニルスルフォニウム塩<br>( U V I - 6 9 9 2、ダウケミカル社製 )                     | 6 質量部   | 10 |
| ・ 増感色素：9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン                                                    | 3 質量部   |    |
| ・ 重合性化合物                                                                        |         |    |
| モノマー：3 , 7 - ビス ( 3 - オキセタニル ) - 5 - オキサノナン<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 ) | 2 6 質量部 |    |
| モノマー：3 - エチル - 3 - フェノキシメチルオキセタン<br>( O X T - 2 1 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 )            | 5 0 質量部 |    |
| モノマー：下記化合物 ( a - 1 )                                                            | 1 0 質量部 |    |

## 【 0 1 8 4 】

## 【 化 2 6 】

a-1

20



## 【 0 1 8 5 】

## &lt; マゼンタインク 1 &gt;

|                                                                                 |         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|----|
| ・ C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1                                                      | 5 質量部   |    |
| ・ 光カチオン重合開始剤：トリフェニルスルフォニウム塩<br>( U V I - 6 9 9 2、ダウケミカル社製 )                     | 6 質量部   |    |
| ・ 増感色素：9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン                                                    | 3 質量部   | 30 |
| ・ 重合性化合物                                                                        |         |    |
| モノマー：3 , 7 - ビス ( 3 - オキセタニル ) - 5 - オキサノナン<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 ) | 2 6 質量部 |    |
| モノマー：3 - エチル - 3 - フェノキシメチルオキセタン<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 )            | 5 0 質量部 |    |
| モノマー：前記特定重合性化合物 ( a - 1 )                                                       | 1 0 質量部 |    |

## 【 0 1 8 6 】

## &lt; シアンインク 1 &gt;

|                                                                                 |         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|---------|----|
| ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3                                                      | 5 質量部   |    |
| ・ 光カチオン重合開始剤：トリフェニルスルフォニウム塩<br>( U V I - 6 9 9 2、ダウケミカル社製 )                     | 6 質量部   | 40 |
| ・ 増感色素：9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン                                                    | 3 質量部   |    |
| ・ 重合性化合物                                                                        |         |    |
| モノマー：3 , 7 - ビス ( 3 - オキセタニル ) - 5 - オキサノナン<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 ) | 2 6 質量部 |    |
| モノマー：3 - エチル - 3 - フェノキシメチルオキセタン<br>( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 )            | 5 0 質量部 |    |
| モノマー：前記特定重合性化合物 ( a - 1 )                                                       | 1 0 質量部 |    |

## 【 0 1 8 7 】

## &lt; ブラックインク 1 &gt;

50

- ・ C . I . ピグメントブラック 7 5 質量部
- ・ 光カチオン重合開始剤：トリフェニルスルフォニウム塩 6 質量部  
( U V I - 6 9 9 2、ダウケミカル社製 )
- ・ 増感色素： 9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン 3 質量部
- ・ 重合性化合物
- モノマー： 3 , 7 - ビス ( 3 - オキセタニル ) - 5 - オキサノナン 2 6 質量部  
( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 )
- モノマー： 3 - エチル - 3 - フェノキシメチルオキセタン 5 0 質量部  
( O X T - 2 2 1 : 東亜合成 ( 株 ) 製 )
- モノマー：前記特定重合性化合物 ( a - 1 ) 1 0 質量部

10

## 【 0 1 8 8 】

以上の様にして調製した粗製の各色インク 1 を絶対ろ過精度  $2 \mu m$  のフィルターにてろ過し、各色のインク 1 とした。

## 【 0 1 8 9 】

## 《インクジェット画像記録》

次に、 piezo 型インクジェットノズルを有する市販のインクジェット記録装置を用いて、被記録媒体への記録を行った。インク供給系は、元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、 piezo 型のインクジェットヘッドから成り、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までを断熱及び加温を行った。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に  $70 \pm 2$  となるよう、温度制御を行った。 piezo 型のインクジェットヘッドは、  $8 \sim 30 pl$  のマルチサイズドットを  $720 \times 720 dpi$  の解像度で射出できるよう駆動した。着弾後は UV 光を露光面照度  $100 mW / cm^2$  に集光し、被記録媒体上にインク着弾した 0 . 1 秒後に照射が始まるよう露光系、主走査速度、及び射出周波数を調整した。また、露光時間を可変とし、硬化に必要な露光エネルギーを照射した。なお、本発明でいう dpi とは、  $2.54 cm$  当たりのドット数を表す。

