

(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  
2012年9月7日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/117944 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 11/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)  
B41J 2/01 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054449
  - (22) 国際出願日: 2012年2月23日(23.02.2012)
  - (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 2011-041819 2011年2月28日(28.02.2011) JP  
特願 2011-042199 2011年2月28日(28.02.2011) JP
  - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士  
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];  
〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30  
号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂本 敦  
(SAKAMOTO, Atsushi) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県  
足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム  
株式会社内 Kanagawa (JP). 横井 和公(YOKOI,  
Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開  
成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内  
Kanagawa (JP).
  - (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒  
1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号
  - (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,  
RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, 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, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: INK COMPOSITION, IMAGE FORMING METHOD AND PRINTED MATERIAL

(54) 発明の名称: インク組成物、画像形成方法及び印画物

(57) Abstract: An ink composition which contains: a polymer that has a group containing a silsesquioxane structure and has a weight average molecular weight of 3,000 or more (component A); a monofunctional polymerizable compound (component B); and a polymerization initiator (component C). Another ink composition which contains: a compound that does not have an ethylenically unsaturated double bond but has a silsesquioxane structure, while having a molecular weight of 300 or more but less than 3,000 (component A'); a monofunctional polymerizable compound (component B'); a polymerization initiator (component C); and a coloring agent (component D). The content of the monofunctional polymerizable compound (component B') relative to the total content of all the polymerizable compounds is 80% by mass or more.

(57) 要約: インク組成物は、(成分A) シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体、(成分B) 単官能重合性化合物及び(成分C) 重合開始剤を含有する、又はインク組成物は、(成分A') エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物、(成分B') 単官能重合性化合物、(成分C) 重合開始剤及び(成分D) 着色剤を含み、全重合性化合物の合計含有量に対する(成分B') 単官能重合性化合物の含有量が80質量%以上である。



WO 2012/117944 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：インク組成物、画像形成方法及び印画物

### 技術分野

[0001] 本発明は、インク組成物、画像形成方法及び印画物に関する。

### 背景技術

[0002] 画像データ信号に基づき、紙などの記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び熔融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。これらのうち、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。

[0003] インクジェット方式の一つとして、活性エネルギー線の照射により、硬化可能なインクジェット記録用インクを用いた記録方式がある。この方法によれば、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。又、このようなインクジェット法により画像形成される印画物を成形加工することも可能である。

[0004] 特開2004-339480号公報には、硬化性及び感度を向上させる観点から、開始剤及び多面体オリゴマー性シルセスキオキサンを含有する放射線硬化型インク組成物が開示されている。

[0005] 特開2010-13514号公報には、加熱硬化後のインプリント性、基板密着性、耐熱性及び表面硬度を向上させる目的で、重合開始剤、重合性化合物及びシルセスキオキサンを含有する光ナノプリント用組成物が開示されている。

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 以下、本発明の第1の態様が解決しようとする課題について説明する。

画像形成された印画物を加熱によりゆっくり延伸して成形加工する際に、

延伸性等が不十分であると、成形加工した画像面にひび割れ等が生じるおそれがある。

また、成形加工品を一つ一つの成形品へと打ち抜いて裁断する際に、衝撃に対する耐衝撃能が不十分であると裁断面又はその周辺にひび（周辺割れ）が生じてしまう問題がある。このような打ち抜き特性が低い製品は、製品価値が下がる。

[0007] 上記特開2004-339480号公報、特開2010-13514号公報のいずれにも、画像形成された画像の成形性及び打ち抜き特性の改良については何ら開示されていない。

[0008] 本発明の第1の態様は上記に鑑みてなされたものであり、得られる画像の成形性及び打ち抜き特性に優れるインク組成物、及びそれを用いた画像形成方法、並びに印画物を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

[0009] 以下、本発明の第2の態様が解決しようとする課題について説明する。

画像形成された印画物を加熱によりゆっくり延伸して成形加工する際に、延伸性が不十分であると、成形加工した画像面にひび割れ等が生じるおそれがある。

また、成形加工品を一つ一つの成形品へと打ち抜いて裁断する際に、衝撃に対する耐性（耐衝撃能）が不十分であると裁断面又はその周辺にひび（周辺割れ）が生じてしまう問題がある。このような打ち抜き特性が低い製品は、製品価値が下がる。

[0010] 上記特開2004-339480号公報、特開2010-13514号公報のいずれにも、画像形成された画像の打ち抜き特性及び延伸性の改良については何ら開示されていない。また、インク組成物の保存安定性に関しては、まだ改良の余地がある。

[0011] 本発明の第2の態様は上記に鑑みてなされたものであり、保存安定性が良好であり、得られる画像の打ち抜き特性及び延伸性に優れるインク組成物、及びそれを用いた画像形成方法並びに印画物を提供することを目的とし、該

目的を達成することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

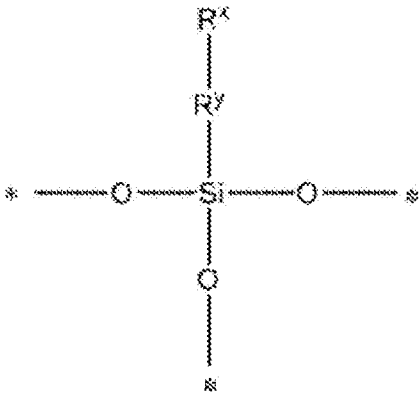
[0012] 前記第1の態様による課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> (成分A) シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体、(成分B) 単官能重合性化合物及び(成分C) 重合開始剤を含有するインク組成物。

<2> 前記(成分A)の重量平均分子量が、10,000~200,000である、<1>に記載のインク組成物。

<3> 前記シルセスキオキサン構造が、下記式(A-1)で表される構造を含む、<1>又は<2>に記載のインク組成物。

[0013] [化1]



式(A-1)

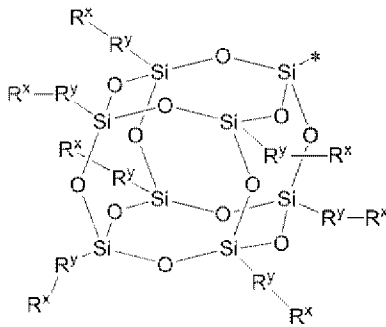
[0014] (式(A-1)中、R<sup>x</sup>はハロゲン原子、シアノ基、-SH基、-PR<sup>a</sup><sub>2</sub>(R<sup>a</sup>はアリール基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、R<sup>y</sup>は-COO-、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、-SO<sub>2</sub>-、-SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>- (R<sup>b</sup>はアルキレン基又はハロゲン原子)及び-NH-からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。\*は結合位置を表す。)

<4> 前記シルセスキオキサン構造が、かご型構造である、<1>~<3>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<5> 前記（成分A）が、シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する、<1>~<4>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<6> 前記（成分A）におけるシルセスキオキサン構造を含む基が下記式（A-2）で表される基構造である、<1>~<5>のいずれか1つに記載のインク組成物。

[0015] [化2]



式（A-2）

[0016] （式（A-2）中、 $R^x$ はハロゲン原子、シアノ基、 $-SH$ 基、 $-PR^a_2$ （ $R^a$ はアリール基）、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^y$ は $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-SiR^b_2-$ （ $R^b$ はアルキレン基又はハロゲン原子）及び $-NH-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。複数存在する $R^x$ 及び $R^y$ は互いに同一であっても異なってもよい。\*は結合位置を表す。）

<7> 前記式（A-2）において、 $R^x$ がアルキル基又はアリール基を表し、 $R^y$ が単結合を表す、<6>に記載のインク組成物。

<8> 更に、（成分D）着色剤を含有する、<1>~<7>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<9> 前記（成分A）が、主鎖構造として（メタ）アクリレート繰り返し単位又はウレタン繰り返し単位（ $-NHCOO-$ ）を含む、<1>~<8>のいずれか1つに記載のインク組成物。

[0017] <10> インク組成物全量に対する前記（成分A）の含有量が0.1~20質量%である、<1>~<9>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<11> インク組成物中の全重合性化合物の合計含有量に対する、前記（成分B）単官能重合性化合物の含有量が、90質量%~100質量%である、<1>~<10>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<12> 前記（成分B）単官能重合性化合物が、N-ビニル化合物又は（メタ）アクリレート化合物を含む、<1>~<11>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<13> インクジェット記録用である、<1>~<12>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<14> <1>~<13>のいずれか1つの記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、

前記付与したインク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。

<15> 前記インク付与工程が、インクジェット法によりインク組成物を付与する工程である、<14>に記載の画像形成方法。

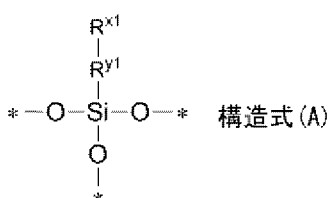
<16> <14>又は<15>に記載の画像形成方法を用いて形成される印画物。

[0018] 前記第2の態様による課題を解決するための手段は以下の通りである。

<17> （成分A'）エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物、（成分B'）単官能重合性化合物、（成分C）重合開始剤及び（成分D）着色剤を含み、全重合性化合物の合計含有量に対する（成分B'）単官能重合性化合物の含有量が80質量%以上である、インク組成物。

[0019] <18> 前記シルセスキオキサン構造が、構造式（A）で表される構造である、<17>に記載のインク組成物。

[0020] [化3]



[0021] (構造式 (A) 中、 $R^{x1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^{y1}$ は単結合、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SiR^{b1}_2-$  ( $R^{b1}$ はアルキル基) 又は $-NH-$ 基を表す。\*は結合位置を表す。)

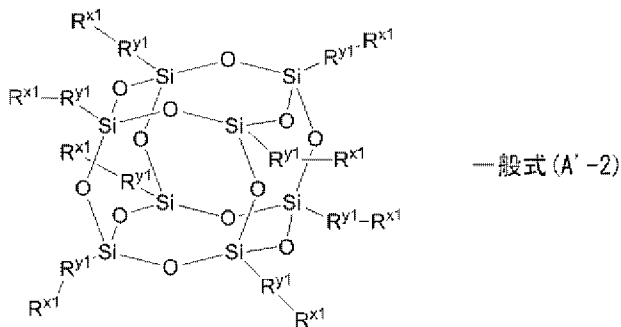
[0022] <19> 前記構造式 (A) における $R^{x1}$ がチオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$ がアルキレン基、アルキレンオキシ基又は単結合である、<18>に記載のインク組成物。

<20> 前記構造式 (A) における $R^{x1}$ がアリール基又はアルキル基であり、 $R^{y1}$ が単結合である、<18>に記載のインク組成物。

<21> 前記シルセスキオキサン構造が、かご型である、<17>~<20>のいずれか1つに記載のインク組成物。

<22>前記(成分A')化合物が、下記一般式(A'-2)で表される、<17>~<21>のいずれか1つに記載のインク組成物。

[0023] [化4]



[0024] (一般式 (A' - 2) 中、 $R^{x1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^{y1}$ は単結合、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SiR^{b1}_2-$  ( $R^{b1}$ はアルキル基) 又は $-NH-$ 基を表す。複数存在する $R^{x1}$ 及び $R^{y1}$ は互いに同一であっても異なっても良い。)

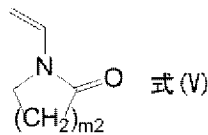
[0025] <23> 前記一般式 (A' - 2) における $R^{x1}$ がアリール基又はアルキル

基であり、 $R^{y1}$ が単結合である、＜22＞に記載のインク組成物。

＜24＞ 前記（成分B'）単官能重合性化合物として、N-ビニル化合物又は（メタ）アクリルアミド化合物を含む、＜17＞～＜23＞のいずれか1つに記載のインク組成物。

＜25＞ 前記N-ビニル化合物が、下記式（V）で表される、＜24＞に記載のインク組成物。

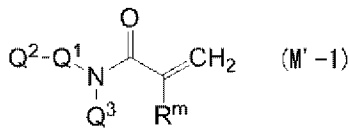
[0026] [化5]



[0027] （式（V）中、 $m_2$ は1～5の整数を表す。）

[0028] ＜26＞ 前記（メタ）アクリルアミド化合物が、下記式（M' - 1）で表される、＜24＞に記載のインク組成物。

[0029] [化6]



[0030] （一般式（M' - 1）中、 $Q^1$ は単結合、アルキレンオキシ基又はアルキレン基を表す。

$Q^2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、水酸基、スルホ基又はアシル基をあらわす。 $Q^3$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $Q^2$ と $Q^3$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^m$ は水素原子またはメチル基を表す。）

[0031] ＜27＞ インク組成物全量に対して、（成分B'）単官能重合性化合物を80～99質量%含む、＜17＞～＜26＞のいずれか1つに記載のインク組成物。

＜28＞ インク組成物全量に対して、（成分A'）化合物を0.1～20質量%含む、＜17＞～＜27＞のいずれか1つに記載のインク組成物。

＜29＞ インクジェット記録用である、＜17＞～＜28＞のいずれか



1つに記載のインク組成物。

<30> <17>~<29>のいずれか1つに記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程とを含む、画像形成方法。

<31> 前記インク付与工程は、インクジェット法により前記インク組成物を付与する工程である、<30>に記載の画像形成方法。

<32> <17>~<29>のいずれか1つに記載したインク組成物を用いて形成した印画物。

### 発明の効果

[0032] 本発明の第1の態様によれば、硬化して得られた画像の成形性及び打ち抜き特性に優れるインク組成物、及びそれを用いた画像形成方法、並びに印画物を提供できる。本発明の第2の態様によれば、保存安定性が良好なインク組成物を提供でき、打ち抜き特性及び延伸性に優れたインク組成物を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0033] [図1]印画物の真空成形テストにおいて、真空成形装置内に配置される木型の概略斜視図である。

### 発明を実施するための形態

[0034] なお、第1の態様及び第2の態様において、共通する場合には、単に「本発明の」と記載することがある。また、第1の態様又は第2の態様と明示されていない記載は、両方の態様に共通の記載である。

#### 1. インク組成物

本発明の第1の態様におけるインク組成物は、(成分A)シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体、(成分B)単官能重合性化合物及び(成分C)重合開始剤を含有することを特徴とする。本発明のインク組成物は、インクジェット記録用であることが好ましい。以下、「(成分A)シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均

分子量3,000以上の重合体」、「(成分B)単官能重合性化合物」及び「(成分C)重合開始剤」を、それぞれ単に「(成分A)」、「(成分B)」及び「(成分C)」ともいう。

[0035] 本発明の第2の態様におけるインク組成物は、(成分A')エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物、(成分B')単官能重合性化合物、(成分C)重合開始剤及び(成分D)着色剤を含み、全重合性化合物の合計含有量に対する(成分B')単官能重合性化合物の含有量が80質量%以上であることを特徴とする。以下、単に「(成分A')」及び「(成分B')」ともいう。本発明の第2の態様におけるインク組成物は、インクジェット記録用であることが好ましい。

以下、本発明におけるインク組成物について詳細に説明をする。

[0036] 以下、本発明の第1の態様におけるインク組成物中の(成分A)シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体について詳細に説明をする。

( (成分A)シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体)

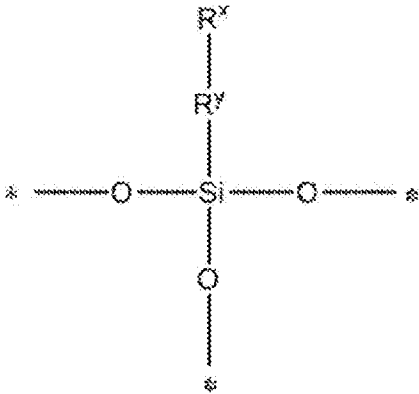
本発明の第1の態様におけるインク組成物は、(成分A)シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体を必須の成分として含有する。

[0037] 本発明の第1の態様におけるシルセスキオキサン構造とは、置換基を有する $Si(O_{1/2})_3$ の構造により形成されたシロキサン化合物のことを指す。本発明の第1の態様では、かご型、はしご型又はランダム型等のいずれの構造を有するシルセスキオキサン構造であってもよく、かご型のシルセスキオキサン構造がより好ましい。尚、前記「かご型」、「はしご型」、「ランダム型」とは、例えば、シルセスキオキサン材料の化学と応用展開(シーエムシー出版)等に記載されている構造を指す。

[0038] 前記(成分A)におけるシルセスキオキサン構造としては、例えば、下記

式 (A-1) で表される構造を含むことが好ましい。

[0039] [化7]



式 (A-1)

[0040] (式 (A-1) 中、R<sup>x</sup>はハロゲン原子、シアノ基、-SH基、-PR<sup>a</sup><sub>2</sub> (R<sup>a</sup>はアリール基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、R<sup>y</sup>は-COO-、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、-SO<sub>2</sub>-、-SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>- (R<sup>b</sup>はアルキレン基又はハロゲン原子) 及び-NH-からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。\*は結合位置を表す。)

[0041] 式 (A-1) 中のR<sup>x</sup>がハロゲン原子であるとき、該ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等が挙げられる。尚、R<sup>x</sup>がハロゲン原子であるときは、R<sup>y</sup>は単結合、-COO-、-NH-、及び-SO<sub>2</sub>-となることはない。

[0042] 式 (A-1) 中のR<sup>x</sup>が-PR<sup>a</sup><sub>2</sub> (R<sup>a</sup>はアリール基) であるときのR<sup>a</sup>としては、炭素数6~20のアリール基が好ましく、炭素数6~16のアリール基が更に好ましく、炭素数6~10のアリール基が特に好ましい。前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。式 (A-1) 中のR<sup>x</sup>が-PR<sup>a</sup><sub>2</sub> (R<sup>a</sup>はアリール基) であるとき、R<sup>y</sup>は単結合、-COO-、-NH-、及び-SO<sub>2</sub>-であることはない。

[0043] 式 (A-1) 中のR<sup>x</sup>がアミノ基であるとき、該アミノ基としては、1級アミノ基、2級アミノ基又は3級アミノ基のいずれでもよく、例えば、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>1</sup>又は-NR<sup>1</sup><sub>2</sub> (R<sup>1</sup>は置換基) 等で表される。前記アミノ基のR<sup>1</sup>

で表される置換基は各々異なってもよく、例えば炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基（好ましくは炭素数1～4）、炭素数6～20のアリール基（好ましくはフェニル基）等が挙げられる。前記アミノ基の具体例としては、1級アミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。式(A-1)中のR<sup>x</sup>がアミノ基であるとき、R<sup>y</sup>は単結合、-COO-又は-NH-、-SO<sub>2</sub>-、との組み合わせとなることはない。

[0044] 式(A-1)中のR<sup>x</sup>がアリール基であるとき、該アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～16のアリール基が更に好ましく、炭素数6～10のアリール基が特に好ましい。前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。式(A-1)中のR<sup>x</sup>がアリール基であるとき、R<sup>y</sup>は-COO-、-NH-、及び-SO<sub>2</sub>-となることはない。

[0045] 式(A-1)中のR<sup>x</sup>がアルキル基であるとき、該アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～3のアルキル基が特に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよいが、特に環状構造又は分岐構造を有することが好ましい。鎖状または環状のアルキル基中に、エポキシ基を含んでいてもよい。尚、エポキシ基を含む場合にエポキシ基を形成する2つの炭素は、前述の炭素数の数に含めるものとする。前記アルキル基の具体例としては、1,2-エポキシ-4-シクロヘキシル基、グリシジル基、イソボルニル基、メチル基、エチル基、t-ブチル基、イソオクチル基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0046] 式(A-1)中のR<sup>x</sup>が-SH基であるとき、R<sup>y</sup>は単結合、-COO-又は-NH-の組み合わせとなることはない。

[0047] 式(A-1)中のR<sup>x</sup>としては、アリール基、アルキル基が好ましい。

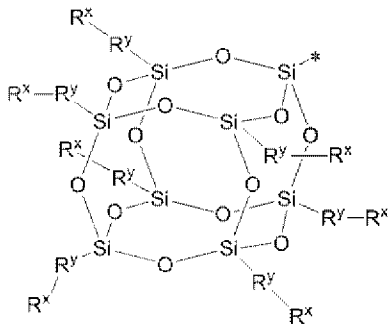
- [0048] 式 (A-1) 中の  $R^y$  がアルキレン基であるとき、該アルキレン基としては、炭素数 1~10 が好ましく、炭素数 1~6 が更に好ましく、炭素数 1~3 が特に好ましい。前記アルキレン基の具体例としては、メチレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。
- [0049] 式 (A-1) 中の  $R^y$  がアリーレン基であるとき、該アリーレン基としては、炭素数 6~18 であることが好ましく、炭素数 6~14 であることが更に好ましく、炭素数 6~10 であることが特に好ましい。前記アリーレン基の具体例としては、フェニレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。
- [0050] 式 (A-1) 中の  $R^y$  がアルキレンオキシ基 ( $-R^2-O-$ 、 $R^2$  はアルキレン基) であるとき、該アルキレンオキシ基は、炭素数 1~10 が好ましく、炭素数 1~6 が更に好ましく、炭素数 1~3 が特に好ましい。前記アルキレンオキシ基の具体例としては、エトキシ基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよい。前記アルキレンオキシ基は、 $*-R^2-O-$  又は  $** - O - R^2 -$  ( $**$  は結合位置を表す。) の方向で、構造式 (A-1) 中の  $S_i$  に結合することができる。
- [0051] 式 (A-1) 中の  $R^y$  が  $-S_i R^b_2-$  ( $R^b$  はアルキレン基) であるときの  $R^b$  としては、炭素数 1~10 が好ましく、炭素数 1~6 が更に好ましく、炭素数 1~3 が特に好ましい。前記アルキレン基の具体例としては、メチレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。
- [0052] 式 (A-1) 中の  $R^y$  が  $-S_i R^b_2-$  ( $R^b$  はハロゲン原子) であるときの  $R^b$  としては、F, Cl, Br, I 等が挙げられる。
- [0053] 式 (A-1) 中の  $R^y$  は、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-S_i R^b_2-$  ( $R^b$  はアルキレン基又はハロゲン原子) 及び  $-NH-$  からなる群から選ばれる基が組み合わされていてもよい。好ましい基の組み合わせとしては、 $-NH-$  とアルキレン基との組み合

わせ、 $-COO-$ 基とアルキレン基との組み合わせ等が挙げられる。

[0054] 式(A-1)中の $R^y$ としては、単結合又はアルキレン基が好ましく、単結合が特に好ましい。

[0055] 前記(成分A)におけるシルセスキオキサン構造を含む基は、下記式(A-2)で表される基であることが好ましい。

[0056] [化8]



式(A-2)

