

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5244899号
(P5244899)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	1O1Y
B41M 5/00	(2006.01)	B41J 3/04	1O1Z
		B41M 5/00	E
		B41M 5/00	A

請求項の数 13 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2010-292302 (P2010-292302)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成22年12月28日(2010.12.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2012-140493 (P2012-140493A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成24年7月26日(2012.7.26)	(74) 代理人	100101719
審査請求日	平成24年5月15日(2012.5.15)		弁理士 野口 恭弘
		(74) 代理人	100142295
			弁理士 深海 明子
		(72) 発明者	望月 喬平
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	藤井 勇介
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		審査官	仁科 努

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクジェット記録方法、及び、印刷物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(成分A)(成分A1)ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド及び(成分A2)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シドよりなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物、

(成分B)(成分B1)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、(成分B2)2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン及び(成分B3)2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノンよりなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物、

(成分C)チオキサントン化合物、

(成分D)重合禁止剤、及び、

(成分E)重合性化合物、を含み、

成分Eが、式(e-3)で表される化合物を含み、

成分Cの含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01~5重量%であり、

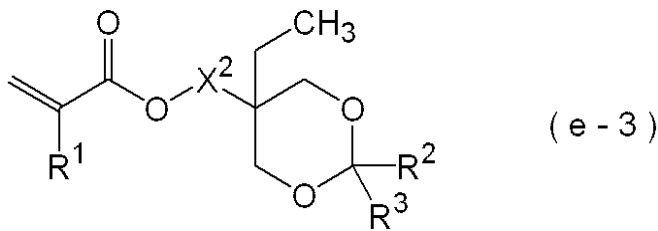
成分Dの含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01~5重量%であり、

成分Aの含有量と成分Bの含有量との和が、インク組成物の全重量に対し、6.0~9.5重量%であり、

成分Aの含有量(A)と成分Bの含有量(B)との重量比率((A)/(B))が、0.8~2.0であることを特徴とする

インク組成物。

【化 1】



(式 (e - 3) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は、エチル基を表し、 X^2 は単結合、又は、二価の連結基を表す。)

10

【請求項 2】

紫外線硬化性インクジェットインク組成物である、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

成分 C が、ジエチルチオキサントン又は 2 - イソプロピルチオキサントンである、請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

【請求項 4】

成分 E が、N - ビニルカプロラクタムを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 5】

(成分 F) 着色剤を更に含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

20

【請求項 6】

成分 F が、顔料である、請求項 5 に記載のインク組成物。

【請求項 7】

成分 A が、成分 A 1 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 8】

成分 B が、成分 B 1 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 9】

成分 E が、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 10】

成分 E が、ウレタン (メタ) アクリレートオリゴマーを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

30

【請求項 11】

被記録媒体上に、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を吐出する工程、及び、吐出されたインク組成物に紫外線発光ダイオードを用い活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化する工程、を含むインクジェット記録方法。

【請求項 12】

前記紫外線発光ダイオードが、350 ~ 420 nm の範囲に発光ピーク波長を有し、かつ、被記録媒体表面での最高照度が 10 ~ 2,000 mW / cm² である、請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

40

【請求項 13】

請求項 11 又は 12 に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物、インクジェット記録方法、及び、印刷物に関する。

【背景技術】

【0002】

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

50

インクジェット方式は、印刷装置が安価であり、かつ、印刷時に版を必要とせず、必要とされる画像部のみにインク組成物を吐出し被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インク組成物を効率良く使用でき、特に小ロット生産の場合にランニングコストが安い。更に、騒音が少なく、画像記録方式として優れており、近年注目を浴びている。

中でも、紫外線などの放射線の照射により硬化可能なインクジェット記録用インク組成物（放射線硬化型インクジェット記録用インク組成物）は、紫外線などの放射線の照射によりインク組成物の成分の大部分が硬化するため、溶剤系インク組成物と比べて乾燥性に優れ、また、画像がにじみにくいことから、種々の被記録媒体に印字できる点で優れている。

従来のインクジェット記録用インク組成物として、特許文献 1 ~ 5 が挙げられる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特表 2004 - 536925 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 182930 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 193744 号公報