20

## 【 0 1 9 0 】

## &lt; カラー画像の形成、及び評価 &gt;

上記調製した各色インクを用い、環境温度  $25$  にて、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの順に射出、 Integration Technology 社製メタルハライドランプ V z e r o 0 8 5 により紫外線を 1 色毎に照射した。触診で粘着性がなくなるよう、完全に硬化するエネルギーとして、1 色あたりのトータル露光エネルギーが一律  $100 mJ / cm^2$  で露光した。被記録媒体として、砂目立てしたアルミニウム支持体、印刷適性を持たせた表面処理済みの透明二軸延伸ポリプロピレンフィルム、PVC シート ( A v e r y 社製  $2 mm$  PVC ビニル M P I 1 0 0 5 )、キャストコート紙、市販の再生紙を用い、それぞれに、カラー画像を形成したところ、いずれもドットの滲みの無い高解像度の画像であることが判明した。更に、上質紙を用いた場合もインクが裏周りすることなく、十分にインクが硬化し、未反応モノマーによる臭気が殆どしなかった。また、フィルムに記録した画像には十分な可とう性があり、折り曲げてインクにクラックが入ることは無く、セロテープ ( 登録商標 ) 剥離による密着性テストにおいても問題無かった。

30

40

## 【 0 1 9 1 】

## [ 実施例 2 ]

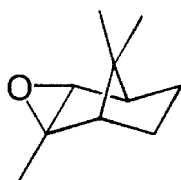
## &lt; マゼンタインク 2 &gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において、重合性化合物として用いたモノマーのうち、特定重合性化合物 ( a - 1 ) 1 0 質量部を、下記の特定重合性化合物 ( a - 2 ) 1 0 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 2 を調製した。

## 【 0 1 9 2 】

【化 2 7】

a-2



【 0 1 9 3】

[ 実施例 3 ]

10

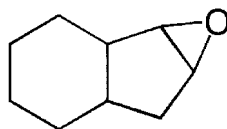
&lt; マゼンタインク 3 &gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において、重合性化合物として用いたモノマーのうち、特定重合性化合物 ( a - 1 ) 1 0 質量部を、下記の特定重合性化合物 ( a - 3 ) 1 0 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 3 を調製した。

【 0 1 9 4】

【化 2 8】

a-3



20

【 0 1 9 5】

[ 実施例 4 ]

&lt; マゼンタインク 4 &gt;

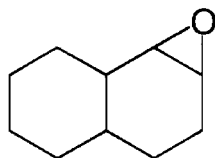
実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において、重合性化合物として用いたモノマーのうち、特定重合性化合物 ( a - 1 ) 1 0 質量部を、下記の特定重合性化合物 ( a - 4 ) 1 0 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 4 を調製した。

【 0 1 9 6】

30

【化 2 9】

a-4



【 0 1 9 7】

[ 実施例 5 ]

40

&lt; マゼンタインク 5 &gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において、増感色素として用いた「 9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン」 3 質量部を「 Darocur I T X ( チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製 ) 」 3 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 5 を調製した。

【 0 1 9 8】

[ 実施例 6 ]

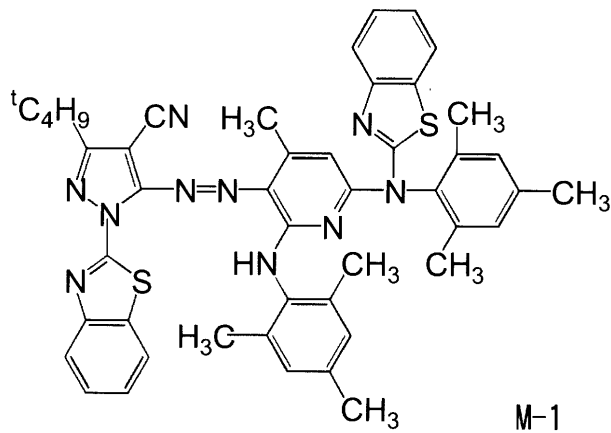
&lt; マゼンタインク 6 &gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において用いた「 C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1 」 5 質量部を、下記に示す「油溶性染料 M - 1 酸化電位 + 1 . 3 7 V」 5 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 6 を調製した。