[0057] (式(A-2)中、 $R^x$ はハロゲン原子、シアノ基、 $-SH$ 基、 $-PR^a_2$  ( $R^a$ はアリール基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^y$ は $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-SiR^b_2-$  ( $R^b$ はアルキレン基又はハロゲン原子)及び $-NH-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。複数存在する $R^x$ 及び $R^y$ は互いに同一であっても異なってもよい。\*は結合位置を表す。)

[0058] 式(A-2)における $R^x$ は、前述の式(A-1)における $R^x$ の定義と好ましい範囲も含めて同じである。

[0059] 式(A-2)における $R^y$ は、前述の式(A-1)における $R^y$ の定義と好ましい範囲も含めて同じである。

[0060] 前記式(A-2)において、 $R^x$ がアルキル基又はアリール基を表し、 $R^y$ が単結合を表す組み合わせが特に好ましい。

[0061] 本発明の第1の態様における(成分A)の重量平均分子量(Mw)は3,000以上であり、3,000~200,000が好ましく、5,000~200,000が更に好ましく、10,000~200,000が特に好ま

しい。

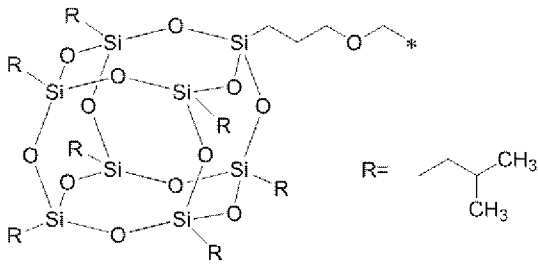
[0062] なお重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）で測定される。GPCは、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200（東ソー（株）製、4.6 mm ID×15 cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いることができる。

[0063] 本発明の第1の態様におけるインク組成物中の（成分A）の含有量は、0.1質量%～20質量%が好ましく、1質量%～15質量%が更に好ましく、1質量%～10質量%が特に好ましい。

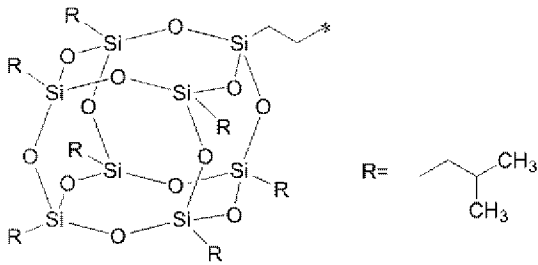
[0064] 以下にシルセスキオキサン構造を含む基の具体例（M-1）～（M-7）を挙げるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

[0065]

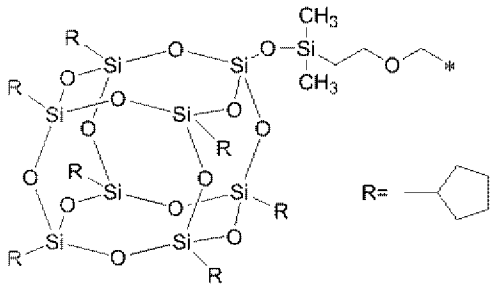
[化9]



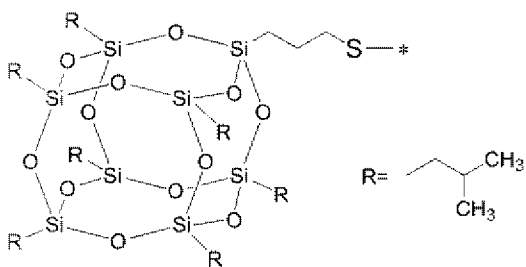
(M-1)



(M-2)



(M-3)

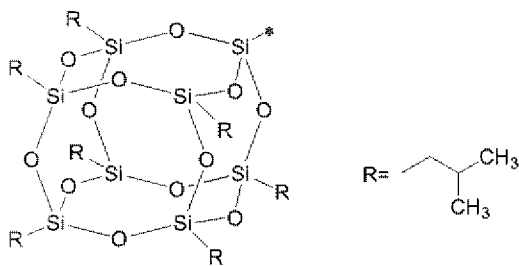
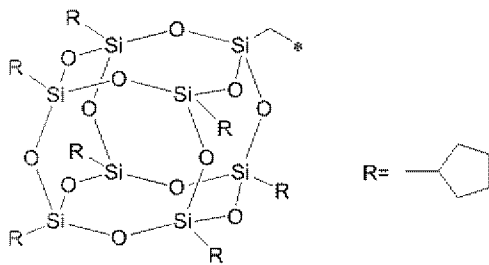
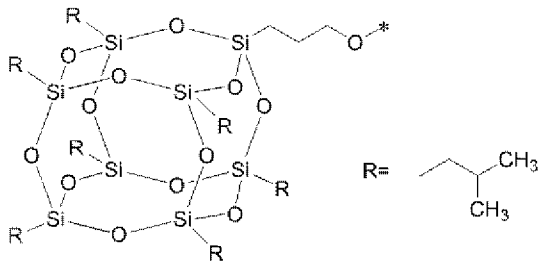


(M-4)

[0066]



[化10]



[0067] かご型シルセスキオキサン構造を含む基を有する繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、シグマアルドリッチジャパン社製のシルセスキオキサン（完全縮合シリーズ）、ハイブリッドプラスチック社製のシルセスキオキサンシリーズ等が挙げられる。

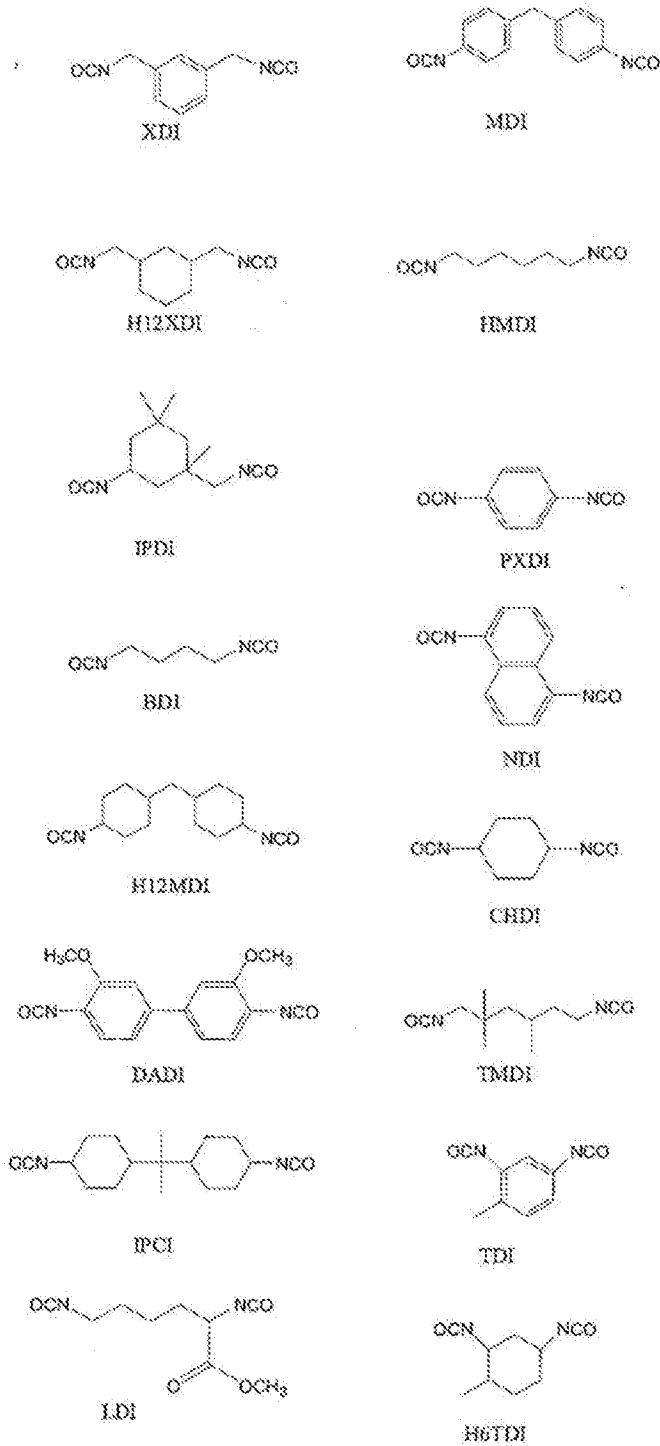
[0068] （成分A）を形成し得る繰り返し単位としては、公知又は公知又は市販のスチレン、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、エステル、ウレタン、ウレアを形成する各々の繰り返し単位を用いることができ、特に（メタ）アクリレート繰り返し単位又はウレタン繰り返し単位（-NHCOO-）を有することが好ましく、ウレタン繰り返し単位を有することが更に好ましい。なお、「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミド及びメタアクリルアミドの少なくとも一方を意味し、他の（メタ）アクリレート等に（メタ）を付加する表記もこれと同様である。

- [0069] スチレン繰り返し単位を形成することができる単量体としては、例えば、スチレン、*p*-メトキシスチレン等が挙げられる。
- [0070] (メタ) アクリレート繰り返し単位を形成することができる単量体としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-エチヘキシルジグリコール (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシメチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチル (メタ) アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル (メタ) アクリレート、4-ブチルフェニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、2, 4, 5-テトラメチルフェニル (メタ) アクリレート、4-クロロフェニル (メタ) アクリレート、フェノキシメチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジロキシブチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシプロピル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ブトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ペルフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレ

ート等が挙げられる。

- [0071] (メタ) アクリルアミド繰り返し単位を形成することができる単量体としては、例えば (メタ) アクリルアミド、N-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-p-ヒドロキシフェニル (メタ) アクリルアミド、p-スルファモイルフェニル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。
- [0072] エステル繰り返し単位を形成することができる多価カルボン酸単量体としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。
- [0073] ウレタン繰り返し単位を形成することができるジオール単量体としては、例えば、アルキレンジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ダイセル化学社製のプラクセルシリーズ (プラクセル205U) 等のポリプロラクトンジオール、宇部興産社製のETERNACOLLシリーズ (UH, UMシリーズ) 等のポリカーボネートジオール、和光純薬社製のPPGシリーズ (PPG300, PPG700, PPG1000) 等のポリプロピレンジオール等が挙げられる。
- [0074] ウレタン繰り返し単位を形成することができるジイソシアナート単量体としては、例えば下記構造の単量体が挙げられる。
- [0075]

[化11]



[0076] (成分A)は、(i) シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様、(ii) シルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様、(

i i i) シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する態様をとりえる。これらの中でも、(成分A)は、シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様(前記(i)及び(i i i)の態様)が好ましい。

以下、(成分A)のとりうる3種の態様((i)シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様、(i i)シルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様、(i i i)シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する態様)に関して、各々好ましい構造について詳細に説明をする。

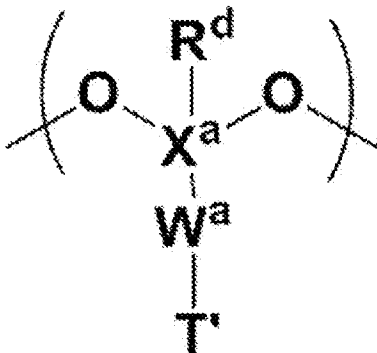
[0077] (i) シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様

以下、(成分A)がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様の好ましい構造について説明をする。

[0078] (成分A)がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様をとる場合、主鎖構造として(メタ)アクリレート繰返し単位又はウレタン繰返し単位(-NHCOO-)を有することが好ましく、ウレタン繰返し単位(-NHCOO-)を有することが更に好ましい。

[0079] (成分A)がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する場合、下記式(i-1)で表される構造であることが好ましい。

[0080] [化12]

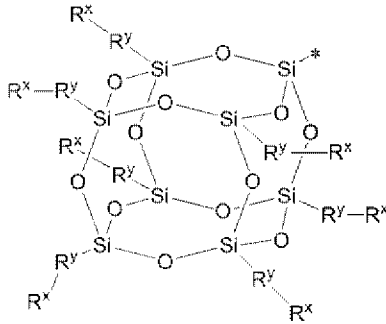


式(i-1)

[0081] (式(i-1)中、X<sup>a</sup>は炭素数1~10の炭化水素から水素原子を4つ除いた残基である。R<sup>d</sup>は水素原子又はアルキル基を表す。W<sup>a</sup>は単結合又は、

—O—、—SiR<sup>e</sup><sub>2</sub>—（R<sup>e</sup>はアルキル基）又はアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を表す。T<sup>1</sup>は下記式（A-21）を表す。）

[0082] [化13]



式（A-21）

[0083] 式（A-21）中、R<sup>x</sup>はハロゲン原子、シアノ基、—SH基、—PR<sup>a</sup><sub>2</sub>（R<sup>a</sup>はアリール基）、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、R<sup>y</sup>は—COO—、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、—SO<sub>2</sub>—、—SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>—（R<sup>b</sup>はアルキレン基又はハロゲン原子）及び—NH—からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。複数存在するR<sup>x</sup>及びR<sup>y</sup>は互いに同一であっても異なっても良い。\*は結合位置を表す。）

[0084] 前記式（i-1）中のX<sup>a</sup>は、炭素数1～10の炭化水素から水素原子を4つ除いた残基を表す。炭素数1～10の炭化水素は、直鎖構造であっても、分岐構造であっても、環状構造であってもよい。炭素数1～10の炭化水素は、—O—結合を含んでも良い。前記炭化水素は、炭素数2～6が好ましく、3～9が特に好ましい。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロヘキサン等のアルカンから水素原子を2個除いた残基が挙げられる。

[0085] 前記式（i-1）中のR<sup>d</sup>は、水素原子又はアルキル基を表し、水素原子が好ましい。

前記式（i-1）中のR<sup>d</sup>で表されるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基が更に好ましく、炭素数1～3のアルキル基が特に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であつ

ても分岐構造であっても環状構造であってもよいが、直鎖構造又は環状構造が好ましい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

[0086] 前記式 (i-1) 中の $W^a$ は、 $-O-$ 、 $-S i R^e_2-$  ( $R^e$ はアルキル基) 又はアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表し、 $-S i R^e_2-$ と $-O-$ とが組み合わせられた基、又は単結合が更に好ましい。

前記 (i-1) 中の $W^a$ における $-S i R^e_2-$  ( $R^e$ はアルキル基) 中の $R^e_2$ としては、炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数1~5のアルキル基が更に好ましく、炭素数1~3のアルキル基が特に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

[0087] 前記 (i-1) 中の $W^a$ におけるアルキレン基としては、炭素数1~20のアルキレン基であることが好ましく、より好ましくは炭素数1~16であり、更に好ましくは炭素数1~12である。前記アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよいが、シクロアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基、シクロプロピレン基、シクロヘキシレン基等を表し、シクロヘキシレン基であることが特に好ましい。これらの基は置換基を有していても、有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

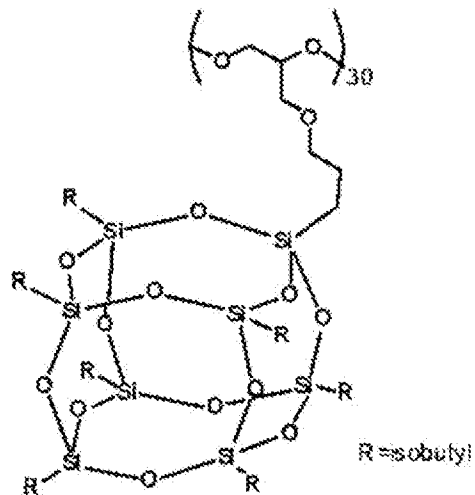
[0088] 前記式 (i-1) 中の $W^a$ は、 $-O-$ 、 $-S i R^e_2-$  ( $R^e$ はアルキル基) 又はアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基が組み合わせられていてもよい。前記基の組み合わせとしては、 $-O-$ と $-S i R^e_2-$ の組み合わせが好ましい。

[0089] 式 (A-21) 中の $R^x$ 及び $R^y$ は、好ましい範囲も含めて前述の式 (A-2) 中の $R^x$ 及び $R^y$ の定義と好ましい範囲も含めて同様である。

前記式 (i-1) で表される繰り返し単位的具体例 (i-1-1) ~ (i

－ 1 － 3) 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。

[0090] [化14]

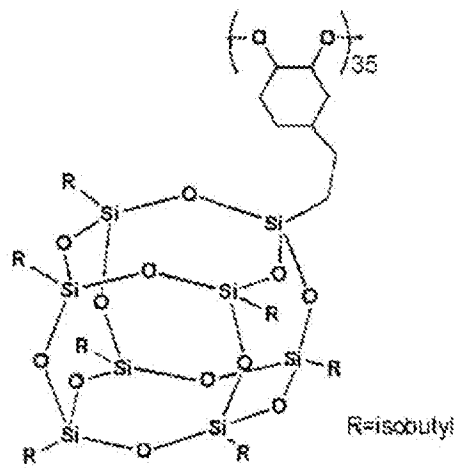


( i - 1 - 1 )

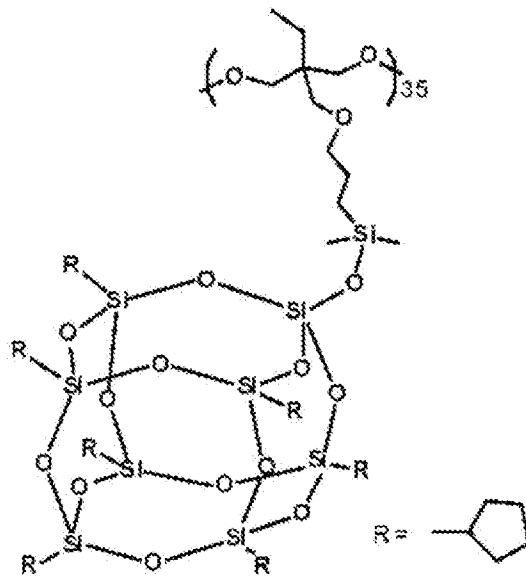
[0091]



[化15]



( i - 1 - 2 )



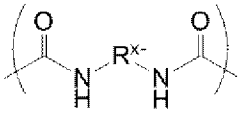
( i - 1 - 3 )

[0092] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様であって、前記式 ( i - 1 ) で表される繰り返し単位を有する場合、式 ( i - 1 ) で表される繰り返し単位の割合は、例えば、全構成単位 (モノマー) 中、5

～90質量%が好ましく、より好ましくは20～90質量%である。

[0093] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する場合、(成分A) は下記式(i-2) で表される構造を更に有することが好ましい。

[0094] [化16]



式(i-2)

[0095] (式(i-2) 中、R\* はアルキレン基及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を表す。)

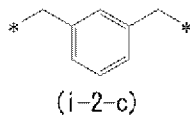
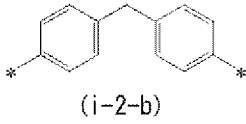
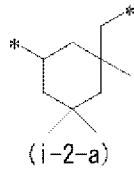
[0096] 式(i-2) 中のR\* として表されるアルキレン基としては、炭素数1～20のアルキレン基であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～16であり、更に好ましくは炭素数1～12である。前記アルキレン基は直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよいが、シクロアルキレン基が好ましい。具体的には、メチレン基、シクロプロピレン基、シクロヘキシレン基等を表し、シクロヘキシレン基であることが特に好ましい。

[0097] 式(i-2) 中のR\* として表されるアリーレン基としては、炭素数6～15のアリーレン基であることが好ましく、具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基などが挙げられる。

[0098] 式(i-2) 中のR\* は、アルキレン基またはアリーレン基が組み合わされていてもよい。好ましい基の組み合わせとしては、炭素数1～12のアルキレン基と炭素数6～15のアリーレン基の組み合わせが好ましい。具体的には、例えば、下記(i-2-a)、(i-2-b)、(i-2-c) 等の基(\*は結合位置を表す。) が挙げられる。

[0099]

[化17]

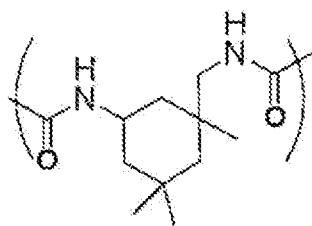


[0100] 式 (i-2) 中の  $R^*$  は置換基を有していても置換基を有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

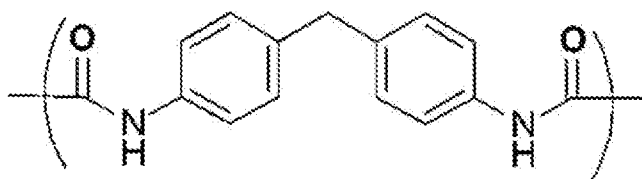
[0101] (成分A) における式 (i-2) で表される繰り返し単位的具体例 (i-2-1) ~ (i-2-4) を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0102]

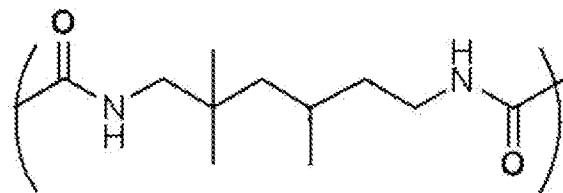
[化18]



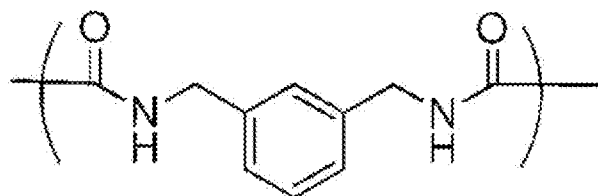
(i-2-1)



(i-2-2)



(i-2-3)



(i-2-4)

[0103] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様であって、前記式 (i-2) で表される繰り返し単位を有する場合、式 (i-2) で表される繰り返し単位の割合は、例えば、(成分A) に含まれる全構成単位(モノマー)中、10~95質量%が好ましく、より好ましくは30~90質量%である。

[0104] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様の合成方法としては、例えば、前述の特定構造を有するモノマーを連鎖重合反応又は重縮合反応等の公知の重縮合反応を行うことにより合成することができる。

例えば、(メタ) アクリレート繰り返し単位を有し、且つシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する場合の合成方法としては、シルセスキオキサン構造を含み、かつラジカル重合性基を有する単量体と、前述の(メタ) アクリレート繰り返し単位を与える単量体とを共重合することにより合成することができる。

[0105] (i i) シルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様

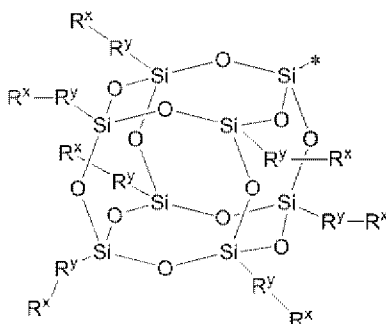
以下、シルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様の好ましい構造について説明をする。

[0106] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様をとる場合、主鎖構造として(メタ) アクリレート繰り返し単位又はウレタン繰り返し単位(—NHCOO—)を有することが好ましく、ウレタン繰り返し単位(—NHCOO—)を有することが更に好ましい。