【特許文献 4】特開 2010 - 180376 号公報

【特許文献 5】特開 2010 - 229283 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明の目的は、表面硬化性、耐ブロッキング性、保存安定性及び得られる硬化膜のポリ塩化ビニル基材への密着性に優れ、高画質の画像を得ることができるインク組成物、並びに、前記インク組成物を使用したインクジェット記録方法及び印刷物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の上記課題は下記の < 1 >、< 9 > 及び < 11 > に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である < 2 > ~ < 8 > 及び < 10 > と共に以下に記載する。

< 1 > (成分 A) (成分 A1) ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド及び(成分 A2) 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よりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物、(成分 B) (成分 B1) 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、(成分 B2) 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン及び(成分 B3) 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - 1 - ブタノンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物、(成分 C) チオキサントン化合物、(成分 D) 重合禁止剤、及び、(成分 E) 重合性化合物、を含み、成分 C の含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01 ~ 5 重量%であり、成分 D の含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01 ~ 5 重量%であり、成分 A の含有量と成分 B の含有量との和が、インク組成物の全重量に対し、6.0 ~ 9.5 重量%であり、成分 A の含有量 (A) と成分 B の含有量 (B) との重量比率 ((A) / (B)) が、0.8 ~ 2.0 であることを特徴とするインク組成物、

30

< 2 > 紫外線硬化性インクジェットインク組成物である、上記 < 1 > に記載のインク組成物、

< 3 > 成分 C が、ジエチルチオキサントン又は 2 - イソプロピルチオキサントンである、上記 < 1 > 又は < 2 > に記載のインク組成物、

< 4 > 成分 E が、N - ビニルカプロラクタムを含む、上記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物、

< 5 > (成分 F) 着色剤を更に含む、上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載のイン

50

ク組成物、

< 6 > 成分 F が、顔料である、上記 < 5 > に記載のインク組成物、

< 7 > 成分 A が、成分 A 1 である、上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物、

< 8 > 成分 B が、成分 B 1 である、上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物、

< 9 > 被記録媒体上に、上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物を吐出する工程、及び、吐出されたインク組成物に紫外線発光ダイオードを用い活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化する工程、を含むインクジェット記録方法、

< 10 > 前記紫外線発光ダイオードが、350 ~ 420 nm の範囲に発光ピーク波長を有し、かつ、被記録媒体表面での最高照度が 10 ~ 2,000 mW / cm² である、上記 < 9 > に記載のインクジェット記録方法、

< 11 > 上記 < 9 > 又は < 10 > に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、表面硬化性、耐ブロッキング性、保存安定性及び得られる硬化膜のポリ塩化ビニル基材への密着性に優れ、高画質の画像を得ることができるインク組成物、並びに、前記インク組成物を使用したインクジェット記録方法及び印刷物ができた。

【発明を実施するための形態】

【0007】

(インク組成物)

本発明のインク組成物は、(成分 A) (成分 A 1) ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド及び(成分 A 2) 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シドよりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物、(成分 B) (成分 B 1) 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、(成分 B 2) 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン及び(成分 B 3) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物、(成分 C) チオキサントン化合物、(成分 D) 重合禁止剤、及び、(成分 E) 重合性化合物、を含み、成分 C の含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01 ~ 5 重量% であり、成分 D の含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01 ~ 5 重量% であり、成分 A の含有量と成分 B の含有量との和が、インク組成物の全重量に対し、6.0 ~ 9.5 重量% であり、成分 A の含有量(A) と成分 B の含有量(B) との重量比率((A) / (B)) が、0.8 ~ 2.0 であることを特徴とする。

なお、本明細書中、数値範囲を表す「A ~ B」の記載は「A 以上 B 以下」と同義である。前記「(成分 A) (成分 A 1) ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド及び(成分 A 2) 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シドよりなる群から選ばれた少なくとも 1 つの化合物」等を単に「成分 A」等ともいう。また、「アクリレート」、「メタクリレート」の双方あるいはいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」とも記載する。