50

【 0 1 9 9 】

【 化 3 0 】



10

【 0 2 0 0 】

[ 実施例 7 ]

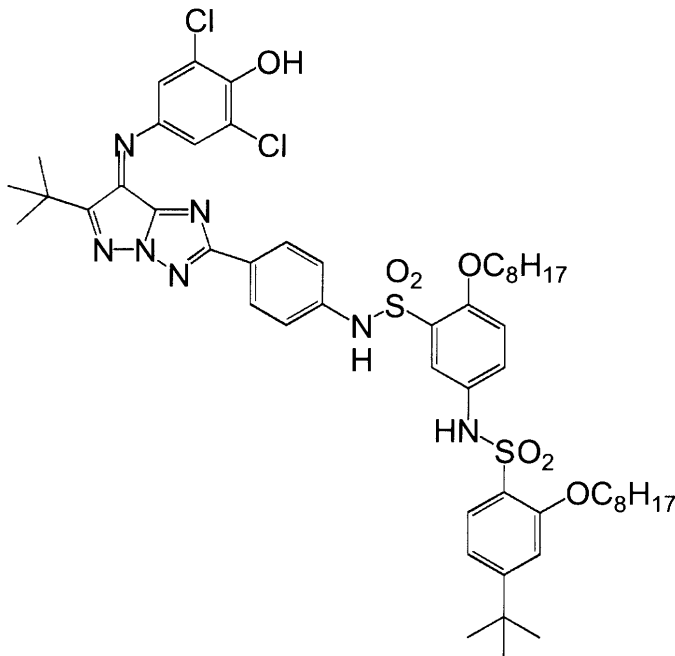
&lt; マゼンタインク 7 &gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において用いた「C・I・ピグメントレッド 57 : 1」5 質量部を、下記に示す「油溶性染料 M - 2 (酸化電位 + 0.94 V)」5 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 7 を調製した。

20

【 0 2 0 1 】

【 化 3 1 】



30

40

【 0 2 0 2 】

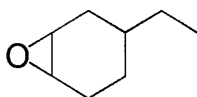
[ 比較例 1 ]

&lt; マゼンタインク 8 &gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において、重合性化合物として用いたモノマーのうち、特定重合性化合物 (a - 1) 10 質量部を、下記比較用化合物 10 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 8 を調整した。

【 0 2 0 3 】

## 【化 3 2】



## 【0204】

## [比較例 2]

## &lt;マゼンタインク 9&gt;

実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 において、重合性化合物として用いたモノマーのうち、化合物 (a - 1) 10 質量部を、モノマー：1, 2 : 8, 9 ジエポキシリモネン (セロキサイド 3000 : ダイセルユーシービー社製) 10 質量部に変更した以外は、前記マゼンタインク 1 と同様にして、マゼンタインク 9 を調製した。

10

## 【0205】

以上の実施例 2 ~ 7、比較例 1 及び比較例 2 において調製した粗製のマゼンタインク 2 ~ 9 は、それぞれ、絶対ろ過精度  $2 \mu\text{m}$  のフィルターにてろ過し、マゼンタインク 2 ~ 9 とした。

## 【0206】

また、上記実施例及び比較例で作製したインク組成物において、インクの吐出温度でのインク粘度は、 $7 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の範囲内であった。

## 【0207】

## 《インクジェット画像記録》

以上のようにして調製した、実施例 2 ~ 7 及び比較例 1 及び 2 のマゼンタインク 2 ~ 9 と、実施例 1 で調製したマゼンタインク 1 を用いて、実施例 1 に記載の方法と同様にして、マゼンタ画像を作製した。