[0107] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する場合、主鎖構造の少なくともいずれか一方に含まれていればよいが、両末端に含まれていてもよく、主鎖構造の両末端に含まれることが好ましい。又、末端構造が分岐して複数のシルセスキオキサン構造を含む基を有していてもよい。

(成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する場合、下記式(A-22)で表される構造を主鎖末端に有することが好ましい。

[0108] [化19]



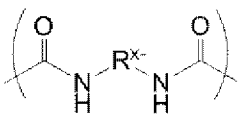
式 (A-22)

[0109] (式 (A-22) 中、 $R^x$  はハロゲン原子、シアノ基、 $-SH$  基、 $-PR^{a_2}$  ( $R^a$  はアリール基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^y$  は  $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-SiR^{b_2}-$  ( $R^b$  はアルキレン基又はハロゲン原子) 及び  $-NH-$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基、又は単結合を表す。複数存在する  $R^x$  及び  $R^y$  は互いに同一であっても異なっても良い。 $*$  は結合位置を表す。)

[0110] 式 (A-22) における  $R^x$  及び  $R^y$  は、前述の式 (A-2) における  $R^x$  及び  $R^y$  の定義と好ましい範囲も含めて同様である。

[0111] (成分 A) がシルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する場合、(成分 A) は下記式 (i i-1) で表される構造を更に有することが好ましい。

[0112] [化20]



式 (i i-1)

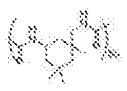



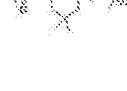
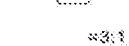



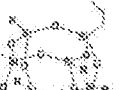

[0113] (式 (i i-1) 中、 $R^x$  は  $R^x$  はアルキレン基及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を表す。)

[0114] 式 (i i-1) の  $R^x$  は好ましい範囲も含めて、式 (i-2) の  $R^x$  の定義と同様である。


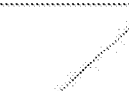
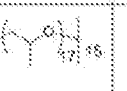
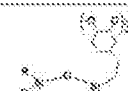
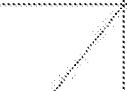
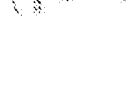


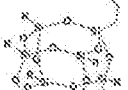

[0115] (成分 A) がシルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様であって、前記式 (i i-1) で表される繰り返し単位を有する場合、式 (i i-1) で表される繰り返し単位の割合は、例えば、全構成単位(モノマー)中、10~90質量%が好ましく、より好ましくは15~80質量%である。

- [0116] (成分A) が主鎖末端に有する態様の合成方法としては、ウレタン、(メタ) アクリレート、エステル等の公知の重縮合、または重付加反応により合成される重合体を、活性水素基を有するビニルエーテル化合物等で停止反応を行うことにより前駆体を合成し、更に前駆体にチオール基、アミノ基などを有するシルセスキオキサン化合物を付加反応させる事で合成することができる。
- [0117] (i i i) シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する態様
- 以下、(成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する態様の好ましい構造について説明をする。
- [0118] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する態様をとる場合、主鎖構造として(メタ) アクリレート繰り返し単位又はウレタン繰り返し単位(—NHCOO—)を有することが好ましく、ウレタン繰り返し単位(—NHCOO—)を有することが更に好ましい。
- [0119] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する場合、前記(i)シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様において主鎖構造が好ましく有する構造に加えて、更に(i i)アセタール結合を主鎖末端に有する態様において主鎖構造が好ましく有する基を有することが好ましい。より具体的には、主鎖構造として式(i-1)の構造を有し、かつ、主鎖末端構造として式(A-22)の基を有することが好ましい。
- [0120] (成分A) がシルセスキオキサン構造を含む基を側鎖及び主鎖末端に有する場合、前記(i)シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する態様の合成方法と、(i i)シルセスキオキサン構造を含む基を主鎖末端に有する態様の合成方法を組み合わせて合成することができる。
- [0121] 本発明における(成分A)の具体例(P-1)~(P-19)を、重合体を形成する構造単位、その含有量(モル比)及び重量平均分子量を表示することにより、以下に挙げる。本発明の(成分A)は以下の具体例に限定されるものではない。

[0122] [表1]

	$\left[ \text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-\text{O} \right]_n$ <p style="text-align: center;">R=  : <math>\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{---}</math> =3:1</p>		
	$\left[ \text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-\text{O} \right]_n$ <p style="text-align: center;">R=  : <math>\text{---C}_6\text{H}_{12}\text{---}</math> =3:1</p>		
	$\left[ \text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-\text{O} \right]_n$		

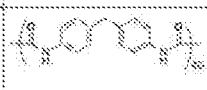
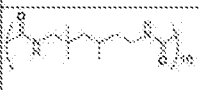
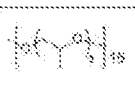

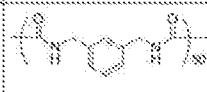
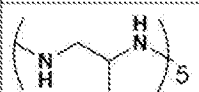
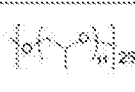
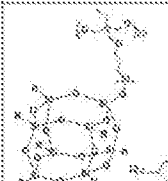
[0123] [表2]

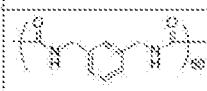
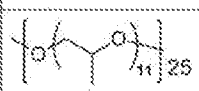
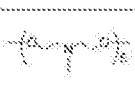
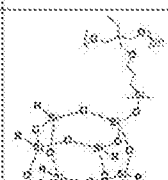
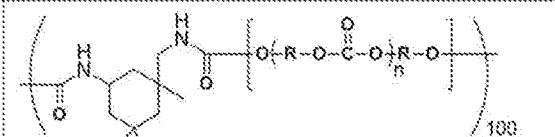
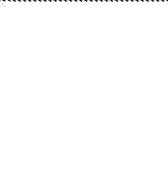
[0124]



[表3]

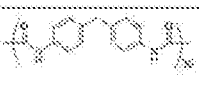
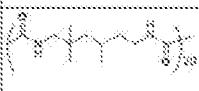
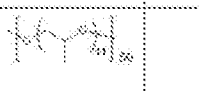
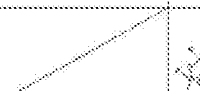

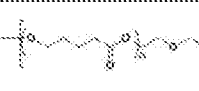

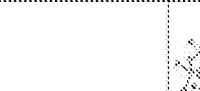
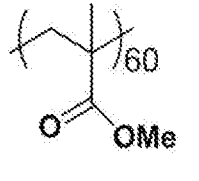
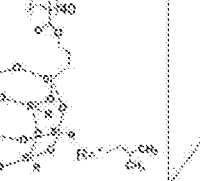
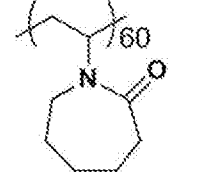
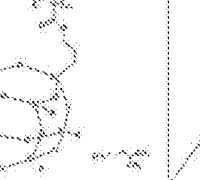
100					
200					

[0125] [表4]

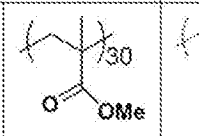
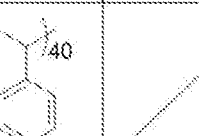

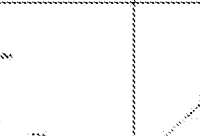
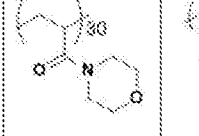
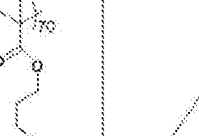
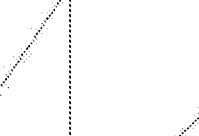

100					
200	 $\left( \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}' - \text{O} \right)_n$ $\text{R} = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \quad \text{---} \text{C}_6\text{H}_{12} \text{---}$ $\approx 3:1$				

[0126]

[表5]

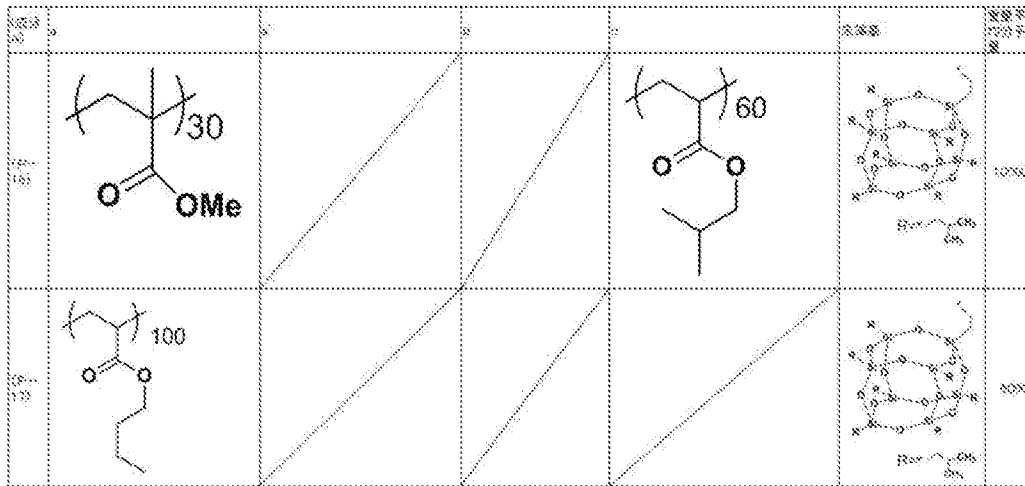
実施例	主鎖	側鎖	主鎖と側鎖との結合位置	主鎖と側鎖との結合位置	分子量
1					40000
2					40000
3					40000
4					40000

[0127] [表6]

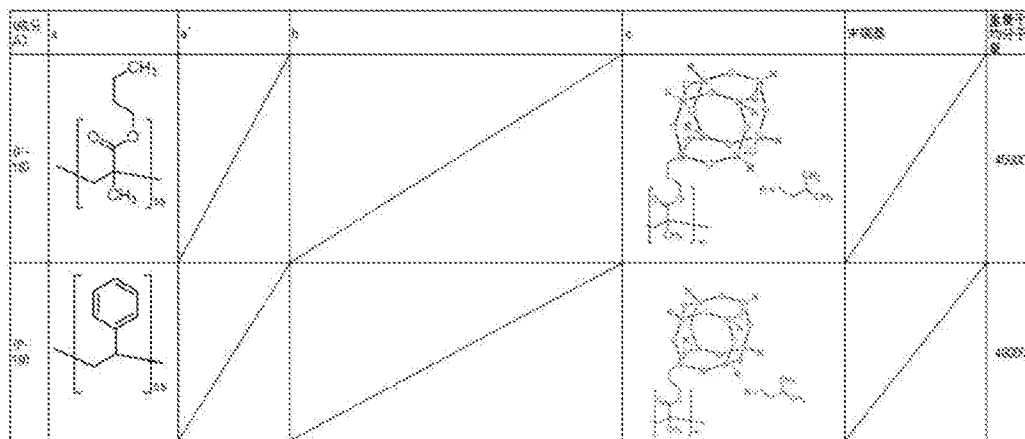
実施例	主鎖	側鎖	主鎖と側鎖との結合位置	主鎖と側鎖との結合位置	分子量
1					40000
2					40000

[0128]

[表7]



[0129] [表8]



[0130] 以下、本発明の第2の態様におけるインク組成物中の（成分A'）エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物について詳細に説明をする。

（（成分A'）エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物）

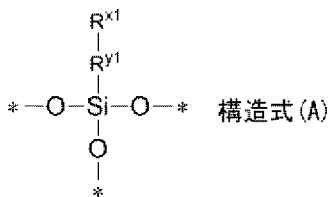
本発明のインク組成物は、（成分A'）エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物を必須の成分として含有する。

[0131] 本発明の第2の態様におけるシルセスキオキサン構造を有する化合物とは

置換基を有する  $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_3$  の構造により形成されたシロキサン化合物であれば限定されない。本発明の第2の態様では、かご型、はしご型又はランダム型等のいずれの構造を有するシルセスキオキサン構造であってもよく、かご型のシルセスキオキサン構造がより好ましい。尚、前記「かご型」、「はしご型」、「ランダム型」とは、例えば、シルセスキオキサン材料の化学と応用展開（シーエムシー出版）等に記載されている構造を指す。

[0132] 本発明の第2の態様におけるシルセスキオキサン構造は、下記構造式（A）で表される構造であることが好ましい。

[0133] [化21]



[0134] （構造式（A）中、 $\text{R}^{\text{x}1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、 $-\text{P R}^{\text{a}1}_2$ （ $\text{R}^{\text{a}1}$ はアリール基）、 $-\text{S i R}^{\text{c}3}$ （ $\text{R}^{\text{c}}$ はアルキル基）、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $\text{R}^{\text{y}1}$ は単結合、 $-\text{C O O}-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-\text{S O}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S i R}^{\text{b}1}_2-$ （ $\text{R}^{\text{b}1}$ はアルキル基）又は $-\text{N H}-$ 基を表す。\*は結合位置を表す。）

[0135] 前記構造式（A）中の $\text{R}^{\text{x}1}$ がハロゲン原子であるとき、該ハロゲン原子としては、F、Cl、Br、I等が挙げられる。尚、 $\text{R}^{\text{x}1}$ がハロゲン原子となるときは、 $\text{R}^{\text{y}1}$ は単結合、 $-\text{C O O}-$ 、 $-\text{S O}_2-$ 又は $-\text{N H}-$ との組み合わせとなることはない。

[0136] 前記構造式（A）中の $\text{R}^{\text{x}1}$ が $-\text{P R}^{\text{a}1}_2$ （ $\text{R}^{\text{a}1}$ はアリール基）であるときの $\text{R}^{\text{a}1}$ としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～16のアリール基が更に好ましく、炭素数6～10のアリール基が特に好ましい。前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。複数存在する $\text{R}^{\text{a}1}$ は互いに同一であっても異なっても良い。尚、 $\text{R}^{\text{x}1}$ が $-\text{P R}^{\text{a}1}_2$ （ $\text{R}^{\text{a}1}$ はアリール基）であるとき、 $\text{R}^{\text{y}1}$ は単結合、 $-\text{C O O}-$ 、 $-\text{S O}_2-$ 又は $-\text{N H}-$ との組み合わせとなることはない。

- [0137] 前記構造式 (A) 中の  $R^{x1}$  が  $-SiR^o_3$  ( $R^o$  はアルキル基) であるときの  $R^o$  としては、炭素数 1~10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~8 のアルキル基が特に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基等が挙げられる。複数存在する  $R^o$  は互いに同一であっても異なってもよい。
- [0138] 前記構造式 (A) 中の  $R^{x1}$  がアミノ基であるとき、該アミノ基としては、1 級アミノ基、2 級アミノ基又は 3 級アミノ基のいずれでもよく、例えば、 $-NH_2$ 、 $-NHR^3$  又は  $-NR^3_2$  ( $R^3$  は置換基) 等で表される。前記アミノ基の  $R^3$  で表される置換基は各々異なってもよく、例えば炭素数 1~8 の直鎖または分岐のアルキル基 (好ましくは炭素数 1~4)、炭素数 6~20 のアリール基 (好ましくはフェニル基) 等が挙げられる。前記アミノ基の具体例としては、1 級アミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。尚、 $R^{x1}$  がアミノ基であるとき、 $R^{y1}$  は単結合、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$  又は  $-NH-$  との組み合わせとなることはない。
- [0139] 構造式 (A) 中の  $R^{x1}$  がアリール基であるとき、該アリール基としては炭素数 6~20 のアリール基が好ましく、炭素数 6~16 のアリール基が更に好ましく、炭素数 6~10 のアリール基が特に好ましい。前記アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基が特に好ましい。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。
- [0140] 構造式 (A) 中の  $R^{x1}$  がアルキル基であるとき、該アルキル基としては、炭素数 1~10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~8 のアルキル基が更に好ましく、炭素数 3~8 のアルキル基が更に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよいが、鎖状であることが好ましく、特に鎖状の炭素数 3~8 のアルキル基が好ましい。鎖状または環状のアルキル基中に、エポキシ基を含んでいてもよい。尚、エポキ

シ基を含む場合にエポキシ基を形成する2つの炭素は、前述の炭素数の数に含めるものとする。前記アルキル基の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、グリシジル基、メチル基、エチル基、イソブチル基、イソオクチル基、t-ブチル基等が挙げられ、イソブチル基、イソオクチル基が特に好ましい。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0141] 構造式(A)中の $R^{x1}$ としては、アリール基、アルキル基、チオール基、アミノ基が好ましく、アルキル基又はアリール基が更に好ましく、炭素数6~10のアリール基又は炭素数3~8の鎖状アルキル基が特に好ましい。

[0142] 構造式(A)中の $R^{y1}$ がアルキレン基であるとき、該アルキレン基としては炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6が更に好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。前記アルキレン基の具体例としては、メチレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0143] 構造式(A)中の $R^{y1}$ がアリーレン基であるとき、該アリーレン基としては、炭素数6~18であることが好ましく、炭素数6~14であることが更に好ましく、炭素数6~10であることが特に好ましい。前記アリーレン基の具体例としては、フェニレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0144] 構造式(A)中の $R^{y1}$ がアルキレンオキシ基( $-R^4-O-$ 、 $R^4$ はアルキレン基)であるとき、該アルキレンオキシ基は、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6が更に好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。前記アルキレンオキシ基の具体例としては、エトキシ基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよい。前記アルキレンオキシ基は、 $** - R^4 - O -$ 及び $** - O - R^4 -$ (\*\*は結合位置を表す。)のいずれの方向で、構造式(A)中の $S_i$ と結合していてもよい。

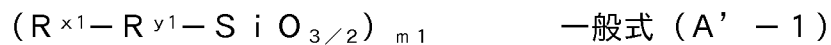
[0145] 構造式(A)中の $R^{y1}$ が $-S_i R^{b1_2} -$ ( $R^{b1}$ はアルキル基)であるときの $R^{b1}$ としては、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~6が更に好ましく、炭

素数 1 ~ 3 が特に好ましい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0146] 構造式 (A) 中の  $R^{y1}$  としては、単結合、アルキレン基、アリーレン基が好ましく、単結合が更に好ましい。

[0147] 構造式 (A) において、 $R^{x1}$  がチオール基、 $-PR^{a1}_3$  基、 $-SiR^{c1}_3$  基、アルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$  がアルキレン基、アルキレンオキシ基又は単結合である組み合わせが好ましく、 $R^{x1}$  がアルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$  が単結合である組み合わせが特に好ましい。

[0148] 前記構造式 (A) で表されるシルセスキオキサン構造を有する化合物としては、下記一般式 (A' - 1) で表される化合物であることが好ましい。



(一般式 (A' - 1) 中、 $R^{x1}$  はハロゲン原子、シアノ基、チオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$  はアリール基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^{y1}$  は単結合、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SiR^{b1}_2-$  ( $R^{b1}$  はアルキル基) 又は  $-NH-$  基を表す。複数存在する  $R^{x1}$  及び  $R^{y1}$  は互いに同一であっても異なっていても良い。 $m1$  は 6 ~ 10 の整数を表す。)

[0149] 一般式 (A' - 1) における  $R^{x1}$  は、前述の構造式 (A) における  $R^{x1}$  の定義と好ましい範囲も含めて同じである。

[0150] 一般式 (A' - 1) における  $R^{y1}$  は、前述の構造式 (A) における  $R^{y1}$  の定義と好ましい範囲も含めて同じである。

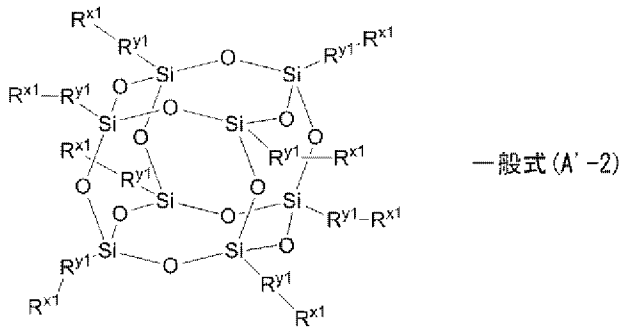
[0151] 前記一般式 (A' - 1) において、 $R^{x1}$  がチオール基、 $-PR^{a1}_3$  基、 $-SiR^{c1}_3$  基、アルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$  がアルキレン基、アルキレンオキシ基又は単結合である組み合わせが好ましく、 $R^{x1}$  がアルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$  が単結合である組み合わせが特に好ましい。

[0152] 前記一般式 (A' - 1) における  $m1$  は 6 ~ 10 の整数であり、 $m1$  が 8 であることが好ましい。 $m1 = 8$  の場合、(成分 A') は下記一般式 (A' - 2

) の構造で表される。

[0153] 前記構造式 (A) で表されるシルセスキオキサン構造を有する化合物としては、更に下記一般式 (A' - 2) で表される化合物であることが好ましい。

[0154] [化22]



[0155] (一般式 (A' - 2) 中、 $R^{x1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^{y1}$ は単結合、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SiR^{b1}_2-$  ( $R^{b1}$ はアルキル基) 又は $-NH-$ 基を表す。複数存在する $R^{x1}$ 及び $R^{y1}$ は互いに同一であっても異なっても良い。)

[0156] 一般式 (A' - 2) における $R^{x1}$ は、前述の構造式 (A) における $R^{x1}$ の定義と好ましい範囲も含めて同じである。

[0157] 一般式 (A' - 2) における $R^{y1}$ は、前述の構造式 (A) における $R^{y1}$ の定義と好ましい範囲も含めて同じである。

[0158] 前記一般式 (A' - 2) において、 $R^{x1}$ がチオール基、 $-PR^{a1}_3$ 基、 $-SiR^c_3$ 基、アルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$ がアルキレン基、アルキレンオキシ基又は単結合である組み合わせが好ましく、 $R^{x1}$ がアルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$ が単結合である組み合わせが特に好ましい。

[0159] 本発明の第2の態様におけるインク組成物全量に対する、(成分A')の含有量は、好ましくは0.1~20質量%であり、更に好ましくは0.5~5質量%であり、特に好ましくは1~5質量%である。