【0008】

本発明のインク組成物は、活性放射線により硬化可能な油性のインク組成物である。「活性放射線」とは、その照射によりインク組成物中に開始種を発生させるエネルギーを付与できる放射線であり、線、線、X線、紫外線、可視光線、電子線などを包含する。中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線及び電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

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

更に、本発明のインク組成物は、紫外線硬化性インクジェットインク組成物として好適に用いることができる。

特に、本発明のインク組成物は、350～420nmの範囲に発光ピーク波長を有し、かつ、被記録媒体表面での最高照度が10～2,000mW/cm²である紫外線発光ダイオードを用いてインク組成物が吐出された被記録媒体表面における最高照度が600～1,800mW/cm²となる紫外線に対して高感度に硬化することができる。

また、本発明のインク組成物は、放射線硬化型のインク組成物であり、インク組成物を被記録媒体上に適用後硬化させるため、高揮発性溶剤を含まず、無溶剤のインク組成物であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に高揮発性溶剤が残留することにより、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC (Volatile Organic Compound) の問題が生じることを抑制するためである。

10

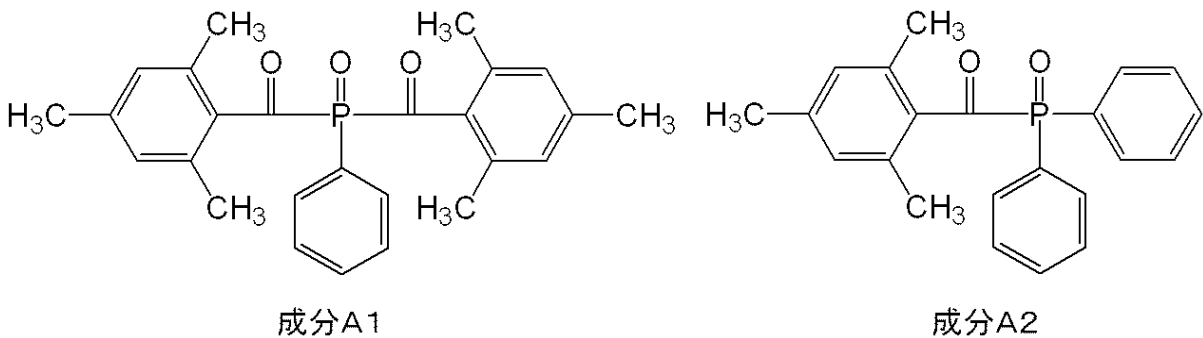
【0009】

(成分A)成分A1及び成分A2よりなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物

本発明のインク組成物は、(成分A1)ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド及び(成分A2)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よりなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を含有する。

【0010】

【化1】



20

【0011】

本発明のインク組成物は、成分Aとして、成分A1又は成分A2を含んでいても、成分A1及び成分A2を含んでいてもよいが、表面硬化性や耐ブロッキング性の観点から、成分Aが成分A1であることが好ましい。

30

また、市販されている成分Aとしては、IRGACURE 819 (成分A1、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、及び、LUCIRIN TPO (成分A2、BASF社製)が例示できる。

【0012】

また、本発明のインク組成物における成分Aの含有量と後述する成分Bの含有量との和は、インク組成物の全重量に対し、6.0～9.5重量%であり、6.0～9.0重量%が好ましく、6.0～8.0重量%がより好ましい。上記範囲であると、表面硬化性及び耐ブロッキング性に優れる。

40

また、本発明のインク組成物における成分Aの含有量(A)と後述する成分Bの含有量(B)との重量比率((A)/(B))は、0.8～2.0であり、1.0～2.0であることが好ましく、1.1～1.9であることがより好ましく、1.2～1.8であることが更に好ましい。上記範囲であると、表面硬化性及び耐ブロッキング性に優れる。

また、本発明のインク組成物における成分Aの含有量は、インク組成物の全重量に対し、3.0～6.5重量%であることが好ましく、3.0～5.0重量%であることがより好ましく、3.0～4.0重量%であることが更に好ましい。

【0013】

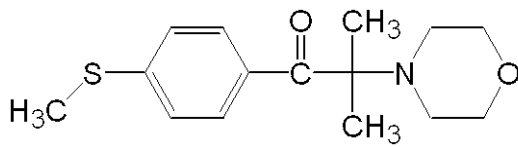
(成分B)成分B1、成分B2及び成分B3よりなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物