20

## 【0208】

## &lt;インクジェット画像の評価&gt;

前記被記録媒体のうち、前記 PVC シートに形成した各画像について、下記に記載の方法に準じて、硬化感度、柔軟性及び密着性の評価を行った。以下にそれぞれの測定方法について詳述する。

## 【0209】

## (硬化感度の測定)

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

30

## (柔軟性の測定)

柔軟性の評価は上記 PVC シートを 10 回折り曲げた後に硬化膜に生じた亀裂の程度によっても評価した。この折り曲げ試験は、亀裂がまったく生じない状態を 5 点とした 5 段階評価で行い、3 点以上を実用上問題の無い状態と評価する。

## (密着性の測定)

上記 PVC シートとの密着性はクロスハッチテスト (EN ISO 2409) により評価した。この試験は、値が大きいほど良好で、3 B 以上を実用上問題の無い状態と評価する。

40

## 【0210】



【表 1】

|      | マゼンタインク番号 | 硬化感度(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 柔軟性 | 密着性 |
|------|-----------|---------------------------|-----|-----|
| 実施例1 | 1         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例2 | 2         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例3 | 3         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例4 | 4         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例5 | 5         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例6 | 6         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例7 | 7         | 165                       | 5   | 5B  |
| 比較例1 | 8         | 800                       | 3   | 1B  |
| 比較例2 | 9         | 400                       | 2   | 2B  |

10

## 【0211】

表1より明らかのように、本発明のインク組成物は、比較例1及び比較例2と比較して、高感度で硬化し、ポリスチレン基板上に形成された硬化画像の柔軟性に優れており、該ポリスチレン基板と該硬化画像の密着性にも優れていることがわかった。

20

## 【0212】

[実施例8：発光ダイオード(LED)による画像形成]

実施例1で調製したマゼンタインク1を使用し、また、Integration Technology社製メタルハライドランプVzero085の代わりに、紫外発光ダイオード(UV-LED)を用いた以外は、実施例1と同様にして、インクジェット画像記録を行った。

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

30

メディアとの距離及び搬送速度の設定に応じて、被記録媒体上の露光エネルギーを0.01~15J/cm<sup>2</sup>の間で調整することができる。

## 【0213】

[比較例3：発光ダイオード(LED)による画像形成]

実施例8において、マゼンタインク1の代わりに、比較例1にて調製したマゼンタインク8を用いた以外は、実施例8と同様にしてインクジェット画像記録を行った。

## 【0214】

<インクジェット画像の評価>

実施例8、及び比較例3のインクについて、前述の方法に準じて、硬化感度、柔軟性及び密着性の評価を行った。評価結果を表2に示す。

40

## 【0215】

【表 2】

|      | マゼンダインク番号 | 硬化感度(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 柔軟性 | 密着性 |
|------|-----------|---------------------------|-----|-----|
| 実施例1 | 1         | 165                       | 5   | 5B  |
| 実施例8 | 10        | 20                        | 4   | 5B  |
| 比較例3 | 11        | 450                       | 3   | 1B  |

## 【0216】

表 2 に明らかなように、本発明のインク組成物（マゼンダインク 10）は、比較例 3 と比較して露光光源として紫外発光ダイオードを用いた場合においても、本発明のインク組成物は高感度で硬化し、形成された画像の柔軟性に優れ、基板（被記録媒体）に対する密着性にも優れていることがわかる。また、表 1 に示す紫外線ランプを用いた実施例 1 と、表 2 に示す紫外発光ダイオードを用いた実施例 8 との対比において、紫外発光ダイオードを用いた場合のほうが、放射線の照射に対する硬化感度に一層の向上が見られることがわかる。

## 【0217】

（実施例 9）

- 支持体の作製 -

Si : 0.06 質量%、Fe : 0.30 質量%、Cu : 0.025 質量%、Mn : 0.001 質量%、Mg : 0.001 質量%、Zn : 0.001 質量%、Ti : 0.03 質量% を含有し、残部は Al と不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理及びろ過を行った上で、厚さ 500 mm、幅 1200 mm の鋳塊を DC 鋳造法で作製した。表面を平均 10 mm の厚さで面削機により削り取った後、550 で、約 5 時間均熱保持し、温度 400 に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ 2.7 mm の圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を 500 で行った後、冷間圧延で、厚さ 0.24 mm に仕上げ、JIS 1050 材のアルミニウム板を得た。なお、得られたアルミニウムの平均結晶粒径の短径は 50 μm、長径は 300 μm であった。このアルミニウム板を幅 1030 mm にした後、以下に示す表面処理に供しアルミニウム支持体を作成した。