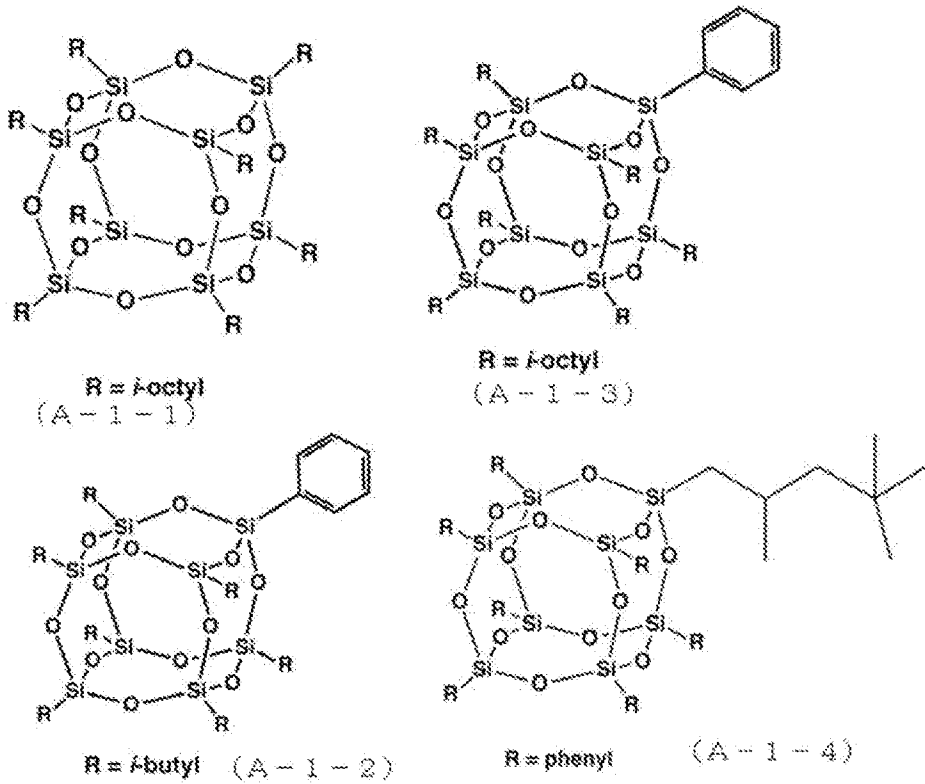
[0160] 本発明の第2の態様における(成分A')は分子量300以上3000未



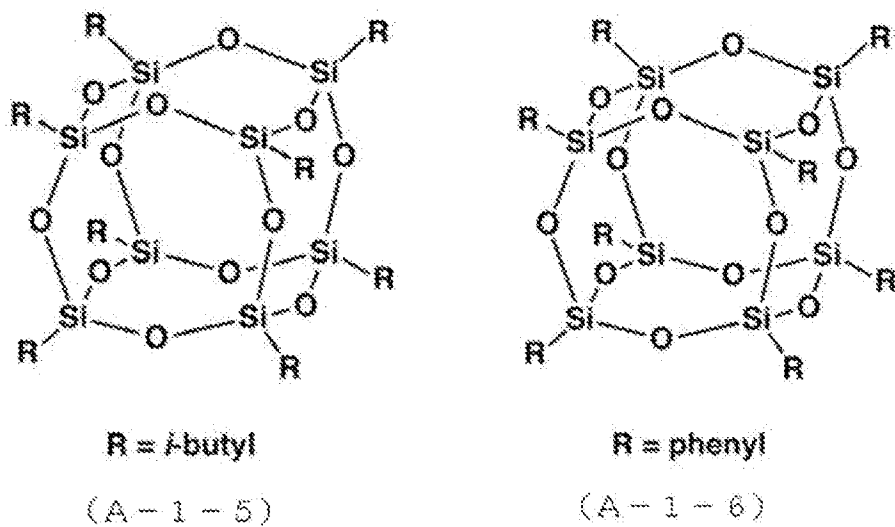
満であり、300~2500であることが好ましく、より好ましくは、600~2000であり、特に好ましくは800~1400である。

[0161] 本発明の第2の態様における(成分A')の具体例(A-1-1)~(A-1-17)を挙げるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

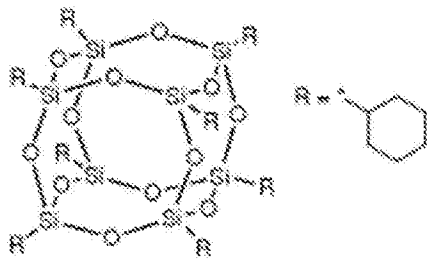
[0162] [化23]



[0163] [化24]

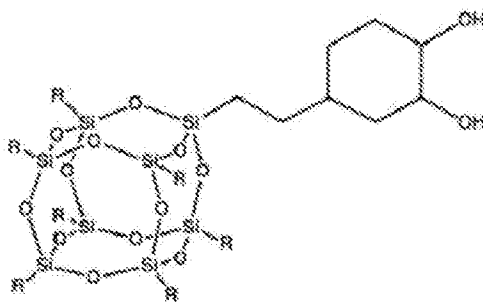


[0164] [化25]



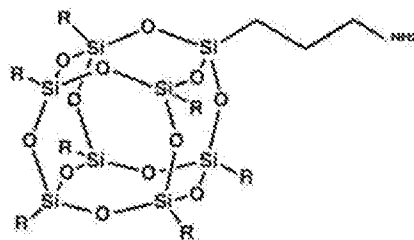
(A-1-7)

[0165] [化26]



R = *i*-butyl

(A-1-8)

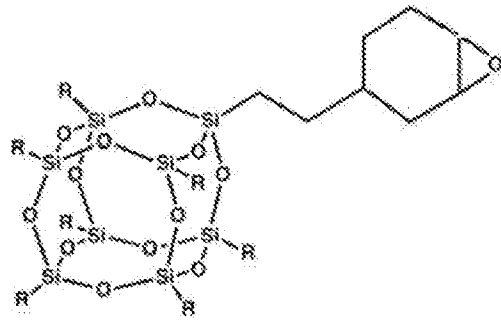


R = *i*-butyl

(A-1-9)

[0166]

[化27]



R = *i*-butyl

(A-1-10)

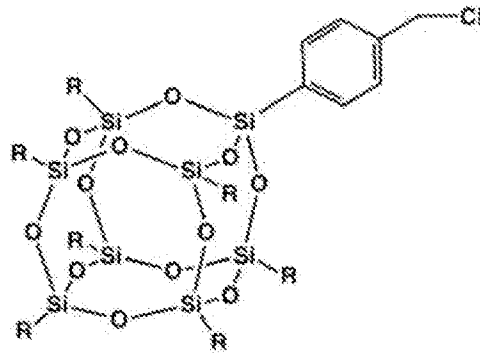


R = *i*-butyl

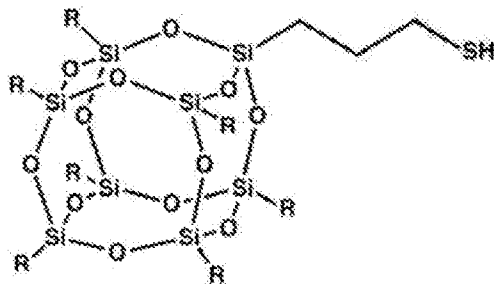
(A-1-11)

[0167]

[化28]



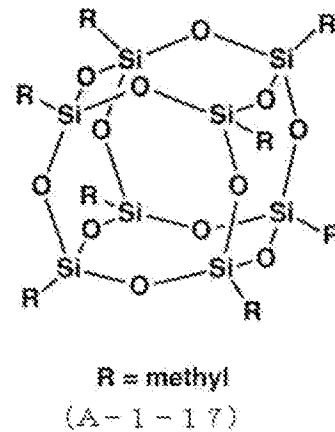
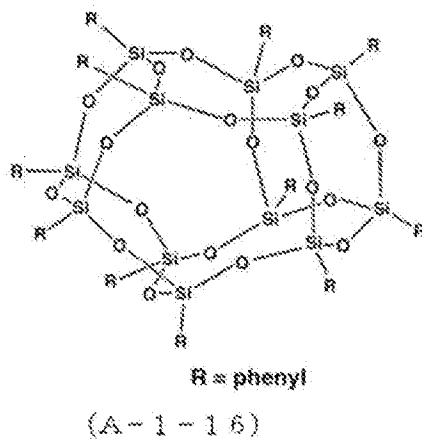
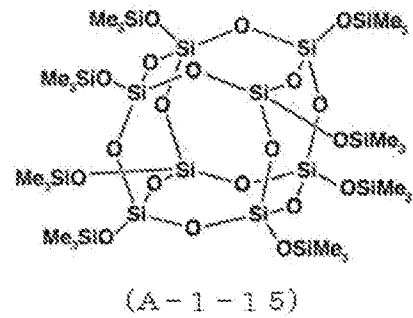
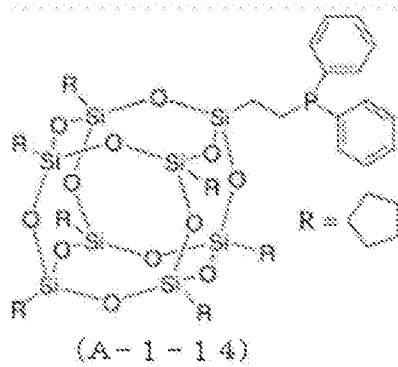
R = *i*-butyl  
(A-1-12)



R = *i*-butyl  
(A-1-13)

[0168]

[化29]



[0169] 本発明の第2の態様における(成分A')は、例えば、シグマアルドリッチジャパン社製のシルセスキオキサン(完全縮合シリーズ)、ハイブリッドプラスチック社製のシルセスキオキサンシリーズ等の公知の化合物等を使用することができる。又、公知の化合物を合成方法により適宜合成して使用することも出来る。

[0170] 以下、本発明の第1の態様におけるインク組成物中の(成分B)単官能重合性化合物について詳細に説明をする。

(成分B)単官能重合性化合物)

本発明の第1の態様におけるインク組成物は(成分B)単官能重合性化合物を必須の成分として含有する。

[0171] 本発明の第1の態様におけるインク組成物に用いられる単官能重合性化合物とは、重合性基を1個有する重合性化合物であれば限定されない。

本発明の第1の態様におけるインク組成物に用いられる単官能重合性化合物

物としては、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物のいずれであってもよいが、ラジカル重合性化合物が好ましく、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。より具体的には、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればよい。

[0172] ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する単官能重合性化合物の一例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステルおよびこれらの塩；エチレン性不飽和基を有する無水物；アクリロニトリル；スチレン等が挙げられる。また、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタンなどのマクロモノマー等も挙げられる。

[0173] このような単官能化合物としては、例えば、好ましくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、メトキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、サイクリックトリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エトキシ化フェニルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性アクリレート

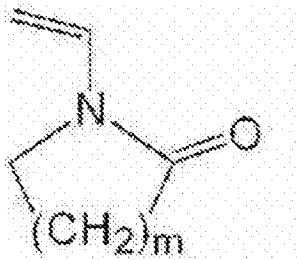
、ステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ラクトン変性アクリレート等の(メタ)アクリレート化合物；メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート等のメタクリレート化合物；アリルグリシジリエーテル等のアリル化合物；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-プロピル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*N*-*sec*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*N*-*tert*-ブチル(メタ)アクリルアミド、*N*-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、*N*-フェニル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、1-(メタ)アクリロイルピロリジン、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-[3-ジメチルアミノプロピル](メタ)アクリルアミド、*N*-1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリルアミド、4-アクロイルモルホリン等の(メタ)アクリルアミド化合物等が挙げられる。

[0174] また、単官能ビニルエーテル化合物も好適に挙げられる。単官能ビニルエーテル化合物の具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*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、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、*n*-オクタデシルビニルエーテル、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、ドデシルビニルエーテル、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、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、テトラヒドロフリ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、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、イソプロピルエーテル- $\alpha$ -プロピレンカーボネート、等が挙げられる。

[0175] その他、N-ビニルラクタム類、N-ビニルフォルムアミド等のN-ビニル化合物も好適に挙げられる。N-ビニルラクタム類の好ましい例は下記式で表される。

[0176] [化30]



式 (V')

[0177] 上記、式 (V') 中、 $m$  は 1~5 の整数を表し、 $m$  は 2~4 の整数であることが好ましく、 $m$  が 2 又は 4 であることがより好ましく、 $m$  が 4 である、すなわち N-ビニルカプロラクタムであることが特に好ましい。

[0178] 本発明の単官能重合性化合物は、N-ビニル化合物又は (メタ) アクリレートを含むことが好ましい。

[0179] 本発明の単官能のラジカル重合性モノマーは併用していることが好ましい。好ましい組合せは、アクリレート化合物と N-ビニル化合物と (メタ) アクリルアミド化合物との組合せである。



併用する場合、両者の割合（質量比）は例えば、アクリレート化合物：*n*-ビニル化合物＝10～90：90～10程度、好ましくは30～70：70～30程度とすればよい。

[0180] ーカチオン重合性化合物ー

本発明の第1の態様で用いることができる単官能重合性化合物として、カチオン重合性化合物も挙げられる。光酸発生剤から発生する酸により重合反応を生起し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、光カチオン重合性化合物として知られる各種公知のカチオン重合性の化合物を使用することができる。カチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、オキサタン化合物などが挙げられる。

[0181] 本発明の第1の態様に用い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*-tert-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-エポキシドデカン、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。

[0182] 本発明の第1の態様における、（成分B）単官能重合性化合物の分子量としては、好ましくは130～3000であり、130～500がより好ましい。

[0183] 本発明の第1の態様におけるインク組成物中の全重合性化合物（単官能重合性化合物と必要により添加される多官能重合性化合物との合計含有量）に対する（成分B）単官能重合性化合物の含有量は50質量%～100質量%が好ましく、75～100質量%が更に好ましく、90～100質量%が特に好ましい。

[0184] 本発明の第1の態様におけるインク組成物中の（成分B）単官能重合性化

化合物の含有量は、50質量%以上が好ましく、50～95質量%が更に好ましく、60～90質量%が特に好ましい。

[0185] (多官能重合性化合物)

本発明の第1の態様におけるインク組成物は、多官能重合性化合物を有していてもよい。本発明の第1の態様におけるインク組成物に用いられうる多官能重合性化合物としては、重合性基を2個以上有する重合性化合物であれば限定されない。

ラジカル重合可能な多官能化合物としては、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパン(PO変性)トリアクリレート、オリゴエステルアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、変性グリセリントリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート等のアクリレート化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリレート化合物等が挙げられる。その他、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物も挙げられる。なお、POはプロピレンオキシド、EOはエチレンオキシドを示す。更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)

；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、（1988年、日刊工業新聞社）等に記載の市販品若しくは業界で公知のラジカル重合性乃至架橋性の化合物を用いることができる。

[0186] また、多官能ビニルエーテルも挙げられる。多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテ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テ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テ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。

[0187] また、ラジカル重合可能な多官能重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号、特表2004-51

4014 公報等の各公報に記載されている光重合性組成物に用いられる活性エネルギー線硬化型の重合性化合物が知られており、これらも本発明のインク組成物に適用することができる。

[0188] また、カチオン重合性化合物としての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サイド、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。

[0189] 多官能重合性化合物の分子量としては、分子量として、好ましくは130～3000であり、130～500がより好ましい。

[0190] 本発明の第1の態様におけるインク組成物が多官能重合性化合物を含有する場合、全重合性化合物中の多官能重合性化合物の含有量は、0.1質量%～50質量%が好ましく、1～20質量%であることが更に好ましく、1～5質量%であることが特に好ましい。

[0191] 以下、本発明の第2の態様におけるインク組成物中の（成分B'）単官能重合性化合物について詳細に説明をする。

（（成分B'）単官能重合性化合物）

本発明の第2の態様におけるインク組成物は、（成分B'）単官能重合性化合物を必須の成分として含有し、インク組成物中の全重合性化合物の合計含有量に対する（成分B'）単官能重合性化合物の含有量が80質量%以上であることを必須とする。

[0192] 本発明の第2の態様におけるインク組成物の全重合性化合物中の（成分B'）単官能重合性化合物の含有量は80質量%以上であり、80～99質量%であることが好ましく、95～99質量%であることが更に好ましい。尚、本発明の第2の態様における全重合性化合物とは、（成分B'）単官能重合性化合物と、必要により添加される多官能重合性化合物（後述）との合計含有量のことをいう。

本発明の第2の態様におけるインク組成物に用いられる単官能重合性化合物とは、重合性基を1個有する重合性化合物であれば限定されない。

本発明の第2の態様におけるインク組成物に用いられる単官能重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物が好ましく、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。より具体的には、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればよい。

[0193] ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性モノマーの一例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロ

トン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステルおよびこれらの塩；エチレン性不飽和基を有する無水物；アクリロニトリル；スチレン等が挙げられる。また、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタンなどのマクロモノマー等も挙げられる。

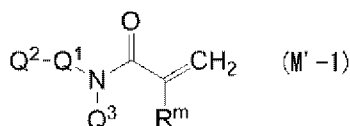
[0194] このような単官能化合物としては、例えば、好ましくは2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、エポキシアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、メトキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、サイクリックトリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エトキシ化フェニルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性アクリレート、ステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ラクトン変性アクリレート等のアクリレート化合物；メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート等のメタクリレート化合物；アリルグリシジルエーテル等のアリル化合物等が挙げられる。

[0195] また、単官能ビニルエーテル化合物も好適に挙げられる。単官能ビニルエーテル化合物の具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビ

ニルエーテル、*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、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、*n*-オクタデシルビニルエーテル、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、ドデシルビニルエーテル、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、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、テトラヒドロフリ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、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、等が挙げられる。

[0196] また、(メタ)アクリルアミド化合物も好適に挙げられる。(メタ)アクリルアミドの好ましい例は、下記一般式(M'-1)で表される。

[0197] [化31]



[0198] (一般式(M'-1)中、Q<sup>1</sup>は単結合、アルキレンオキシ基又はアルキレン基を表す。

Q<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、水酸基、スルホ基又はアシル基をあらわす。Q<sup>3</sup>は水素原子又はアルキル基を表す。Q<sup>2</sup>とQ<sup>3</sup>は互い

に結合して環を形成していてもよい。R<sup>m</sup>は水素原子またはメチル基を表す。  
)

[0199] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>1</sup> がアルキレンオキシ基 (-R<sup>5</sup>-O-, R<sup>5</sup> はアルキレン基) であるとき、該アルキレンオキシ基は、炭素数 1~10 が好ましく、炭素数 1~6 が更に好ましく、炭素数 1~3 が特に好ましい。前記アルキレンオキシ基の具体例としては、エトキシ基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよい。前記アルキレンオキシ基は、\*\* -R<sup>5</sup>-O- 及び \*\* -O-R<sup>5</sup>- (\*\* は結合位置を表す。) のいずれの方向でも、構造式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> と結合していてもよい。

[0200] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>1</sup> がアルキレン基であるとき、該アルキレン基としては炭素数 1~10 が好ましく、炭素数 1~6 が更に好ましく、炭素数 1~3 が特に好ましい。前記アルキレン基の具体例としては、メチレン基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0201] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>1</sup> としては、単結合が好ましい。

[0202] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> がアルキル基であるとき、該アルキル基としては炭素数 1~10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~8 のアルキル基が更に好ましく、炭素数 3~8 のアルキル基が更に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソブチル基、イソプロピル基、イソオクチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有することが好ましい。

[0203] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> で表されるアルキル基が置換基を有する場合の置換基としては、水酸基等が挙げられる。

[0204] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> がアリーール基であるとき、該アリーール基としては、炭素数 6~20 のアリーール基が好ましく、炭素数 6~16 のアリーール基が更に好ましく、炭素数 6~10 のアリーール基が特に好ましい。前記アリー



ル基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基が特に好ましい。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0205] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> がアミノ基であるとき、該アミノ基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基又は4級アンモニウム基のいずれでもよく、例えば、-NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>6</sup>、-NR<sup>6</sup><sub>2</sub>、-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>又は-NR<sup>6</sup><sub>3</sub><sup>+</sup> (R<sup>6</sup>は置換基) 等で表される。前記アミノ基のR<sup>6</sup>で表される置換基は各々異なってもよく、例えば炭素数1~8の直鎖または分岐のアルキル基 (好ましくは炭素数1~4)、炭素数6~20のアリール基 (好ましくはフェニル基) 等が挙げられる。前記アミノ基の具体例としては、1級アミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0206] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> がスルホ基であるとき、該スルホ基としては、スルホ基又はスルホ基の塩 (-SO<sub>3</sub>X、Xはアルカリ金属塩) が挙げられる。前記スルホ基の塩としては、-SO<sub>3</sub>Li、-SO<sub>3</sub>Na、-SO<sub>3</sub>K等が挙げられ、-SO<sub>3</sub>Naが好ましい。

[0207] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> がアシル基 (R<sup>7</sup>-CO-, R<sup>7</sup>はアルキル基) である場合、該アシル基としては、炭素数1~10が好ましく、炭素数1~5が更に好ましく、炭素数1~3が特に好ましい。前記アシル基の具体例としては、-COCH<sub>3</sub>等が挙げられる。

[0208] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> としては、アルキル基、アミノ基又は水酸基が好ましい。

[0209] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>3</sup> がアルキル基であるとき、該アルキル基としては、該アルキル基としては炭素数1~10のアルキル基が好ましく、炭素数1~8のアルキル基が更に好ましく、炭素数3~8のアルキル基が更に好ましい。前記アルキル基は、直鎖構造であっても分岐構造であっても環状構造であってもよい。前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソブチル基、イソオクチル基、t-ブチル基等が挙げられる。これらの基

は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0210] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>3</sup> は水素原子又はアルキル基を表し、水素原子が好ましい。

[0211] 一般式 (M' - 1) 中の R<sup>m</sup> は水素原子またはメチル基を表し、水素原子が好ましい。

[0212] 一般式 (M' - 1) 中の Q<sup>2</sup> と Q<sup>3</sup> が互いに結合して環を形成するとき、形成される環としては炭素原子、及び酸素原子から選ばれる原子で構成される環であることが好ましい。前記形成される環の具体例としては、ピロリジン環、ピペリジン環、オキサジン環等が挙げられ、オキサジン環が特に好ましい。これらの基は置換基を有していても有していなくてもよいが、置換基を有していないことが好ましい。

[0213] 一般式 (M' - 1) における、(メタ) アクリルアミド化合物の具体例としては、(メタ) アクリルアミド基を有する単官能重合性化合物であれば何でもよく、N置換(メタ) アクリルアミド化合物であってもよい。例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、N-プロピル(メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ) アクリルアミド、N-ブチル(メタ) アクリルアミド、N-sec-ブチル(メタ) アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ) アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ) アクリルアミド、N-フェニル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、1-(メタ) アクリロイルピロリジン、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N-(メトキシエチル)(メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ) アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メタ) アクリルアミド、N-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル)(メタ) アクリルアミド、4-(メタ) アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド等が好ましく挙げられる。これらの中でも、N-イソプロピルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N, N-ジ

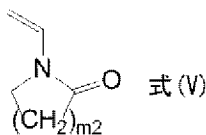
メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアミド、4-アクリロイルモルホリン、がより好ましく、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、4-アクリロイルモルホリンが特に好ましい。