50

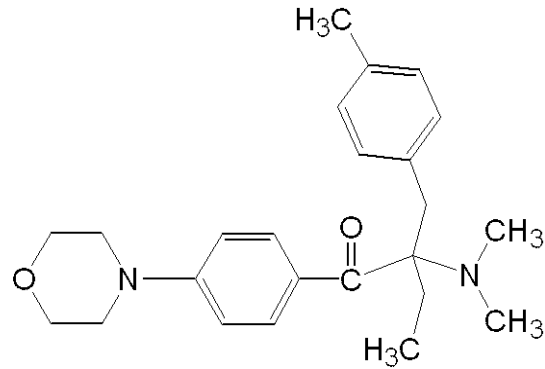
本発明のインク組成物は、(成分B1) 2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、(成分B2) 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、(成分B3) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノンよりなる群から選ばれた少なくとも1つの化合物を含有する。

【0014】

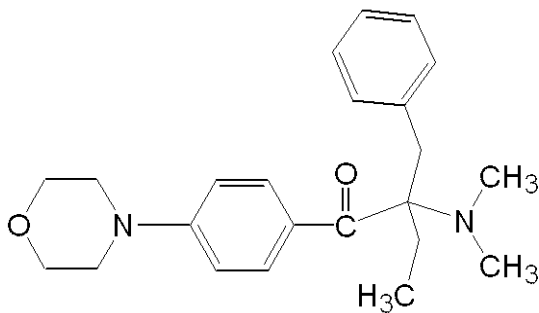
【化2】



成分B1



成分B2



成分B3

【0015】

本発明のインク組成物は、成分Bとして、成分B1～成分B3のうちのいずれか1つを1種単独で含んでいても、成分B1～成分B3のうちの2種又は3種を含んでいてもよいが、表面硬化性や耐ブロッキング性の観点から、成分Bが成分B1であることが好ましい。

また、市販されている成分Bとしては、IRGACURE 907(成分B1、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、IRGACURE 379(成分B2、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、及び、IRGACURE 369(成分B3、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)が例示できる。

また、本発明のインク組成物における成分Bの含有量は、インク組成物の全重量に対し、2.0～4.0重量%であることが好ましく、2.0～3.5重量%であることがより好ましく、2.0～3.0重量%であることが更に好ましい。

【0016】

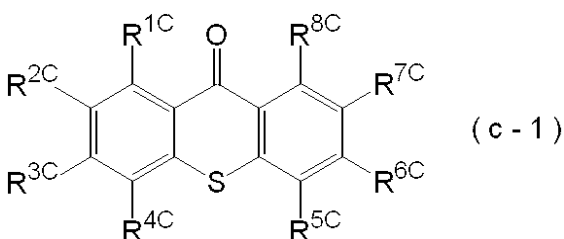
(成分C)チオキサントン化合物

本発明のインク組成物は、(成分C)チオキサントン化合物を含有し、成分Cの含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01～5重量%である。上記範囲であると、内部と表面の硬化性や、基材密着性に優れる。

チオキサントン化合物としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、下記式(c-1)で表される化合物であることが好ましい。

【0017】

【化3】



10

20

30

40

50

【0018】

前記式(c-1)において、 R^{1C} 、 R^{2C} 、 R^{3C} 、 R^{4C} 、 R^{5C} 、 R^{6C} 、 R^{7C} 及び R^{8C} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基（一置換及び二置換の場合を含む。なお、以下においても同様である。）、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基を表す。上記アルキル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、及び、アシル基におけるアルキル部分の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～4であることが更に好ましい。

R^{1C} 、 R^{2C} 、 R^{3C} 、 R^{4C} 、 R^{5C} 、 R^{6C} 、 R^{7C} 及び R^{8C} は、それぞれ隣接する2つが互いに連結して環を形成していてもよい。これらが環を形成する場合の環構造としては、5又は6員環の脂肪族環、芳香族環などが挙げられ、炭素原子以外の元素を含む複素環であってもよく、また、形成された環同士が更に組み合わさって2核環、例えば、縮合環を形成していてもよい。これらの環構造は置換基を更に有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基及びスルホ基が挙げられる。形成された環構造が複素環である場合のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。