## 【0218】

- 表面処理 -

表面処理は、以下の (a) ~ (j) の各種処理を連続的に行った。なお、各処理及び水洗の後には、ニップローラーで液切りを行った。

(a) 機械的粗面化処理

比重 1.12 の研磨剤（パミス）と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的粗面化処理を行った。研磨剤の平均粒径は 30 μm、最大粒径は 100 μm であった。ナイロンブラシの材質は 6・10 ナイロン、毛長は 45 mm、毛の直径は 0.3 mm であった。ナイロンブラシは 300 mm のステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは 3 本使用した。ブラシ下部の 2 本の支持ローラ（200 mm）の距離は 300 mm であった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して 7 kW プラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は 200 rpm であった。

(b) アルカリエッチング処理

上記で得られたアルミニウム板をカセイソーダ濃度 2.6 質量%、アルミニウムイオン濃度 6.5 質量%、温度 70 の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 10 g/m<sup>2</sup> 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

(c) デスマット処理

温度30の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマット処理に用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0219】

(d) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10.5g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、液温50であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間が0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。

10

電流密度は電流のピーク値で30A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で220C/dm<sup>2</sup>であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。その後、スプレーによる水洗を行った。

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を0.50g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

(f) デスマット処理

温度30の硝酸濃度15質量%水溶液(アルミニウムイオンを4.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的粗面化処理を行う工程の廃液を用いた。

【0220】

(g) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸5.0g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L含む。)、温度35であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間が0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。

30

電流密度は電流のピーク値で25A/dm<sup>2</sup>、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で50C/dm<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

(h) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%の水溶液を用いてスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を0.12g/m<sup>2</sup>溶解し、前段の交流を用いて電気化学的粗面化処理を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

40

(i) デスマット処理

温度60の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

(j) 陽極酸化処理

陽極酸化装置(第一及び第二電解部長各6m、第一及び第二給電部長各3m、第一及び第二給電部長各2.4m)を用いて陽極酸化処理を行った。第一及び第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度50g/L(アルミニウムイオンを0.5質量%含む)、温度20であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.7g/m<sup>2</sup>であった。

50

## 【 0 2 2 1 】

(平版印刷版の作製と評価)

上記で作製したアルミニウム支持体上に、実施例 1 のインク組成物 (マゼンタ) で印字し、実施例 1 と同様にして画像を形成し、硬化させた。

これを平版印刷版として、以下の方法で、画像の評価、及び耐刷性の評価を行った。

## 【 0 2 2 2 】

a . 画像の評価

実施例 1 のインク組成物を用いて作製した平版印刷版を、ハイデル K O R - D 機に掛け、インク [ 枚葉用 V A L U E S - G 紅 (大日本インク (株) 製) ] と湿し水 [ E c o l i t y 2 (富士写真フイルム (株) 製) ] とを供給して印刷を行った。100 枚印刷後の印刷物を目視で評価した。その結果、画像部の白ヌケ、及び、非画像部の汚れのない良好な画像であることを確認した。

10

b . 耐刷性の評価

そのまま印刷を継続したところ、画像部の白ヌケ、及び非画像部の汚れのない高画質の印刷物が 10 , 0 0 0 枚以上得られ、耐刷性も実用上問題のないレベルであることを確認した。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 AA17 AB11 BA08 BA10 CA04 DA10 DA12 DA14 DA15 DA18  
FB04 FB07 FB29 FB40 FB41 FB42 FB44 FB45 FB46 FB53  
FB54 FB57  
4J039 AD06 AE05 AE07 BE01 BE02 BE27 EA05 EA06 FA01 FA02  
FA04 GA24