[0214] 前記(メタ)アクリルアミド化合物としては、ガラス転移温度が高いものが好ましい。これにより、上記延伸性、及び加熱後の耐久性の点で優れる。上記ガラス転移温度は、好ましくは60℃~180℃であり、特に好ましくは70℃~160℃である。

[0215] 本発明の第2の態様におけるインク組成物が、上記(メタ)アクリルアミド化合物を含有する場合の、上記(メタ)アクリルアミド化合物の含有量としては、インク組成物全量に対して0.1質量%~75質量%が好ましく、5質量%~50質量%がより好ましく、10質量%~40質量%が特に好ましい。

[0216] その他、N-ビニルラクタム類、N-ビニルフォルムアミド等のN-ビニル化合物も好適に挙げられる。N-ビニルラクタム類の好ましい例は下記式で表される。

[0217] [化32]



[0218] 上記一般式(V)中、 $m_2$ は1~5の整数を表し、 $m_2$ は2~4の整数であることが好ましく、 $m_2$ が2又は4であることがより好ましく、 $m_2$ が4である、すなわちN-ビニルカプロラクタムであることが特に好ましい。

[0219] 本発明の第2の態様におけるインク組成物が、上記N-ビニル化合物を含有する場合の、上記N-ビニル化合物の含有量としては、インク組成物全量に対して0.1質量%~50質量%が好ましく、5質量%~40質量%がより好ましく、10質量%~35質量%が特に好ましい。

[0220] 本発明の第2の態様においては、(成分B')単官能重合性化合物として、得られる画像の延伸性及び押し込み硬化感度の観点で、N-ビニル化合物又は(メタ)アクリルアミド化合物を含むことが好ましく、(メタ)アクリルアミド化合物を含有することが特に好ましい。

[0221] 本発明の第2の態様における、単官能重合性化合物の分子量としては、好ましくは130~3000であり、130~500がより好ましい。

[0222] (多官能重合性化合物)

本発明の第2の態様におけるインク組成物は、2官能以上の多官能重合性化合物を含んでもよい。

[0223] 本発明の第2の態様において、有していてもよいラジカル重合可能な多官能化合物としては、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパン(PO変性)トリアクリレート、オリゴエステルアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、変性グリセリントリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等のアクリレート化合物；ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリレート化合物等が挙げられる。その他、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物も挙げられる。なお、POはプロピレンオキシド、EOはエチレンオキシドを示す。更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成

社) ; 加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会) ; ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー) ; 滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品若しくは業界で公知のラジカル重合性乃至架橋性の化合物を用いることができる。

[0224] また、多官能ビニルエーテルも挙げられる。前記多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類 ; トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパント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。

[0225] また、ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号、特表2004-514014公報等の各公報に記載されている光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性化合物が知られており、これらも本発明のインク組成物に適用することができる。

[0226] 本発明の第2の態様における、多官能重合性化合物の分子量としては、分子量として、好ましくは130~3000であり、130~500がより好ましい。

[0227] 本発明の第2の態様におけるインク組成物が、多官能重合性化合物を含有する場合、全重合性化合物中の多官能重合性化合物の含有量は、0.1~20質量%が好ましく、1~10質量%が更に好ましく、1~5質量%が特に好ましい。

[0228] 以下、本発明のインク組成物中の、（（成分C）重合開始剤）、（（成分D）着色剤）、＜水＞、＜その他の成分＞などについて詳細に説明をする。つまり、第1の態様及び第2の態様の（（成分C）重合開始剤）、（（成分D）着色剤）、＜水＞、＜その他の成分＞などについて詳細に説明をする。

（（成分C）重合開始剤）

本発明の第1の態様及び第2の態様におけるインク組成物は、重合開始剤を含有する。

本発明の重合開始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤のいずれであってもよいが、光重合開始剤が好ましく挙げられる。光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を、重合性化合物の種類、インク組成物の使用目的に応じて、適宜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使用する光重合開始剤は、外部エネルギー（光）を吸収して重合開始種であるラジカルを生成する化合物である。光重合開始剤において、重合を開始させる光とは、活性エネルギー線（活性照射線）、すなわち、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線等を示し、好ま

しくは、紫外線である。

[0229] 光重合開始剤としては、公知の化合物が使用できるが、本発明で使用し得る好ましい光重合開始剤としては、芳香族ケトン類、アシルホスフィンオキシド化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、並びにアルキルアミン化合物等が挙げられる。

なお、本発明の第2の態様においては、 $\alpha$ -アミノケトンも本発明で使用し得る好ましい光重合開始剤として挙げられる。

[0230] 本発明の第2の態様において、これらの光重合開始剤は、上記化合物を単独もしくは組み合わせて使用してもよい。本発明における光重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

[0231] 芳香族ケトン類、アシルホスフィンオキシド化合物、及び、チオ化合物の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」, J. P. FOUASSIER, J. F. RABEK (1993)、pp. 77~117記載のベンゾフェノン骨格又はチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。より好ましい例としては、特公昭47-6416号公報記載の $\alpha$ -チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報記載の $\alpha$ -置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の $\alpha$ -アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-

9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。また、特開2008-105379号公報、特開2009-114290号公報に記載の重合開始剤も好ましい。

[0232] これらのなかでも、光重合開始剤として芳香族ケトン類又はアシルホスフィンオキサイド化合物を使用することが好ましく、*p*-フェニルベンゾフェノン（和光純薬工業社製）、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド（Irgacure 819：BASF・ジャパン社製）、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド（Darocur TPO：BASF・ジャパン社製、Lucirin TPO：BASF・ジャパン社製）などが好ましい。

なお、本発明の第2の態様においては、Irg 907（2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン、BASF・ジャパン社製）などを使用することも好ましい。

[0233] 重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

本発明の第1の態様のインク組成物における重合開始剤の含有量は、インク組成物に対して、1~25質量%が好ましく、より好ましくは1~20質量%、更に好ましくは1~15質量%である。

本発明の第2の態様のインク組成物における重合開始剤の含有量は、インク組成物に対して、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~15質量%、更に好ましくは1~10質量%である。

[0234] （（成分D）着色剤）

本発明の第1の態様のインク組成物は、着色剤を含有してもよい。本発明の第2の態様のインク組成物は、着色剤を含有する。インク組成物に着色剤



を添加することで、可視画像（有色画像）を形成しうるインク組成物とすることができる。

本発明のインク組成物に用いることのできる着色剤は、特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の着色剤、（顔料、染料）を適宜選択して用いることができる。例えば、耐候性に優れた画像を形成する場合には、顔料が好ましい。また、染料としては、水溶性染料および油溶性染料のいずれも使用できるが、油溶性染料が好ましい。

[0235] ー顔料ー

まず、本発明の第1の態様及び第2の態様において、インク組成物における着色剤として好ましく使用される顔料について述べる。

前記顔料としては、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および無機顔料を、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。

[0236] 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。

[0237] 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（ピラゾロンレッド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。

[0238] 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（ジアニシジンプルー等）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（ビクロチアピュアブルーB0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。

[0239] 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。

[0240] 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ン系顔料が挙げられる。

[0241] 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。

[0242] 白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛（ $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、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。

[0243] 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。

[0244] 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מיד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

分子共重合物、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、ルーブリゾール社の *S o l s p e r s e* 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。これらの分散剤および分散助剤は、顔料 100 質量部に対し、1 質量部～50 質量部添加することが好ましい。

[0245] 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、溶媒を添加してもよく、また、低分子量成分である前記重合性化合物を分散媒として用いてよいし、無溶媒で、低分子量成分である前記重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明のインク組成物は、活性エネルギー線硬化型のインクとして好適であり、インクを記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶媒であることが好ましい。尚、活性エネルギー線の定義に関しは後述する。

[0246] インク組成物中の顔料粒子の体積平均粒径は、 $0.02\ \mu\text{m}$ ～ $0.60\ \mu\text{m}$  であることが好ましく、より好ましくは  $0.02\ \mu\text{m}$ ～ $0.10\ \mu\text{m}$  である。また、最大粒径は  $3\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、さらに好ましくは  $1\ \mu\text{m}$  以下であり、そのような範囲となるよう、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。なお、上記体積平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置（LA920、（株）堀場製作所製）を用いて、トリプロピレングリコールメチルエーテルを測定溶媒として測定されるものである。

[0247] ー染料ー

次に、本発明における着色剤として好ましく使用される染料について述べる。

染料としては、従来公知の化合物（染料）から適宜選択して使用することができる。具体的には、特開 2002-114930 号公報の段落番号 [0023]～[0089]、特開 2008-13646 号公報の段落番号 [0

136] ~ [0140]に記載の化合物などを挙げることができ、これらを本発明にも適用することができる。

[0248] 前記着色剤はインク組成物中、インク組成物の全質量に対して0.05質量%~20質量%添加されることが好ましく、0.2質量%~10質量%がより好ましい。着色剤として油溶性染料を用いた場合には、インク組成物の全質量（溶媒を含む）に対して、0.2質量%~6質量%が特に好ましい。

[0249] <水>

本発明のインク組成物は実質的に水を含有しない、非水性インク組成物であることが好ましい。具体的には、インク組成物全量に対して、3質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。

[0250] <その他の成分>

本発明のインク組成物には、さらに、上記以外の成分を添加することができる。以下順次説明する。

(連鎖移動剤)

本発明のインク組成物は、更に連鎖移動剤を含有してもよい。

前記連鎖移動剤としては、重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる物質であれば特に制限なく使用することができる。

[0251] 本発明に用いる連鎖移動剤の具体例としては、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化合物；イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；2-メチルー1-ブテン、2,4-ジフェニルー4-メチルー1-ペンテン等のオレフィン類；含イオウ化合物；等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0252] 連鎖移動剤の分子量は250以上が好ましく、特に250以上100,000以下が好ましく、500以上80,000以下がより好ましく、3,000以上80,000以下が特に好ましい。

連鎖移動剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の第2の態様において、本発明の第2の態様のインク組成物への連

鎖移動剤の添加量は、インク組成物の全固形分質量に対して、0.1質量%～15質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～10質量%であることが特に好ましい。

[0253] (増感色素)

本発明のインク組成物には、重合開始剤の活性エネルギー線照射による分解を促進させるために増感色素を添加することができる。

増感色素は、インク組成物に使用される重合開始剤に開始種を発生させる活性エネルギー線の波長に応じた化合物を使用すればよいが、一般的なインク組成物の硬化反応に使用されることを考慮すれば、好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ、350nmから450nm域に吸収波長を有するものを挙げるができる。

多核芳香族類（例えば、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類（例えば、イソプロピルチオキサントン）、キサントン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）等が挙げられ、多核芳香族類およびチオキサントン類が好ましい類として挙げられる。

なお、本発明の第2の態様においては、DET X（2,4-ジエチルチオキサントン、サンケミカル株式会社）、IT X（2-イソプロピルチオキサントン、東京化成工業株式会社）等も増感色素の例として挙げられる。

また、特開2008-95086号公報記載の増感色素も好適である。

[0254] (共増感剤)

本発明のインク組成物は、共増感剤を含有することもできる。

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

[0255] 共増感剤の別の例としては、チオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、 $\beta$ -メルカプトナフタレン等が挙げられる。

[0256] また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）、特開平6-250387号公報記載のリン化合物（ジエチルホスファイト等）、特開平8-65779号記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

[0257] （紫外線吸収剤）

本発明のインク組成物には、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、などが挙げられる。

[0258] (酸化防止剤)

本発明のインク組成物には、酸化防止剤を添加することができる。

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ができる。

[0259] (褪色防止剤)

本発明のインク組成物には、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、ヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。

また、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。

[0260] (導電性塩類)

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

[0261] (溶媒)

本発明のインク組成物には、溶媒を含まないことが好ましいが、極微量の非硬化性の有機溶媒を添加してもよい。

具体的には、インク組成物に対して、2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

本発明の第2の態様におけるインク組成物の溶媒の含有量は、インク組成物全量に対して1質量%以下が好ましい。

溶媒としては、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媒、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媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、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媒、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媒、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媒、などが挙げられる。

[0262] (高分子化合物)

本発明のインク組成物には、各種油溶性の高分子化合物を添加することが

できる。前記各種油溶性の高分子化合物は、膜物性を調整するために用いられてもよい。

油溶性高分子化合物としては、アクリル系共重合体、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、ポリカーボネート樹脂、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。

また、本発明のインク組成物を膜としたときに、タック性改善等の目的で表面に偏析しやすい高分子化合物も好適である。これらの高分子化合物は特開2008-248119号公報段落番号〔0017〕～〔0037〕、特開2005-250890号公報段落番号〔0015〕～〔0034〕などに記載されたSi、F原子を含む高分子、長鎖アルキル基を側鎖に有する高分子などが利用可能である。

#### [0263] (界面活性剤)

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載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コ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、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。

有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、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。

（インク組成物の好ましい物性）

本発明のインク組成物は、インクジェット記録用途で好適に用いられる、このため、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、7 mPa・s～30 mPa・sであることが好ましい。より好ましくは7 mPa・s～20 mPa・sである。

[0264] 本発明のインク組成物は、25℃における表面張力が20～40 mN/mであることが好ましい。表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学（株）製）を用い、25℃の条件下で測定されるものである。

[0265] （第2の態様におけるインク組成物の好ましい物性）

本発明の第2の態様においては、25℃における粘度が40 mPa・s以下であるインク組成物を使用することが好ましい。より好ましくは5～40 mPa・s、更に好ましくは7～30 mPa・sである。また、第2の態様においては、吐出温度（好ましくは25～80℃、より好ましくは25～50℃）における粘度が、3～15 mPa・sであることが好ましく、3～13 mPa・sであることがより好ましい。本発明の第2の態様におけるインク組成物は、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、多孔質な記録媒体を用いた場合でも、記録媒体中へのインク組成物の浸透を回避し、未硬化モノマーの低減が可能となる。更にインク組成物の液滴着弾時のインク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ましい。粘度は、VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYOCO. LTD製）を用い、25℃の条件下で測定されるものである。

[0266] 本発明の第2の態様におけるインク組成物の25℃における表面張力は、20～35 mN/mであることが好ましく、23～33 mN/mであること

がより好ましい。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、 $20\text{ mN/m}$ 以上が好ましく、濡れ性の点では、 $35\text{ mN/m}$ 以下が好ましい。表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学（株）製）を用い、 $25^\circ\text{C}$ の条件下で測定されるものである。

[0267] 本発明のインク組成物は、インクジェット記録に好適に用いられる。インクジェット記録に適用する場合には、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記録媒体に射出し、その後、射出されたインク組成物にエネルギー線を照射して硬化して記録を行う。

[0268] 本発明の第1の態様におけるインク組成物は、（成分A）シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量 $3,000$ 以上の重合体、（成分B）単官能重合性化合物及び（成分C）重合開始剤を有することにより、本発明の効果を向上させることが見出された。このメカニズムは十分に明らかになっていないが、本発明者らは以下のように推察している。即ち、（成分A）は、インク中の重合性化合物中に分散し、インク組成物が硬化した際に、相分離構造（海島構造）をとるため、形成画像の打ち抜きによるクラック（ひび又は周辺割れ）の伝播を抑制することが出来るため、打ち抜き加工特性が向上していると推察される。更に、（成分B）単官能重合性化合物を含有することにより、画像形成により形成される膜に適度な柔軟性を付与することが出来るため、延伸性等効果もより向上されることを見出した。

尚、上記メカニズムは推察であり、本発明の第1の態様は上記メカニズムに限定されるものではない。

[0269] 本発明者らは、（成分A'）エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量 $300$ 以上 $3000$ 未満の化合物、（成分B'）単官能重合性化合物、（成分C）重合開始剤及び（成分D）着色剤を含み、全重合性化合物の合計含有量に対する（成分B'）単官能重合性化合物の含有量が $80$ 質量%以上とすることで、第2の態様において、本発

明の効果を向上させることを見出した。このメカニズムに関しては、明らかになっていないが、本発明者らは以下のように推察する。

即ち、(成分A')がエチレン性不飽和二重結合を有さないことにより、(成分A')と重合性化合物は反応することなく、インク組成物硬化膜中で相分離構造(海島構造)を形成していると推察される。シルセスキオキサン構造を有する化合物が形成する相分離した構造が、形成画像の打ち抜きによる衝撃の伝播を分散するため、相分離構造(海島構造)を有さないインク組成物硬化膜と比較して、伝播される衝撃が弱まっていると考えられる。この結果、打ち抜き特性等が向上していると考えられる。更に、インク組成物中の全重合性化合物の合計含有量に対する、(成分B')の含有量を80質量%以上とすることで、膜に適度な柔軟性が付与され延伸性が向上していると推察される。

尚、上記メカニズムは推察であり、本発明の第2の態様は上記メカニズムに限定されるものではない。

## [0270] 2. 画像形成方法及び印画物

### (2-a. 本発明の第1の態様における画像形成方法及び印画物)

本発明の第1の態様における画像形成方法は、記録媒体上に、本発明のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、付与したインク組成物に活性エネルギー線を照射する工程と、を含む。更に、活性エネルギー線を照射し、インク組成物を硬化させた後に硬化した画像を有する印画物を得る工程を有していても良い。前記インク付与工程は、平版印刷用途やスクリーン印刷用途など種々の印刷用途に用いられるが、市販の装置を含んだインクジェット法によりインクを吐出して画像が形成されることが好ましい。

### [0271] (2-b. 本発明の第2の態様における画像形成方法及び印画物)

本発明の第2の態様における画像形成方法は、本発明のインク組成物を、記録媒体上に付与するインク付与工程と、前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む。前記インク付与工程は、市販の装置を含んだインクジェット法によりインクを吐出して画像が形成されることが好

ましい。前記インク付与工程は、平版印刷用途やスクリーン印刷用途など種々の印刷用途に用いることができる。更に、前記画像形成方法は、前記記録媒体上に硬化した画像を有する印画物を得る工程を含んでいても良い。

[0272] 本発明の画像形成方法に適用し得る記録媒体（基材）としては、特に制限はなく、通常のコート紙、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、塩化ビニルシート、軟質塩化ビニルシート等を挙げることができる。その他、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、ガラス類も記録媒体として使用可能である。更に、本発明に適用しうる記録媒体としては、平版印刷版の支持体が挙げられる。

[0273] 本発明の画像形成方法に適用される活性エネルギー線としては、 $\alpha$ 線、 $\gamma$ 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。活性エネルギー線のピーク波長は、200nm～600nmであることが好ましく、300nm～450nmであることがより好ましく、350nm～420nmであることが更に好ましい。また、活性エネルギー線の出力は、2,000mW/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、より好ましくは、10mW/cm<sup>2</sup>～2,000mW/cm<sup>2</sup>であり、更に好ましくは、20mW/cm<sup>2</sup>～1,000mW/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは、50mW/cm<sup>2</sup>～800mW/cm<sup>2</sup>である。

[0274] 特に、本発明の画像形成方法では、活性エネルギー線照射が、発光波長ピークが350nm～420nmであり、かつ、前記記録媒体表面での最高照度が10mW/cm<sup>2</sup>～2,000mW/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。本発明のインク組成物は、発光ダイオードの発する光のような、低露光量の光でも高感度で硬化する。

[0275] 本発明の画像形成方法においては、活性エネルギー線の照射は、全色を吐出した後まとめて露光することが可能だが、1色毎に露光することが好ましい。

[0276] また、本発明のインク組成物は、前記したように、一般的な印画物の画像形成に好適に用いられる他、支持体等の記録媒体に画像を形成した後に加工を施す態様においても好適に用いることができる。

[0277] 本発明の画像形成方法により形成された印画物を用いて、印画物成形体を加工成形してもよい。印画物成形体は、記録媒体上に、本発明のインク組成物をインクジェット方式により吐出して画像を形成する工程と、得られた画像に活性エネルギー線を照射して、前記インク組成物を硬化させて、前記記録媒体上に硬化した画像を有する印画物を得る工程と、前記印画物を成形加工して印画物成形体を得る工程と、を含む印画物成形体の製造方法により製造される。

印画物成形体の製造に用いられる記録媒体としては、成形可能な樹脂材料からなる記録媒体が用いられ、例えば、PET、ポリカーボネート、ポリスチレン等が挙げられる。

[0278] 印画物成形体を作製するための加工方法としては、真空成形や圧空成形或いは真空圧空成形が最も好適である。前記真空成形とは、平坦な支持体を予め熱変形可能な温度まで予熱し、これを金型へ減圧によって吸引して延伸しながら金型に圧着冷却するものであり、圧空成形は金型の反対側から加圧して金型に圧着冷却するものである。また、真空圧空成形は、前記減圧及び加圧を同時に行うものである。

## 実施例

[0279] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

[0280] 以下、本発明の第1の態様に関する実施例を具体的に説明する。

<顔料分散物の調製>

次に示す顔料、分散剤、及び単官能モノマーを混合して、各色の顔料分散物（Y1、M1、C1、K1及びW1）を調製した。

[0281] イエロー顔料分散物（Y1）

・顔料：C. I. ピグメントイエロー12 10部

・分散剤：高分子分散剤

〔日本ルーブリゾール（株）製、ソルスパース32000〕 5部

・単官能モノマー：2-フェノキシエチルアクリレート [ビスコート#192、大阪有機化学社製、ラジカル重合性モノマー] 8

5部

[0282] マゼンタ顔料分散物（M1）

・顔料：C. I. ピグメントレッド57：1 15部

・分散剤：高分子分散剤

〔日本ルーブリゾール（株）製、ソルスパース32000〕 5部

・単官能モノマー：2-フェノキシエチルアクリレート 80部

[0283] シアン顔料分散物（C1）

・顔料：C. I. ピグメントブルー15：3 20部

・分散剤：高分子分散剤

〔日本ルーブリゾール（株）製、ソルスパース32000〕 5部

・単官能モノマー：2-フェノキシエチルアクリレート 75部

[0284] ブラック顔料分散物（K1）

・顔料：C. I. ピグメントブラック7 20部

・分散剤：高分子分散剤

〔日本ルーブリゾール（株）製、ソルスパース32000〕 5部

・単官能モノマー：2-フェノキシエチルアクリレート 75部

[0285] ホワイト顔料分散物（W1）

・顔料：MICROLITH WHITE R-A（BASF・ジャパン社製）

20部



・分散剤：高分子分散剤〔日本ルーブリゾール（株）製、  
ソルスパース32000〕 5部

・単官能モノマー：2-フェノキシエチルアクリレート 75部

[0286] < (成分A) シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体の合成 >

(成分A) として以下に示す重合体を合成した。

[0287] ((P-1) の合成)