【0019】

チオキサントン化合物としては、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3-(2-メトキシエトキシカルボニル)チオキサントン、4-ブトキシカルボニルチオキサントン、3-ブトキシカルボニル-7-メチルチオキサントン、1-シアノ-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-クロロチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-エトキシチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-アミノチオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3,4-ジ[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]チオキサントン、1-エトキシカルボニル-3-(1-メチル-1-ホルホルノエチル)チオキサントン、2-メチル-6-ジメトキシメチルチオキサントン、2-メチル-6-(1,1-ジメトキシベンジル)チオキサントン、2-ホルホルノメチルチオキサントン、2-メチル-6-ホルホルノメチルチオキサントン、n-アリルチオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、n-オクチルチオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、N-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)チオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、1-フェノキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メトキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-2-メチルチオキサントン、チオキサントン-2-ポリエチレングリコールエステル、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イルオキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリドが例示できる。

これらの中でも、表面硬化性、密着性、画質及び耐ブロッキング性の観点から、ジエチルチオキサントン又はイソプロピルチオキサントンが好ましく、ジエチルチオキサントン又は2-イソプロピルチオキサントンがより好ましく、ジエチルチオキサントンが更に好ましく、2,4-ジエチルチオキサントンが特に好ましい。

【0020】

成分Cは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明のインク組成物における成分Cの含有量は、インク組成物の全重量に対し、0.01～5重量%であり、0.1～5重量%であることが好ましく、1.0～4.0重量%であることがより好ましく、2.0～3.0重量%であることが更に好ましい。上記範囲であると、表面硬化性、密着性、画質及び耐ブロッキング性に優れる。

【0021】

10

20

30

40

50

(成分D) 重合禁止剤

本発明のインク組成物は、(成分D) 重合禁止剤を含有し、成分Dの含有量が、インク組成物の全重量に対し、0.01~5重量%である。

成分Dとしては、公知の重合禁止剤を用いることができ、フェノール類、キノン類、ニトロ化合物、ニトロソ化合物、アミン類、及び、スルフィド類などが例示できる。

具体的には、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルヒドロキノン、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-m-クレゾール、ピロガロール、-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール等のフェノール類、ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン、p-トルキノン、p-キシロキノンなどのキノン類；ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、2-メチル-2-ニトロプロパン、-フェニル-tert-ブチルニトロソ、5,5-ジメチル-1-ピロリン-1-オキシド、トリス(N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミン)アルミニウムなどのニトロ化合物又はニトロソ化合物；クロラニルアミン、ジフェニルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、フェノール- -ナフチルアミン、ピリジン、フェノチアジンなどのアミン類；ジチオベンゾイルスルフィド、ジベンジルテトラスルフィドなどのスルフィド類等のラジカル重合禁止剤が挙げられる。また、前述したヒンダートアミン系化合物も例示できる。

【0022】

成分Dは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明のインク組成物における成分Dの含有量は、インク組成物の全重量に対し、0.01~5重量%であり、0.01~1重量%であることが好ましく、0.01~0.5重量%であることがより好ましく、0.05~0.1重量%であることが更に好ましい。上記範囲であると、表面硬化性、密着性、画質及び耐ブロッキング性に優れる。

【0023】

(成分E) 重合性化合物

本発明のインク組成物は、(成分E) 重合性化合物を含有する。

重合性化合物としては、エチレン性不飽和化合物であることが好ましい。また、重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物であることが好ましい。

エチレン性不飽和化合物は、分子中に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どのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。

重合性化合物は、1種のみ用いてもよく、また、目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。

【0024】

成分Eとしては、硬化性及び密着性の観点から、(成分E1) N-ビニルラクタム類を少なくとも含むことが好ましい。

また、密着性の観点から、本発明のインク組成物における(成分E1) N-ビニルラクタム類の含有量は、インク組成物の全重量に対し、10重量%以上であることが好ましく、15~40重量%含有することがより好ましく、20~30重量%含有することが更に好ましい。