200ml 三口フラスコに、ジメチルアセトアミド134.3g、キシレンジイソシアナート10.38g (1.1当量/OH基)、ポリカーボネートジオール (ETERNACOLL UM-90 (3/1)) 18.87g、商品名PSS-(2,3-Propanediol) propoxy-Heptaisobutyl substituted (シグマアルドリッチジャパン社製) 28.49gを80℃、20時間反応し末端イソシアナート基を有するウレタンプレポリマーを得た。その後、メタノール4gを添加し、さらに10時間反応した。大量のメタノールに反応生成物を注ぎ再沈精製を行い、減圧乾燥し56gの下記表14に記載の構造の重合体 (P-1) を得た。

[0288] ((P-2) ~ (P-8) 及び (P-12) ~ (P-14) の合成)

原料及び配合割合を下記表9~13のようにした以外は、(P-1) と同様にして、下記表14~19に記載の構造の重合体 (P-2) ~ (P-8) 及び (P-12) ~ (P-14) を合成した。




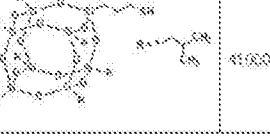
[0289] ((P-9) の合成)

200ml 三口フラスコに、ジメチルアセトアミド134.3g、キシレンジイソシアナート10.38g (1.1当量/OH基)、ポリカーボネートジオール (ETERNACOLL UM-90 (3/1)) 47.18g、を80℃、20時間反応し末端イソシアナート基を有するウレタンプレポリマーを得た後、PSS-(3-Mercapto) propyl-Heptaisobutyl substituted (シグマアルドリッチ


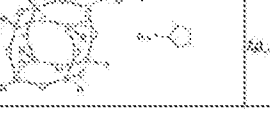




[表12]

試料名	成分	組成	特徴	構造式	備考
P-1.12	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)		10000
P-1.13	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)		10000
P-1.14	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)		10000
P-1.15	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)		10000

[0295] [表13]

試料名	成分	組成	特徴	構造式	備考
P-1.16	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)		10000
P-1.17	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)	MA (50), MMA (50)		10000

[0296] ※前記表9～表13中、(\*1)は、商品名、商標名を表す。

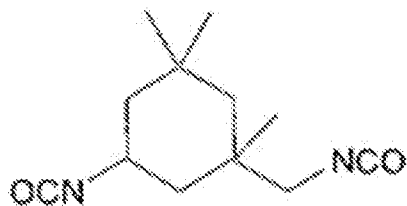
※2：表中の括弧内の数値は、繰り返し単位を形成する単量体の割合（モル比）を表す。

なお、上記表中の略称は下記原料を表す。

IPDI：（イソホロンジイソシアナート、下記構造、シグマアルドリッチジャパン社製）

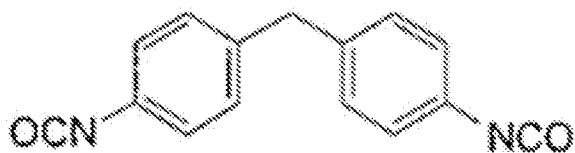
[0297]

[化33]



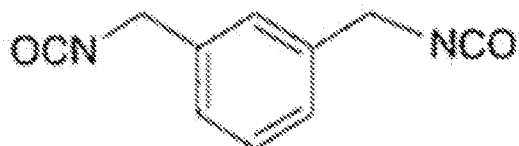
[0298] MD I : (4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、下記構造、シグマアルドリッチジャパン社製)

[0299] [化34]



[0300] XD I : (キシリレンジイソシアネート、下記構造、三井化学社製、タケネート500)

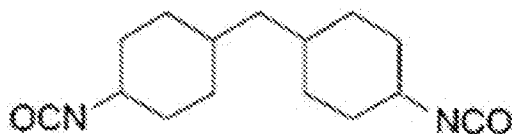
[0301] [化35]



[0302] H 1 2 MD I : (ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、下記構造、シグマアルドリッチジャパン社製)

[0303]

[化36]



[0304] TMHDI : (Trimethylhexamethylene Diisocyanate (2,2,4- and 2,4,4- mixture)、東京化成社製)

[0305] DEG : ジエチレングリコール

UM-90 (3/1) : (ETERNACOLL UM-90 (3/1) : ポリカーボネートジオール、シクロヘキサジメタノール、1,6-ヘキサジジオール (3:1) ベース、宇部興産社製)

UH-50 : (ETERNACOLL UH-50 : ポリカーボネートジオール、1,6-ヘキサジジオールベース、宇部興産社製)

PPG300 : (ポリプロピレングリコールジオール、数平均分子量300、和光純薬社製)

PPG700 : (ポリプロピレングリコールジオール、数平均分子量700、和光純薬社製)

PPG1000 : (ポリプロピレングリコールジオール、数平均分子量1000、和光純薬社製)

プラクセル205U : (ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量530、ダイセル社製)

MMA : メチルメタアクリレート (BASF・ジャパン社製)

MAA : メタクリル酸

ACMO : アクリロイルモルホリン (興人社製)

NVP : N-ビニルピロリドン (東亜合成社製、アロニックスM-150)

nBA : n-ブチルアクリレート (BASF・ジャパン社製)

iBA : イソブチルアクリレート (BASF・ジャパン社製)

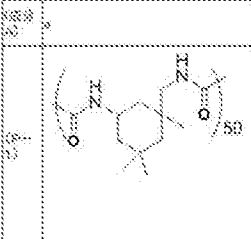
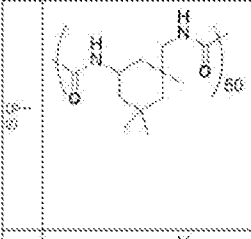
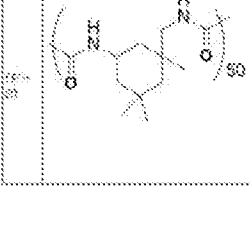
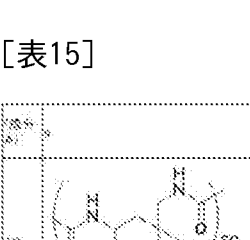
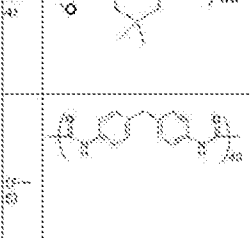
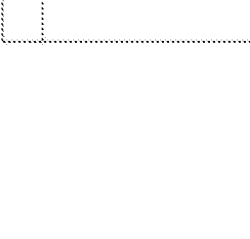
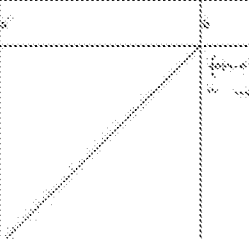
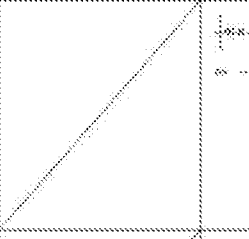
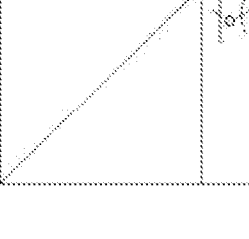
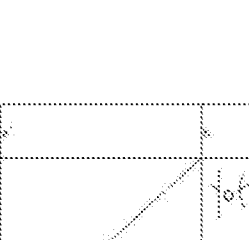
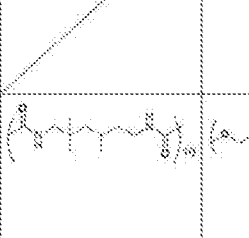
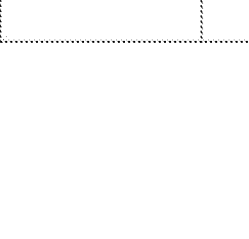
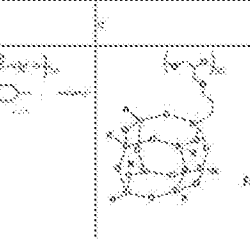
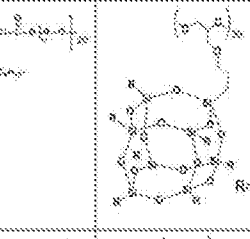
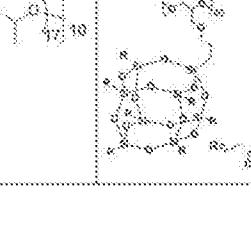
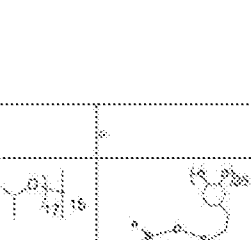
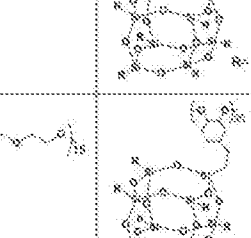
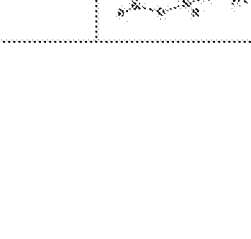
2-ジアミノプロパン：（東京化成社製）

N-メチルジエタノールアミン：（シグマアルドリッチジャパン社製）

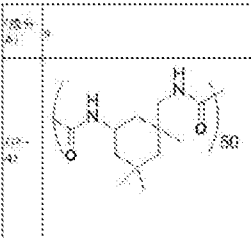
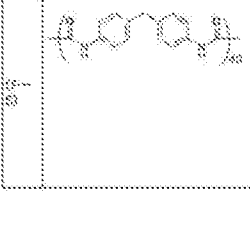


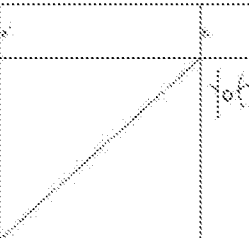
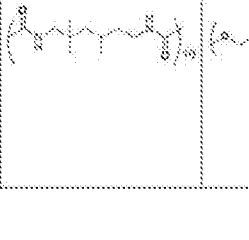


[0306] 合成した（成分A）重合体（P-1）～（P-17）の構造を下表に示す

。

[0307] [表14]

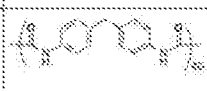
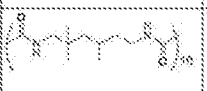
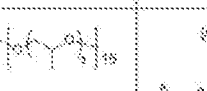
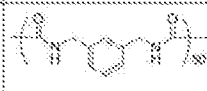
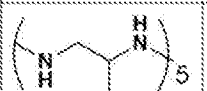
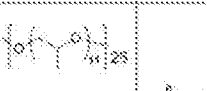

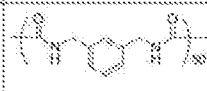
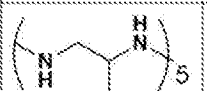
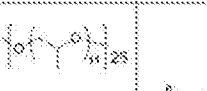

					
					
					

[0308] [表15]


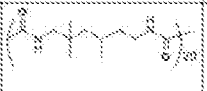
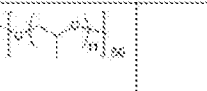

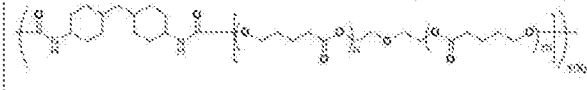

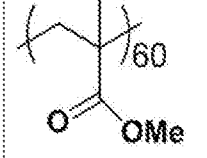
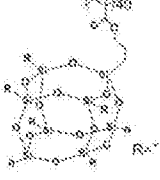
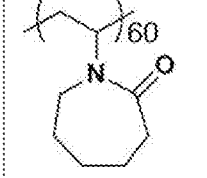

					
					

[0309]

[表16]

4.25					
4.26					
4.27					

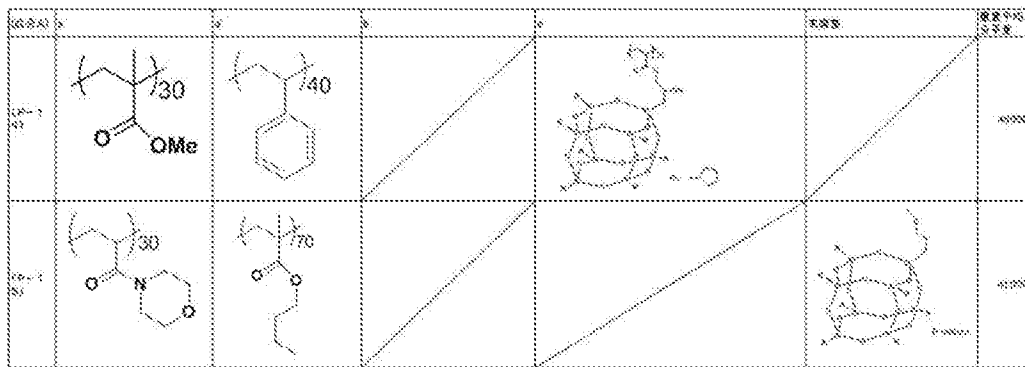
[0310] [表17]

4.28					
4.29					
4.30					
4.31					

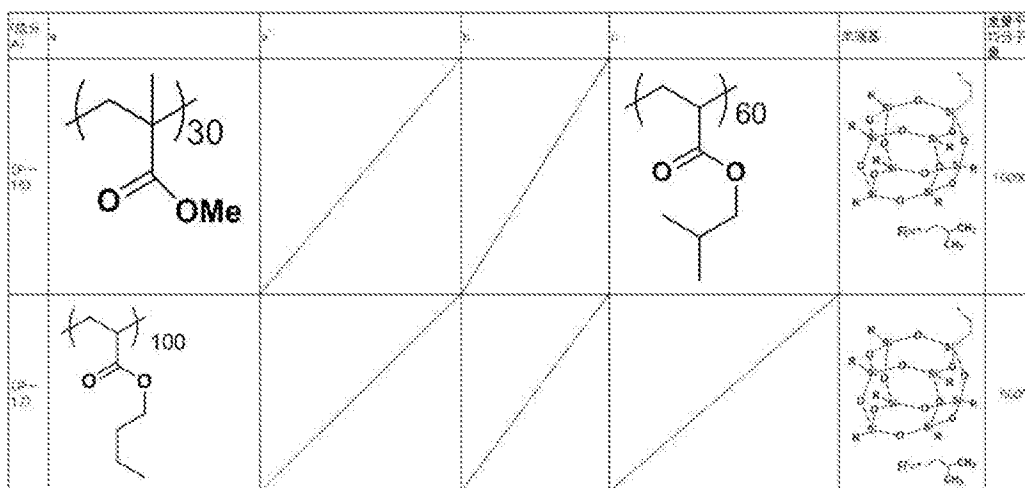
[0311]



[表18]



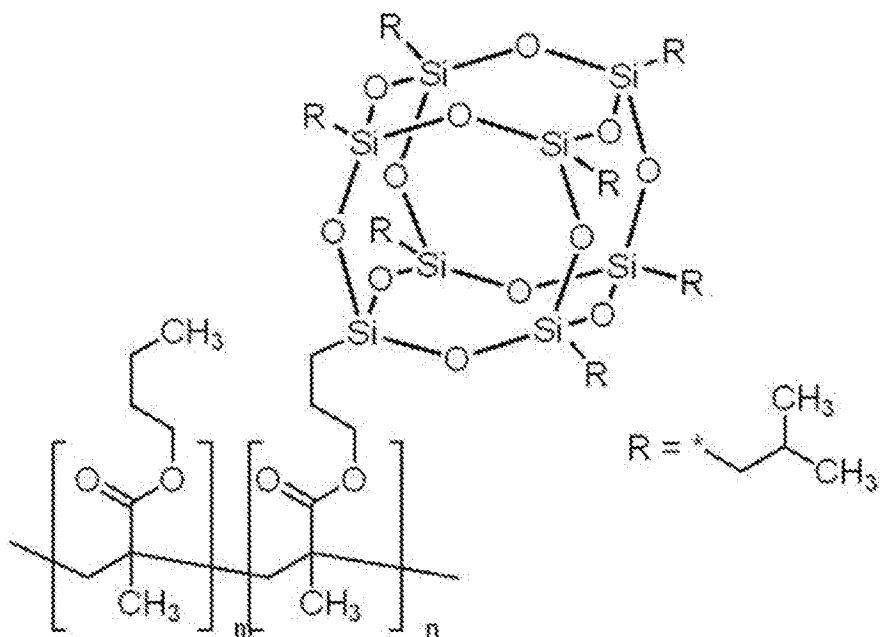
[0312] [表19]



[0313] (P-18) としては、商品名 Poly [ (propylmethacrylyl-heptaisobutyl-PSS) -co- (n-butylmethacrylate) ] (シグマアルドリッチジャパン社製、重量平均分子量45000、下記構造) を用いた。

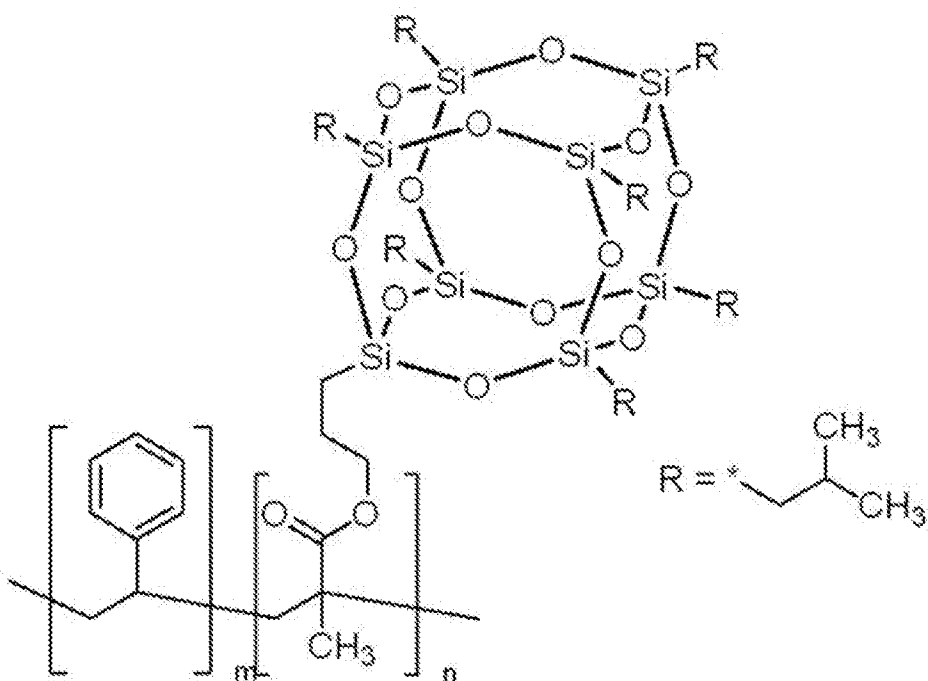
[0314]

[化37]



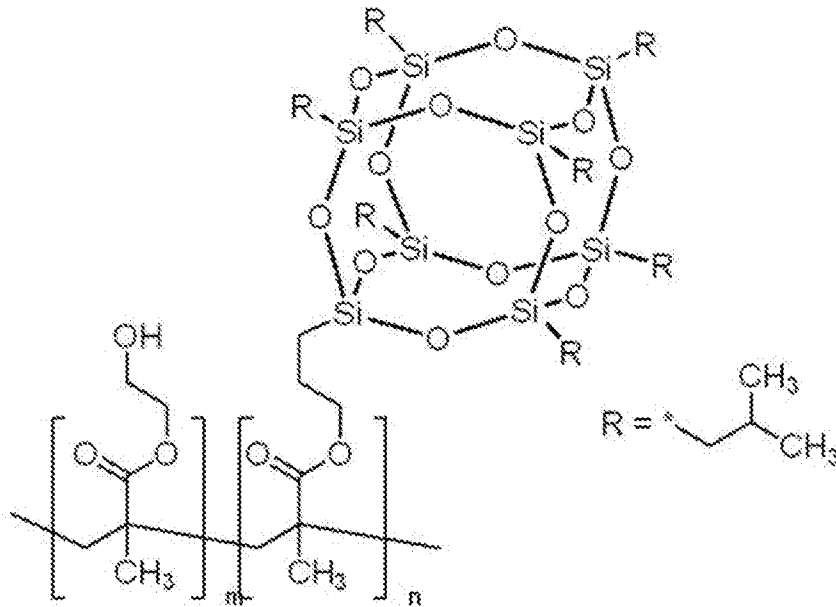
[0315] (P-19) としては、商品名 Poly [(propylmethacrylyl-heptaisobutyl-PSS) -co-styrene] (シグマアルドリッチジャパン社製、重量平均分子量48000、下記構造) を用いた。

[0316] [化38]



[0317] (P-20) としては、商品名 Poly [ (propylmethacrylyl-hepta-isobutyl-PSS) -co-hydroxyethyl methacrylate] (シグマアルドリッチジャパン社製、下記構造) を用いた。

[0318] [化39]



[0319] <比較化合物：AC-SQ>

特開2010-13514号公報における実施例17に記載されているアクリル変性シルセスキオキサン (商品名AC-SQ、東亜合成) を比較化合物として用いた。

[0320] <インク組成物の調製>

－実施例1－

次に示す成分を混合して、実施例1のインク組成物を調製した。

[0321] IBOA (イソボルニルアクリレート、(成分B) 単官能重合性化合物)

・・・20.0部

・NVC (N-ビニルカプロラクタム、V-CAP、

BASF・ジャパン社製、ラジカル重合性化合物：(成分B) 単官能

重合性化合物)	．．． 40.0
部	
NVF (N-ビニルホルムアミド、(成分B)単官能重合性化合物)	．．． 10.0
部	
FA-513 (ジシクロペンタニルアクリレート：(成分B)単官能重合性化合物)	．．． 16.0
部	
ACMO (アクリロイルモルホリン：(成分B)単官能重合性化合物)	．．． 10.0部
・顔料分散物(上記K1)	．．． 13.6部
・Irgacure 819 (入手先BASF・ジャパン社製：(成分C)重合開始剤)	．．． 6.0
部	
・(P-1)(成分A)	．．． 5
部	
・Byk 307 [BYK Chemie社製、界面活性剤]	．．． 0.05
部	

[0322] -実施例2～31、比較例1～2-

顔料分散物、重合性化合物(単官能重合性化合物及び多官能重合性化合物)及び(成分A)を下表に記載のように変更した以外は実施例1と同様にし、実施例2～31及び比較例1～2を調製した。

なお、表中の略称は以下を表す。

[0323] ((成分B)単官能重合性化合物)

IBOA：イソボルニルアクリレート

NVC：N-ビニルカプロラクタム

NVF：N-ビニルホルムアミド

FA-513：ジシクロペンタニルアクリレート

ACMO : アクリロイルモルホリン

(多官能重合性化合物)

HDDA : ヘキサメチレンジアクリレート [日本触媒社製]

TPGDA : トリプロピレングリコールジアクリレート [NKエステルAPG-200、新中村化学社製]

TMP (PO) TA : トリメチロールプロパンPO変性トリアクリレート [アロニックスM-310、東亜合成社製]

[0324] [評価]

<インクジェット画像記録>

まず、調製されたインク組成物を絶対ろ過精度  $2 \mu\text{m}$  のフィルターにてろ過した。

次に、ピエゾ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 (商品名 Luxe | Jet UV350GTW、富士フィルム社製) を用いて、ファインモード、ランプ5のモードにて記録媒体 (軟質塩化ビニルシート、厚み  $50 \mu\text{m}$ 、AVERY DENNISON社製) 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、ピエゾ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および加温を行いノズル部分が常に  $45^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  となるよう、温度制御を行った。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、 $8 \text{pl} \sim 30 \text{pl}$  のマルチサイズドットを  $600 \times 450 \text{dpi}$  (dot per inch) の解像度で射出できるよう駆動し、ベタ画像を形成した。なお、本発明でいう  $\text{dpi}$  (dot per inch) とは、 $2.54 \text{cm}$  当たりのドット数を表す。

[0325] 上記条件でインク組成物の打ち抜き加工適性及び成形性 (延伸率及びひび割れ) の評価に用いる画像を形成した。結果を下表に示す。なお、下記に示す表中の各評価項目の測定・評価方法は以下の通りである。

[0326] (保存安定性の評価)

調製したインク組成物を  $75\% \text{RH}$ 、 $60^\circ\text{C}$  で3日保存した後、吐出温度

(45°C±2°C)まで放冷をした。続いて、45°C±2°Cの温度でのインク粘度を測定し、インク粘度の増加分を、保存後／保存前の粘度比で算出した。実施例のインク組成物は、全て粘度の変化が1.3以下であり、保存安定性が良好な結果であった。

[0327] (吐出安定性の評価)

インクのヘッドノズルでの吐出安定性を評価するために、下記の条件でピエゾ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により60分連続吐出におけるノズルロス個数の評価を行った。

実験は、PET基板上に実施例1～31および比較例1～2のインク組成物を、下記条件で吐出して、露光(露光量:1000mW/cm<sup>2</sup>)を行った場合のノズルロス数(ノズルが詰まってしまった数)を数えた。実施例のインク組成物は、いずれもノズルロスが0個以上5個未満のものであり、吐出安定性が良好な結果であった。

[0328] ー条件ー

チャンネル数:318/ヘッド

駆動周波数:4.8kHz/dot

インク滴:7滴、42pl

温度:45°C

[0329] (ブロッキング感度評価)

ブロッキング感度は、前記インクジェット画像記録で用いたインク組成物を、バー塗布により12μmのベタ画像を作成し、高圧水銀灯を有すプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング社製)を用いて紫外線照射(露光)して画像を硬化させ印画物を得た。1000mJ/cm<sup>2</sup>きざみで露光エネルギーを増加させて形成した画像を用いて、どの程度の露光エネルギーでブロッキングが生じるかを確認した。具体的には、紫外線照射後の形成した各々の画像上に、画像形成されていない記録媒体(軟質塩化ビニルシート)を500枚重ね載せ、一日放置した。更に、重ねた記録媒体への転写を目視評価した。転写を容易に確認できない場合を合格ラインとし、転写

を容易に確認できる場合を不合格ラインとし、合格ラインに達するまでに要した露光エネルギー量  $[mJ/cm^2]$  をブロッキング感度と定義した。

ブロッキング感度の許容範囲は  $12,000 mJ/cm^2$  以下であり、 $6,000 mJ/cm^2$  以下であることが好ましい。

[0330] (延伸性評価)

前記インクジェット画像記録において、記録媒体(軟質塩化ビニルシート)を、Fasson PE (Fasson社製ポリエチレンフィルム:膜厚  $100 \mu m$ ) に換え、インクジェット画像記録後の高圧水銀灯による紫外線照射を、積算露光量  $12,000 mJ/cm^2$ 、照度:  $2,140 mW/cm^2$  に換えて紫外線照射した他は同様にして、延伸性評価用の印画物を得た。

得られた延伸性評価用の印画物を軸長  $5 cm \times$  幅  $2.5 cm$  にカットし、引っ張り試験機(島津製作所社製)を用いて、速度  $30 cm/min$  で延伸させ、硬化膜が破断する伸び率を測定した。初期長から2倍の長さまで伸びた状態を伸び率  $100\%$  と定義した。延伸率の許容範囲は  $200\%$  以上であり、 $300\%$  以上であることが好ましい。

[0331] (真空成形評価)

延伸率評価用の印刷物を以下に示す方法で成形加工し、得られた印刷物成形体を観察し、加工適性を評価した。

[0332] 真空成形装置フォーミング  $300 X$  [成光産業(株)製]を用い、延伸率評価用の記録媒体の代わりにポリカーボネートシート(帝人化成社製)を用いて真空成形を行った。該真空成形装置の真空テーブルの中心に図1に示す木型を設置し、支持体である記録媒体の温度が  $170^\circ C$  になるようにヒーターの温度を設定した。記録媒体温度が  $170^\circ C$  に加熱された後、木型の設置された真空テーブルをテーブル昇降レバーで操作しながらゆっくりと上昇させ、真空成形を行なった。成形された印刷物にひび割れ、白抜けが生じていないか、目視で観察を行ない、下記評価基準により評価した。

—評価基準—

A: ひび割れ又は白抜けの発生が確認できなかった。

B：ひび割れ又は白抜けの発生が若干確認された。

C：ひび割れ又は白抜けの発生が多く、真空成形が行えなかった。

(打ち抜き特性評価)

真空成型評価用と同じサンプルを用いて、ハンマーを穴あけポンチ ( $\phi = 10\text{ mm}$ ) に打つけることによってサンプルの打ち抜きを行い、下記評価基準により評価した。

－評価基準－

A：穴周辺に割れは光学顕微鏡による確認でもほとんど発生しなかった。

B：穴周辺に目視では確認できない程度の微細な割れが発生した。

C：穴周辺に目視で確認可能な割れが発生した。

[0333]





さらには、本発明の第1の態様に係るインク組成物は、インクの保存安定性及び吐出安定性及びブロッキング感度が良好である。

[0335] 以下、本発明の第2の態様に関する実施例を具体的に説明する。

<顔料分散物の調製>

下表に示す顔料、単官能重合性化合物及び分散剤を攪拌混合して、各色の顔料分散物（Y2、M2、C2、K2及びW2）を調製した。なお顔料分散物の調製は分散機モーターミルM50（アイガー社製）に入れて、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで、下表に記載の時間、分散を行った。

[0336] [表21]

顔料分散物組成(質量部)	シアン顔料分散物 C2	マゼンタ顔料分散物 M2	イエロー顔料分散物 Y2	ブラック顔料分散物 K1	ホワイト顔料分散物 W1
IRGALITTE BLUE GLVO (シアン顔料, BASFジャパン社製)	300	-	-	-	-
CINQUASIA MAGENTA RT-355D (マゼンタ顔料, BASFジャパン社製)	-	300	-	-	-
NOVOPERM YELLOW H2G (イエロー顔料, クラリアント社製)	-	-	300	-	-
SPECIAL BLACK 250 (ブラック顔料, BASFジャパン社製)	-	-	-	400	-
タイペークCR60-2 (ホワイト顔料, 石原産業(株)製)	-	-	-	-	500
2-フェノキシエチルアクリレート	620	600	600	520	440
SOLSPERSE32000 (Noveon社製分散剤)	80	100	100	80	60
周速(m/s)	9	9	9	9	9
時間(時間)	4	10	10	7	4

[0337] 一実施例32-

次に示す成分を、シルバーソン社製ローター/ステーター式のハイシアーミキサーで攪拌して、実施例32のインク組成物を調製した。

マゼンタ顔料分散物 (M2) 13部

(A-1-1) (商品名 Isooctyl POSS Cage Mixture、MS0805、(成分A')、Hybrid Plastic社製)、下記構造)、0.1部

・NVC ((成分B') 単官能重合性化合物、N-ビニルカプロラクタム)  
33部

・FA513AS ((成分B') 単官能重合性化合物、ジシクロペンタニル  
アクリレート) 23.9部

・NIPAM ((成分B') 単官能重合性化合物、N-イソプロピルアクリ  
ルアミド、東京化成工業株式会社) 20部

・HDDA (多官能重合性化合物、1,6-ヘキサンジオールジアクリレー  
ト) 1部

・Irg819 (BASF・ジャパン社製、(成分C) 重合開始剤)  
3部

・Irg907 (BASF・ジャパン社製、(成分C) 重合開始剤)  
2部

・DETX (2,4-ジエチルチオキサントン、サンケミカル株式会社、(成  
分C) 重合開始剤)

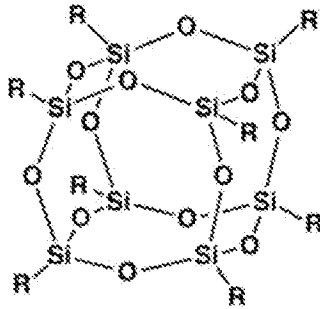
3部

・FIRSTCURE ST-1 (トリス(N-ニトロソ-N-フェニルヒ  
ドロキシアミン) アルミニウム塩、Chem First社、重合禁止剤)

1部

[0338]

[化40]

R = *i*-octyl

(A-1-1)

[0339] -実施例33～実施例65、比較例3～比較例4-

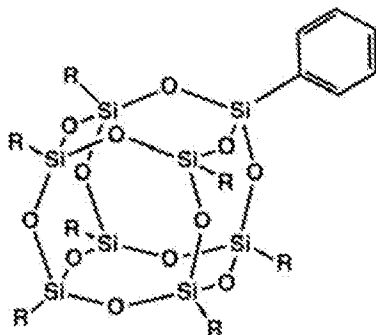
顔料分散物、重合性化合物（単官能重合性化合物及び多官能重合性化合物）及び、（成分A'）を表22及び表23に記載のように変更した以外は実施例32と同様にして、実施例33～実施例65、比較例3～比較例4を調製した。

尚、表中の略称は以下を表す。

[0340] （（成分A'）シルセスキオキサン化合物）

（A-1-2）商品名Phenyl Isobutyl POSS、MSO 813、（Hybrid Plastic 社製、下記構造）

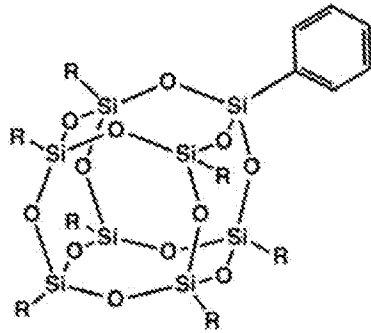
[0341] [化41]

R = *i*-butyl

[0342] （A-1-3）商品名Phenyl Isooctyl POSS、MSO 814（Hybrid Plastic 社製、下記構造）

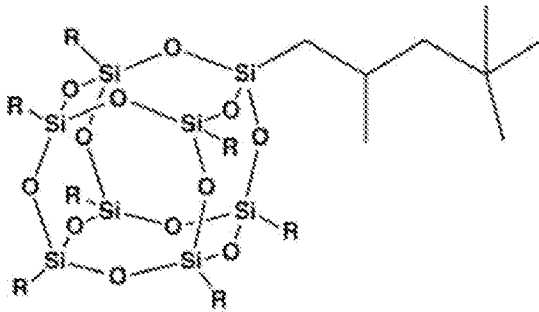
[0343]

[化42]

R = *i*-octyl

[0344] (A-1-4) 商品名 Isooctylphenyl POSS、MS0815、(Hybrid Plastic 社製、下記構造)

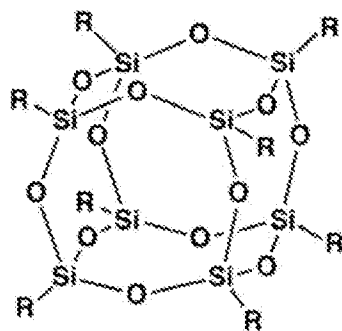
[0345] [化43]



R = phenyl

[0346] (A-1-5) 商品名 Octadecylphenyl POSS、MS0825、(Hybrid Plastic 社製、下記構造)

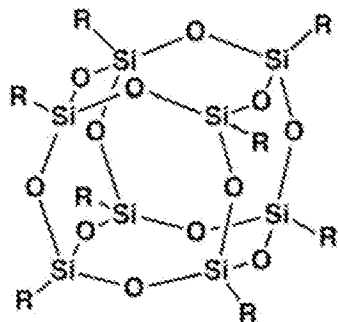
[0347] [化44]

R = *i*-butyl

[0348] (A-1-6) 商品名 OctaPhenyl POSS、MS0840 (

Hybrid Plastic 社製、下記構造)

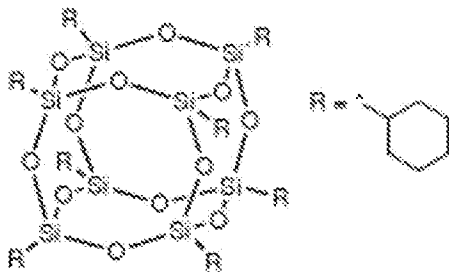
[0349] [化45]



R = phenyl

[0350] (A-1-7) 商品名PSS-オクタヘキシル置換、534412 (シグマアルドリッチ社製、下記構造)

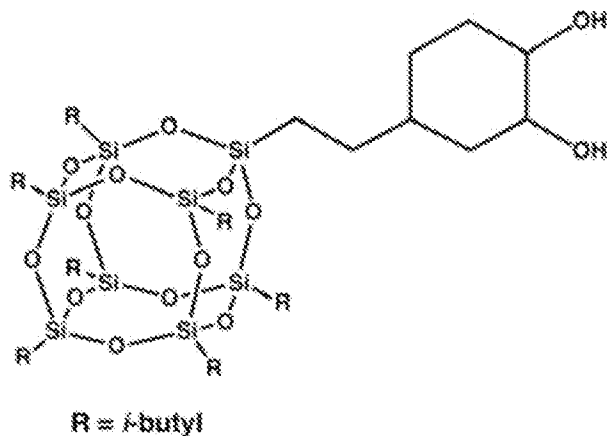
[0351] [化46]



[0352] (A-1-8) 商品名Trans-Cyclohexanediolsobutyl POSS、AL0125 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

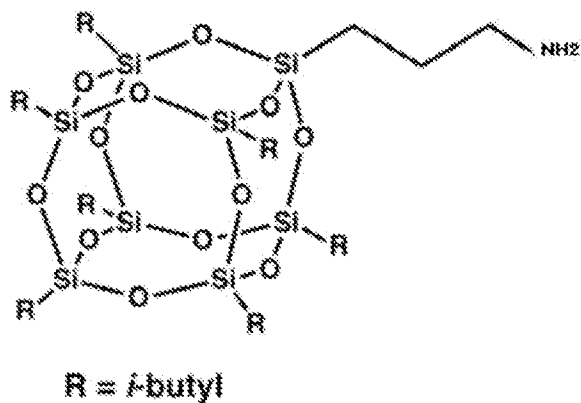
[0353]

[化47]



[0354] (A-1-9) 商品名Aminopropylisobutyl POSS、AM0265, (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

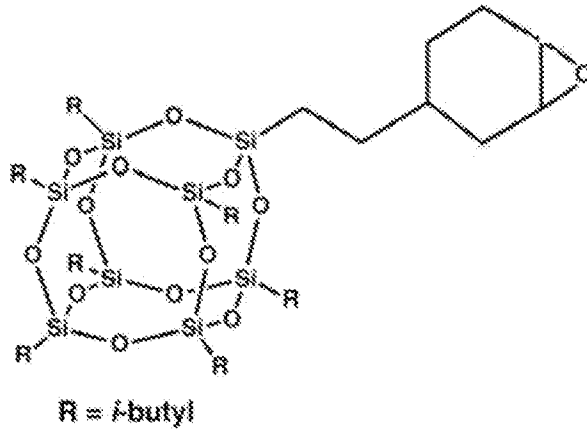
[0355] [化48]



[0356] (A-1-10) 商品名Epoxy cyclohexylisobutyl POSS、EP0402 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

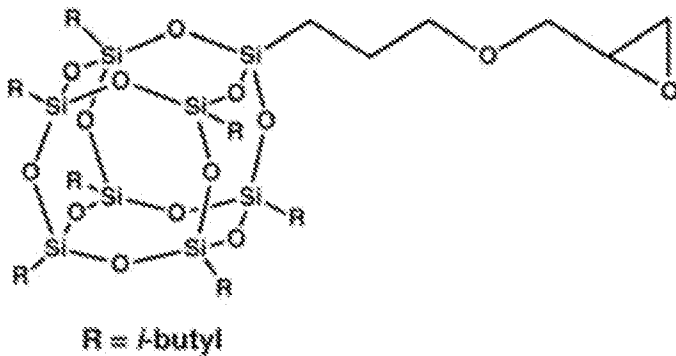
[0357]

[化49]



[0358] (A-1-11) 商品名Glycidylisobutyl POSS、  
EP0418 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

[0359] [化50]

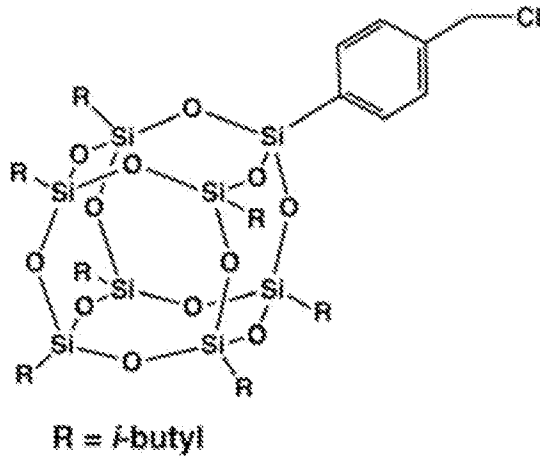


[0360] (A-1-12) 商品名Chlorobenzylisobutyl P  
OSS、HA0605 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

[0361]

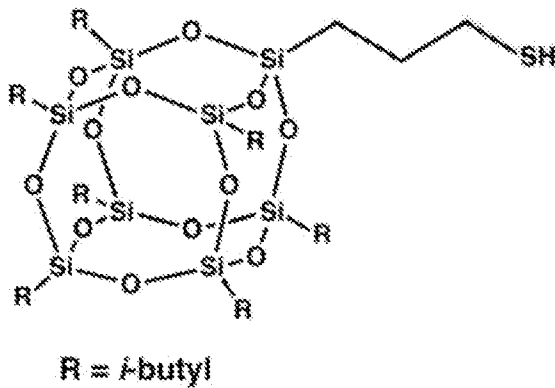


[化51]



[0362] (A-1-13) 商品名 Mercaptopropylisobutyl POSS、TH1550 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

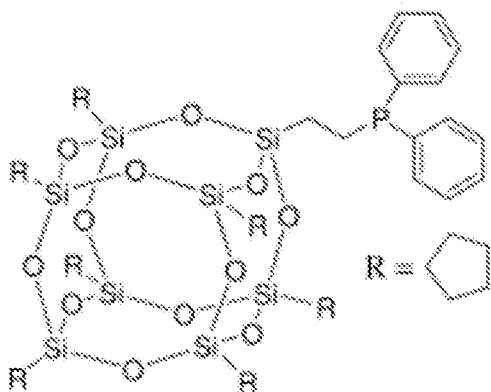
[0363] [化52]



[0364] (A-1-14) 商品名 PSS-2-(ジフェニルホスフィノ)置換、477656 (シグマアルドリッチ社製、下記構造)

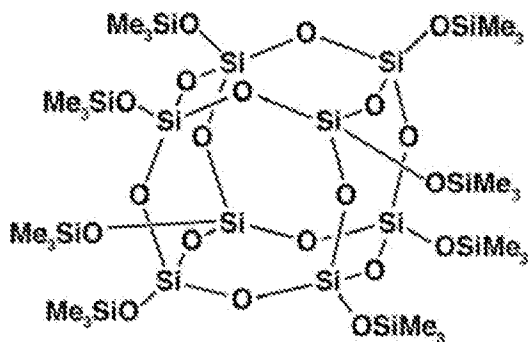
[0365]

[化53]



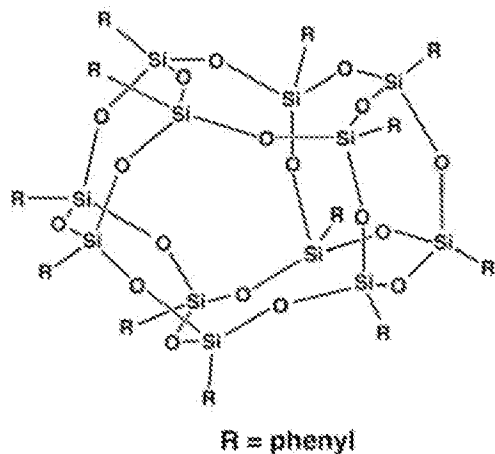
[0366] (A-1-15) 商品名OCtaTrimethylsiloxy POSS、MS0865 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

[0367] [化54]



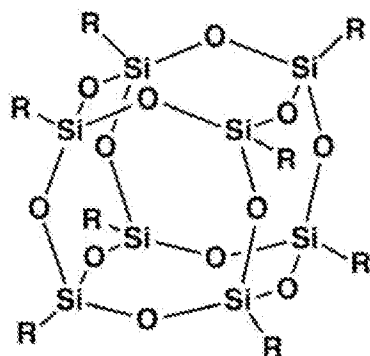
[0368] (A-1-16) Dodeca Phenyl POSS、MS0802 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

[0369] [化55]



[0370] (A-1-17) OctaMethylPOSS、MS0830 (Hybrid Plastic 社製、下記構造)

[0371] [化56]

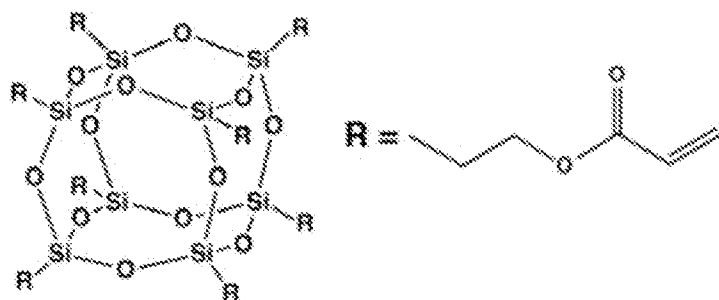


R = methyl

[0372] (比較化合物1)

商品名Acrylo POSS Cage Mixture、MA0736 (Hybrid Plastic 社製、下記構造、比較化合物)

[0373] [化57]



[0374] ((成分B') 単官能重合性化合物)

PEA : 2-フェノキシエチルアクリレート

NVC : N-ビニルカプロラクタム

IBOA : イソボルニルアクリレート

FA-513AS : ジシクロペンタニルアクリレート

NIPAM : N-イソプロピルアクリルアミド (東京化成工業株式会社)

ACMO : アクリロイルモルホリン (興人社製)

[0375] (多官能重合性化合物)