また、成分Eとしては、硬化性の観点から、(成分E2) 芳香族炭化水素基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物を少なくとも含むことが好ましい。

また、成分Eとしては、硬化性及び密着性の観点から、後述する(成分E3) 式(e-3)で表される化合物を少なくとも含むことが好ましい。

【0025】

(成分E1) N-ビニルラクタム類

本発明のインク組成物は、成分Bとして、硬化性の観点から、(成分E1) N-ビニルラクタム類を少なくとも含むことが好ましい。

(成分E1) N-ビニルラクタム類としては、式(e-1)で表される化合物を含有す

10

20

30

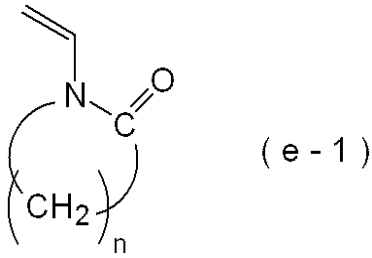
40

50

ることが好ましい。

【0026】

【化4】



10

【0027】

式(e-1)中、nは2～6の整数を表し、インク組成物が硬化した後の柔軟性、被記録媒体との密着性、及び、原材料の入手性の観点から、nは3～6の整数であることが好ましく、nが3又は5であることがより好ましく、nが5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。N-ビニルカプロラクタムは安全性に優れ、汎用的で比較的安価に入手でき、特に良好なインク硬化性、及び、硬化膜の被記録媒体への密着性が得られるので好ましい。

また、式(e-1)で表される化合物以外にN-ビニルラクタム類として、ラクタム環上にアルキル基、アリール基等の置換基を有した化合物を使用してもよく、飽和又は不飽和環構造を連結した化合物を使用してもよい。

20

式(e-1)で表される化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0028】

(成分E2)芳香族炭化水素基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物

本発明のインク組成物は、(成分E2)芳香族炭化水素基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物を含有することが好ましい。

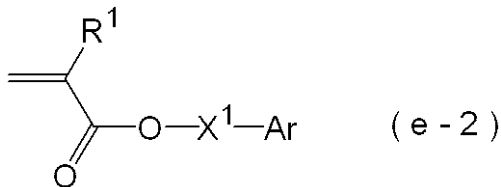
成分E2としては、分子量が500以下のものが好ましく、分子量が300以下のものがより好ましい。

成分E2として、特開2009-96985号公報の段落0048～0063に記載された、芳香族単官能ラジカル重合性モノマーが挙げられる。本発明においては、芳香族炭化水素基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物としては、式(e-2)で表される化合物が好ましい。

30

【0029】

【化5】



(式(e-2)中、R¹は水素原子、又は、メチル基を表し、X¹は二価の連結基を表し、Arは一価の芳香族炭化水素基を表す。)

40

【0030】

式(e-2)中、R¹として好ましくは、水素原子である。

X¹は二価の連結基を表し、エーテル結合(-O-)、エステル結合(-C(O)O-)若しくは-OC(O)-)、アミド結合(-C(O)NR'-若しくは-NR'C(O)-)、カルボニル基(-C(O)-)、イミノ基(-NR'-)、置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルキレン基、又は、これらを2以上組み合わせた二価の基であることが好ましい。なお、R'は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状アルキル基、又は、炭素数6～20のアリール基を表す。置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子が挙げられる。

50

R^1 及び X^1 を含む部分($H_2C=C(R^1)-C(O)O-X^1-$)は、芳香族炭化水素構造上の任意の位置で結合することができる。また、着色剤との親和性を向上させるという観点から、 X^1 の芳香族炭化水素基と結合する端部は、酸素原子であることが好ましく、エーテル性酸素原子であることがより好ましい。式(e-2)における X^1 は、 $*-(LO)_q-$ であることが好ましい。ここで、 $*$ は、式(e-2)のカルボン酸エステル結合との結合位置を示し、 q は0~10の整数であり、 L は炭素数2~4のアルキレン基を表す。 q は0~4の整数であることが好ましく、0~2の整数であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましい。 $(LO)_q$ は、エチレンオキシド鎖又はプロピレンオキシド鎖であることが好ましい。