HDDA（1，6-ヘキサジオールジアクリレート、新中村化学工業株式会社）

[0376] 〔評価〕

<画像形成方法>

まず、調製されたインク組成物を絶対ろ過精度  $2\ \mu\text{m}$  のフィルターにてろ過した。

次に、ピエゾ型インクジェットノズルを有するインクジェット記録実験装置（商品名 *LuxeJet UV350GTW*、富士フィルム社製）を用いて、記録媒体へ画像を形成した。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、ピエゾ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  $45\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$  となるよう、温度制御を行った。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、 $8\sim 30\ \text{pl}$  のマルチサイズドットを  $720 \times 720\ \text{dpi}$  の解像度で射出できるよう駆動し、ベタ画像を形成した。着弾後はUV光を露光面照度  $2,100\ \text{mW}/\text{cm}^2$  に集光し、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、画像に照射される積算光量を  $3,000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  となるようにした。紫外線ランプには、HAN250NL ハイキュア水銀ランプ（ジーエス・ユアサコーポレーション社製）を使用した。なお、本発明でいう  $\text{dpi}$  とは、 $2.54\ \text{cm}$  当たりのドット数を表す。記録媒体として、パンライトPC-1151（膜厚  $500\ \mu\text{m}$ 、ポリカーボネートシート、帝人化成（株）製）を使用した。各サンプルともインク組成物の硬化膜の平均膜厚が  $12\ \mu\text{m}$  になるよう描画を行った。

[0377] 上記条件で、打ち抜き加工適性及び延伸性の評価に用いる画像を形成した。結果を表22及び表23に示す。尚、表22及び表23中の各評価項目の測定・評価方法は以下の通りである。

## [0378] (保存安定性の評価)

ろ過したインクを遮光ビンに収め、45℃で1ヶ月間放置したのち、上記画像記録方法にて、記録媒体上にベタ画像(5cm×5cm)を記録した。その後、得られたベタ画像を観察した。観察した画像を下記の評価基準に従って目視により評価した。

5：白抜けの発生等によるドット欠けの発生が認められず、良好な画像が得られた。

4：白抜けの発生等によるドット欠けの発生がわずかに認められたが、実用上支障を来さない程度であった。

3：白抜けの発生等によるドット欠けの発生があるが、実用に耐えないほどの画像ではなかった。

2：白抜けの発生等によるドット欠けの発生が多く、実用に耐えない画像であった。

1：全く吐出しなかった。

## [0379] (打ち抜き特性評価)

[0380] 上述する画像形成方法と同様の方法で印刷物を作製した。

25℃の条件下、作製した印刷物を手動OA用大型穴あけパンチ No. 200N(ライオン事務器(株)製)を用いて穴あけ加工を行った。画像の穴あけ部分周辺にひび割れがないか100倍の光学顕微鏡で観察し、また光の透過がないか、目視で観察を行った。

4：パンチ穴周辺にひび割れ、光の透過はなかった。

3：パンチ穴周辺にひび割れがあるが、光の透過はなかった。

2：パンチ穴周辺にひび割れ、光の透過があるが、問題ないレベルであった。

1：パンチ穴周辺にひび割れが生じ、光の透過があり、製品としては不適であった。

## [0381] (押し込み硬度評価)

前記画像形成方法で形成したサンプルを用いて、インデンテーション法で

行った。装置はFischer Instruments社製フィッシャー  
スコープHM-500を用い、圧子はベルコビッチ（先端開き角 $144^{\circ}34'$ の三角錐）、荷重は $0.05\text{ mN}$ 、押し込み深さは $0.3\ \mu\text{m}$ で測定した。押し込んだ際の荷重と、試料と圧子の接触面積から膜硬度を求めた。 $80\text{ N/mm}^2$ 以上が好ましい硬度である。

[0382]（延伸性評価）

実施例32～実施例65および比較例3～比較例4の印画物の作製において、上記画像形成方法に従い、平均膜厚が $12\ \mu\text{m}$ のベタ画像の描画を行った。前記ベタ画像を、幅 $2.5\text{ cm}$ 、長さ $5.0\text{ cm}$ に切り出し、（株）島津製作所製精密万能試験機（オートグラフAGS-J）、及び、サーモスタティックチャンバーTCR2W-200Pを用いて $50\text{ mm/min}$ の速度、 $180^{\circ}\text{C}$ 環境下での引っ張り試験を行い、長さに対する伸長率を測定した。初期長から2倍の長さまで伸びた状態を伸び率 $100\%$ と定義した。延伸率の許容範囲は $150\%$ 以上であり、 $300\%$ 以上であることが好ましい。

[0383]

[表22]

実施例	(成分A')	(成分A)	顔料分散物	顔料分散物含有量	(成分B')単官能重合性化合物						多官能重合性化合物	重合性化合物合計含有量における(成分B')含有量	保存安定性	打ち抜き特性	押し込み硬度(N/mm <sup>2</sup> )	延伸率(%)
					顔料分散物由来PEA	NVC	I BOA	FA518AS	NIPAM	ACMC						
実施例32	(A-1-1)	0.1	M2	13	7.8	33		23.9	20		1	98.8	5	3	100	300
実施例33	(A-1-1)	1	M2	13	7.8	33		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例34	(A-1-1)	10	M2	13	7.8	33		14	20		1	98.7	4	4	100	200
実施例35	(A-1-1)	1	Y2	7	4.2	39		23	20		1	98.9	5	4	100	300
実施例36	(A-1-1)	1	K2	8	4.16	38		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例37	(A-1-1)	1	C2	8	4.96	38		23	20		1	98.9	5	4	100	300
実施例38	(A-1-1)	1	W2	30	13.2	16		23	20		1	98.6	5	4	100	300
実施例39	(A-1-2)	1	M2	13	7.8	33		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例40	(A-1-3)	1	M2	13	7.8	33		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例41	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	33		19	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例42	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	33		19		20	1	98.8	5	4	100	300
実施例43	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	33			39		1	98.8	5	4	120	300
実施例44	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	5	4	120	300
実施例45	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	33		39			1	98.8	5	4	80	300
実施例46	(A-1-3)	5	M2	13	7.8				35	37	1	98.8	5	4	120	300
実施例47	(A-1-3)	5	M2	13	7.8			37	35		1	98.8	5	4	100	300
実施例48	(A-1-3)	5	M2	13	7.8		35	37			1	98.8	5	4	80	300
実施例49	(A-1-4)	1	M2	13	7.8	33		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例50	(A-1-4)	5	M2	13	7.8	33		19	20		1	98.8	5	4	100	300

[0384] ※上記表中の特に単位の記載のない数値は、含有量（質量部）を表す。

※※上記表中の空欄は、含有していないことを表す。

[0385]

[表23]

	(成分A')	(成分A') 含有量	顔料分散物	顔料分散物 含有量	(成分B')単官能重合性化合物						多官能重合性化合物	重合性化合物 合計含有量に おける(成分 B')の含有量	保存 安定 性	打ち 抜き 特性	押し込 み硬度 (N/mm <sup>2</sup> )	延伸 率 (%)
					顔料分散物 由来PEA	NVC	IBOA	FA513AS	NIPAM	ACMO						
実施例51	(A-1-5)	1	M2	13	7.8	33		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例52	(A-1-6)	1	M2	13	7.8	33		23	20		1	98.8	5	4	100	300
実施例53	(A-1-7)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	5	3	120	300
実施例54	(A-1-7)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	5	3	120	300
実施例55	(A-1-8)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	4	4	120	300
実施例56	(A-1-9)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	4	4	120	300
実施例57	(A-1-10)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	3	4	120	300
実施例58	(A-1-11)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	3	4	120	300
実施例59	(A-1-12)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	4	4	120	300
実施例60	(A-1-13)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	4	4	120	300
実施例61	(A-1-14)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	5	3	120	300
実施例62	(A-1-15)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	4	4	120	300
実施例63	(A-1-16)	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.8	5	3	120	200
実施例64	(A-1-3)	5	M2	26	15.6	20			21		10	85	4	2	120	150
実施例65	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	33		19	21		0	100	5	4	80	500
比較例3	(A-1-3)	5	M2	13	7.8	26			13	14	20	75.2	3	1	150	30
比較例4	比較化合物1	5	M2	13	7.8	33			19	20	1	98.7	1	1	150	20

[0386] ※上記表中の特に単位の記載のない数値は、含有量（質量部）を表す。

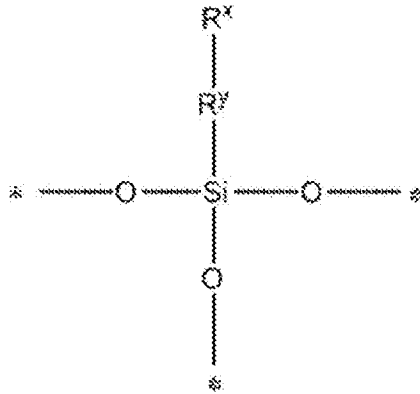
※※上記表中の空欄は、含有していないことを表す。



## 請求の範囲

- [請求項1] (成分A) シルセスキオキサン構造を含む基を有する重量平均分子量3,000以上の重合体、  
 (成分B) 単官能重合性化合物、及び  
 (成分C) 重合開始剤を含有するインク組成物。
- [請求項2] 前記(成分A)の重量平均分子量が、10,000~200,000である、請求項1に記載のインク組成物。
- [請求項3] 前記シルセスキオキサン構造が下記式(A-1)で表される構造を含む、請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。

[化1]



式(A-1)

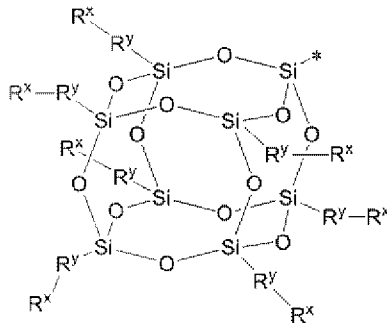
(式(A-1)中、 $R^x$ はハロゲン原子、シアノ基、 $-SH$ 基、 $-PR^a_2$  ( $R^a$ はアリール基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^y$ は $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-SiR^b_2-$  ( $R^b$ はアルキレン基又はハロゲン原子)及び $-NH-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。 $*$ は結合位置を表す。)

- [請求項4] 前記シルセスキオキサン構造がかご型構造である、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項5] 前記（成分A）が、シルセスキオキサン構造を含む基を側鎖に有する重合体である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項6] 前記（成分A）におけるシルセスキオキサン構造を含む基が下記式（A-2）で表される基である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化2]



式（A-2）

（式（A-2）中、R<sup>x</sup>はハロゲン原子、シアノ基、-SH基、-PR<sup>a</sup><sub>2</sub>（R<sup>a</sup>はアリール基）、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、R<sup>y</sup>は-COO-、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、-SO<sub>2</sub>-、-SiR<sup>b</sup><sub>2</sub>-（R<sup>b</sup>はアルキレン基又はハロゲン原子）及び-NH-からなる群から選ばれる少なくとも1種の基、又は単結合を表す。複数存在するR<sup>x</sup>及びR<sup>y</sup>は互いに同一であっても異なってもよい。\*は結合位置を表す。）

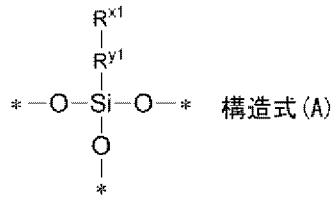
[請求項7] 前記式（A-2）において、R<sup>x</sup>がアルキル基又はアリール基を表し、R<sup>y</sup>が単結合を表す、請求項6に記載のインク組成物。

[請求項8] 更に、（成分D）着色剤を含有する、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項9] 前記（成分A）が、主鎖構造として（メタ）アクリレート繰り返し単位又はウレタン繰り返し単位（-NHCOO-）を含む、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のインク組成物。

- [請求項10] インク組成物全量に対する前記（成分A）の含有量が0.1～20質量%である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項11] インク組成物中の全重合性化合物の合計含有量に対する、前記（成分B）単官能重合性化合物の含有量が、90質量%～100質量%である、請求項1～請求項10のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項12] 前記（成分B）単官能重合性化合物が、N-ビニル化合物又は（メタ）アクリレート化合物を含む、請求項1～請求項11のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項13] インクジェット記録用である、請求項1～請求項12のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項14] 請求項1～請求項13のいずれか1項に記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、前記付与したインク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程と、を含む画像形成方法。
- [請求項15] 前記インク付与工程が、インクジェット法によりインク組成物を付与する工程である、請求項14に記載の画像形成方法。
- [請求項16] 請求項14又は請求項15に記載の画像形成方法を用いて形成される印画物。
- [請求項17] （成分A'）エチレン性不飽和二重結合を有さず、かつシルセスキオキサン構造を有する分子量300以上3000未満の化合物、  
（成分B'）単官能重合性化合物、  
（成分C）重合開始剤及び  
（成分D）着色剤を含み、  
全重合性化合物の合計含有量に対する（成分B'）単官能重合性化合物の含有量が80質量%以上である、インク組成物。
- [請求項18] 前記シルセスキオキサン構造が、構造式（A）で表される構造である、請求項1に記載のインク組成物。

[化3]



(構造式 (A) 中、 $R^{x1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、チオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^{y1}$ は単結合、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SiR^{b1}_2-$  ( $R^{b1}$ はアルキル基) 又は $-NH-$ 基を表す。\*は結合位置を表す。)

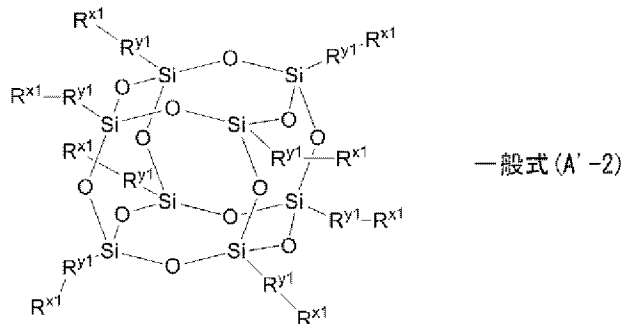
[請求項19] 前記構造式 (A) における $R^{x1}$ がチオール基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アルキル基又はアリール基であり、 $R^{y1}$ がアルキレン基、アルキレンオキシ基又は単結合である、請求項18に記載のインク組成物。

[請求項20] 前記構造式 (A) における $R^{x1}$ がアリール基又はアルキル基であり、 $R^{y1}$ が単結合である、請求項18に記載のインク組成物。

[請求項21] 前記シルセスキオキサン構造が、かご型である、請求項17～請求項20のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項22] 前記(成分A')化合物が、下記一般式(A'-2)で表される、請求項17～請求項21のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化4]



(一般式 (A'-2) 中、 $R^{x1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、チオー

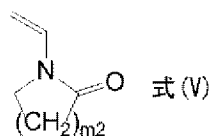
ル基、 $-PR^{a1}_2$  ( $R^{a1}$ はアリール基)、 $-SiR^c_3$  ( $R^c$ はアルキル基)、アミノ基、アリール基又はアルキル基を表し、 $R^{y1}$ は単結合、 $-COO-$ 、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンオキシ基、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-SiR^{b1}_2-$  ( $R^{b1}$ はアルキル基) 又は $-NH-$ 基を表す。複数存在する $R^{x1}$ 及び $R^{y1}$ は互いに同一であっても異なっても良い。) )

[請求項23] 前記一般式 (A' - 2) における $R^{x1}$ がアリール基又はアルキル基であり、 $R^{y1}$ が単結合である、請求項22に記載のインク組成物。

[請求項24] 前記 (成分B') 単官能重合性化合物として、N-ビニル化合物又は (メタ) アクリルアミド化合物を含む、請求項17~請求項23のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項25] 前記N-ビニル化合物が、下記式 (V) で表される、請求項24に記載のインク組成物。

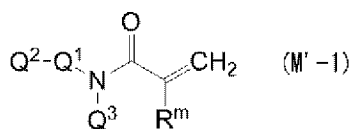
[化5]



(式 (V) 中、 $m_2$  は 1 ~ 5 の整数を表す。)

[請求項26] 前記 (メタ) アクリルアミド化合物が、下記式 (M' - 1) で表される、請求項24に記載のインク組成物。

[化6]



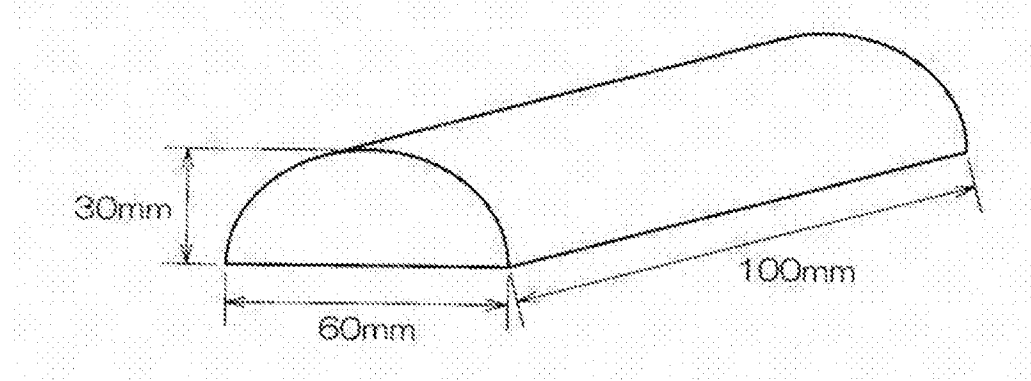
(一般式 (M' - 1) 中、 $Q^1$ は単結合、アルキレンオキシ基又はアルキレン基を表す。

$Q^2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、水酸基、スルホ基又はアシル基をあらわす。 $Q^3$ は水素原子又はアルキル基を表す。 $Q^2$ と $Q^3$ は互いに結合して環を形成していてもよい。 $R^m$ は水素原

子またはメチル基を表す。)

- [請求項27] インク組成物全量に対して、(成分B')単官能重合性化合物を80～99質量%含む、請求項17～請求項26のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項28] インク組成物全量に対して、(成分A')化合物を0.1～20質量%含む、請求項17～請求項27のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項29] インクジェット記録用である、請求項17～請求項28のいずれか1項に記載のインク組成物。
- [請求項30] 請求項17～請求項29のいずれか1項に記載のインク組成物を記録媒体上に付与するインク付与工程と、前記インク組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程とを含む、画像形成方法。
- [請求項31] 前記インク付与工程は、インクジェット法により前記インク組成物を付与する工程である、請求項30に記載の画像形成方法。
- [請求項32] 請求項17～請求項29のいずれか1項に記載したインク組成物を用いて形成した印画物。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054449

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01) i, B41J2/01(2006.01) i, B41M5/00(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)

B05D1/00-B05D7/26, B41M5/00-B41M5/52, B41J2/00-B41J2/525,  
C09D1/00-C09D201/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-106165 A (Chisso Corp.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims; paragraph [0114]	1-11, 13-23, 27-32
Y	& US 2008/0103280 A1 & KR 2008037523 A & TW 200829658 A	1-32
X	JP 2004-339480 A (Agfa-Gevaert N.V.), 02 December 2004 (02.12.2004), claims; paragraphs [0067], [0080], [0113]	1-11, 13-23, 27-32
Y	& US 2004/0163570 A1 & EP 1452569 A1	1-32
X	JP 2003-105077 A (Brother Industries, Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims; paragraph [0037]; examples	1-11, 13-23, 27-32
Y	& EP 1302499 A2 & US 2003/0094738 A1	1-32

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 May, 2012 (14.05.12)Date of mailing of the international search report  
22 May, 2012 (22.05.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-13514 A (Fujifilm Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraph [0050] & KR 2010004056 A	1-11, 13-23, 27-32 1-32
Y	JP 2007-119728 A (Chisso Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; paragraph [0048] & US 2007/0082968 A1 & KR 2007036721 A & TW 200712771 A	1-32
Y	JP 2009-244513 A (The Inctec Inc.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims (Family: none)	1-32
Y	JP 62-250081 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 30 October 1987 (30.10.1987), claims (Family: none)	1-32
Y	JP 9-302289 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 November 1997 (25.11.1997), claims (Family: none)	1-32
Y	JP 2010-248310 A (Toagosei Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), paragraphs [0003], [0023] (Family: none)	1-32

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/054449

Since the scope of "a monofunctional polymerizable compound" in claim 1 cannot be specified even by taking the common technical knowledge at the time of filing into consideration, claims 1-11, 13-23 and 27-32 also fail to satisfy the requirement of clearness prescribed under PCT Article 6.

In addition, since only specific compounds are disclosed by the description within the meaning of PCT Article 5, claims 1-11, 13-23 and 27-32 are not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(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. B05D1/00~B05D7/26, B41M5/00~B41M5/52, B41J2/00~B41J2/525, C09D1/00~C09D201/10

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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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）

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
X	J P 2 0 0 8 - 1 0 6 1 6 5 A (チッソ株式会社) 2008.05.08, [特許請求の範囲][0114]	1~11, 13~23, 27~32
Y	&US 2008/0103280 A1 &KR 2008037523 A &TW 200829658 A	1~32

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 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</p>	<p>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                  「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 14.05.2012	国際調査報告の発送日 22.05.2012
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） 安藤 達也 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X	J P 2004-339480 A (アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ) 2004. 12. 02, [特許請求の範囲] [0067] [0080] [0113]	1~11, 13~23, 27~32
Y	&US 2004/0163570 A1 &EP 1452569 A1	1~32
X	J P 2003-105077 A (ブラザー工業株式会社) 2003. 04. 09, [特許請求の範囲] [0037] [実施例]	1~11, 13~23, 27~32
Y	&EP 1302499 A2 &US 2003/0094738 A1	1~32
X	J P 2010-13514 A (富士フイルム株式会社) 2010. 01. 21, [特許請求の範囲] [0050]	1~11, 13~23, 27~32
Y	&KR 2010004056 A	1~32
Y	J P 2007-119728 A (チッソ株式会社) 2007. 05. 17, [特許請求の範囲] [0048] &US 2007/0082968 A1 &KR 2007036721 A &TW 200712771 A	1~32
Y	J P 2009-244513 A (ザ・インクテック株式会社) 2009. 10. 22, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1~32

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
Y	J P 62-250081 A (東洋インキ製造株式会社) 1987. 10. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~32
Y	J P 9-302289 A (昭和電工株式会社) 1997. 11. 25, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1~32
Y	J P 2010-248310 A (東亜合成株式会社) 2010. 11. 04, [0003] [0023] (ファミリーなし)	1~32

請求項1における「単官能重合性化合物」が具体的にどのようなものであるのか、出願時の技術常識を勘案してもその範囲を特定できないから、請求項1～11、13～23、27～32は、PCT第6条における明確性の要件も欠いている。

また、PCT第5条の意味において明細書に開示されているのは、特定の化合物にすぎないから、請求項1～11、13～23、27～32は、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。