【0031】

Ar は、一価の芳香族炭化水素基を表す。

一価の芳香族炭化水素基としては、1~4つの環を有する一価の単環又は多環芳香族炭化水素基が挙げられ、具体的には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、1H-インデン、9H-フルオレン、1H-フェナレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、ナフタセン、テトラフェニレン、ビフェニレン、*as*-インダセン、*s*-インダセン、アセナフチレン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、クリセン、プレイアンデン等から1つの水素原子を除いた基が挙げられる。

中でも、本発明においては、フェニル基、ナフチル基であることが好ましく、単環芳香族炭化水素基、すなわちフェニル基であることがより好ましい。

【0032】

一価の芳香族炭化水素基は、芳香環上に置換基を有していてもよい。

上記置換基としては、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素数1~10のアシル基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアミノ基、チオール基、シロキサン基、又は、更に置換基を有していてもよい総炭素数30以下の炭化水素基若しくは複素環基であることが好ましい。

前記置換基は、更に置換基を有していてもよく、例えば、ヒドロキシ基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

一価の芳香族炭化水素基が複数の置換基を有する場合、前記置換基は同一でも異なってもよい。

また、一価の芳香族炭化水素基は、芳香環上に置換基を有していないことが好ましい。

【0033】

式(e-2)で表される化合物としては、フェニル基を有する化合物が好ましく、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートがより好ましく、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレートが更に好ましく、2-フェノキシエチルアクリレートが特に好ましい。

【0034】

インクジェット吐出性、柔軟性及び密着性の観点から、成分E2の含有量は、インク組成物の全重量に対して、1~60重量%が好ましく、10~50重量%がより好ましく、20~45重量%が更に好ましく、30~40重量%が特に好ましい。

【0035】

(成分E3)式(E-3)で表される化合物

本発明のインク組成物は、(成分E3)式(e-3)で表される化合物を含有することが好ましい。

(成分E3)式(e-3)で表される化合物を含有することにより、被記録媒体(特にポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、アクリル樹脂)と画像との密着性に優れる。

【0036】

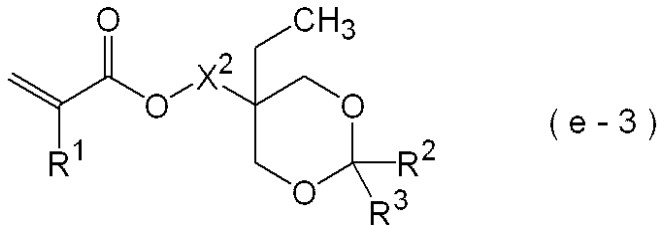
10

20

30

40

【化6】



(式(e-3)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は、エチル基を表し、 X^2 は単結合、又は、二価の連結基を表す。)

【0037】

R^1 としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

R^2 及び R^3 としてはそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、又は、エチル基が好ましく、 R^2 及び R^3 が共に水素原子であることがより好ましい。

X^2 における二価の連結基としては、本発明の効果を大きく損なうものでない限り特に制限はないが、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、二価の炭化水素基、ポリ(アルキレンオキシ)基、又は、ポリ(アルキレンオキシ)アルキル基であることがより好ましい。また、前記二価の連結基の炭素数は、1~60であることが好ましく、1~20であることがより好ましい。

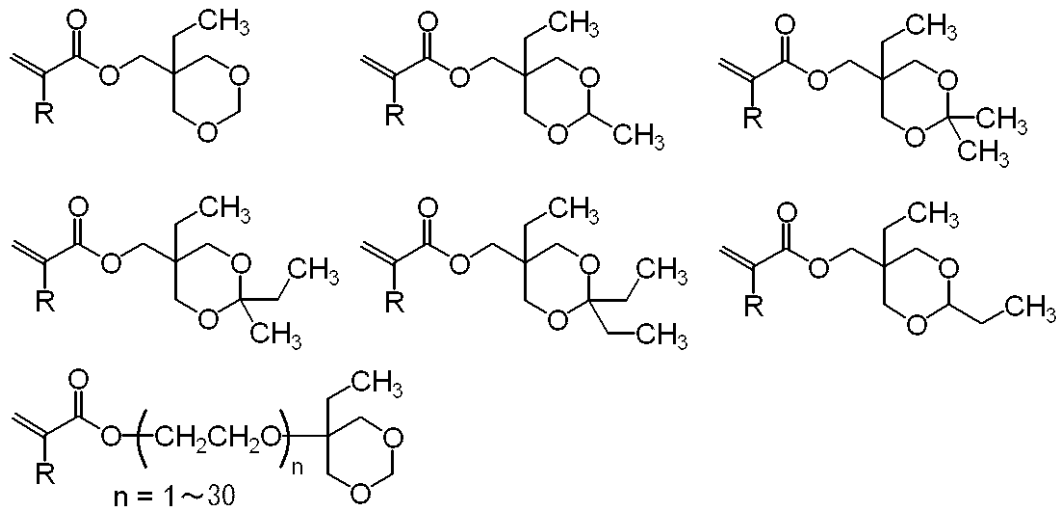
X^2 としては、単結合、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、炭素数1~20の二価の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1~8の二価の炭化水素基であることが更に好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。

【0038】

以下に成分E3の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されたものではない。なお、下記の具体例中、Rは水素原子、又は、メチル基を表す。

【0039】

【化7】



【0040】

これらの中でも、サイクリックトリメチロールプロパンフォーマル(メタ)アクリレートが好ましく、サイクリックトリメチロールプロパンフォーマルアクリレートが特に好ましい。

成分E3は、市販品であってもよく、市販品の具体例としては、SR531(SARTOMER社製)が挙げられる。

【0041】

被記録媒体と画像との密着性、インク組成物の表面硬化性の観点から、成分E3の含有量は、インク組成物の全重量に対して、0.5~50重量%が好ましく、1~30重量%

10

20

30

40

50

がより好ましく、3～20重量%が更に好ましく、5～15重量%が特に好ましい。

【0042】

<その他の単官能(メタ)アクリレート化合物>

本発明のインク組成物は、成分E1～成分E3以外のその他の単官能(メタ)アクリレート化合物や多官能(メタ)アクリレート化合物を含有してもよい。

成分E1～成分E3以外の単官能(メタ)アクリレートとしては、イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソアミルスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ラクトン変性可とう性(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、シクロペンタニルアクリレート、シクロペンタニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等が挙げられる。

【0043】

本発明のインク組成物において、被記録媒体と画像との密着性、柔軟性、インク組成物の表面硬化性の観点から、成分E1～成分E3を含む単官能重合性化合物の含有量は、インク組成物の全重量に対して、40重量%以上であることが好ましく、40～90重量%であることがより好ましく、50～90重量%であることが更に好ましく、60～85重量%であることが特に好ましい。

【0044】

<多官能(メタ)アクリレート化合物>

本発明のインク組成物は、硬化性の観点から、重合性化合物として、多官能(メタ)アクリレート化合物を更に含むことが好ましい。

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

、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが好ましく挙げられる。

【0045】

<オリゴマー>

本発明のインク組成物は、多官能(メタ)アクリレート化合物として、オリゴマーを更に含有することが好ましい。

この「オリゴマー」とは、一般に有限個(一般的には5~100個)のモノマーに基づく構成単位を有する重合体である。オリゴマーの重量平均分子量は400~10,000が好ましく、500~5,000がより好ましい。

オリゴマーとしては、官能基として(メタ)アクリロイル基を有するものが好ましい。

オリゴマーに含まれる官能基数は、柔軟性と硬化性のバランスの観点から、1分子あたり1~15が好ましく、2~6がより好ましく、2~4が更に好ましく、2が特に好ましい。

【0046】

本発明におけるオリゴマーとしては、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、オレフィン系オリゴマー(エチレンオリゴマー、プロピレンオリゴマーブテンオリゴマー等)、ビニル系オリゴマー(スチレンオリゴマー、ビニルアルコールオリゴマー、ビニルピロリドンオリゴマー、(メタ)アクリレートオリゴマー等)、ジエン系オリゴマー(ブタジエンオリゴマー、クロロブレンゴム、ペンタジエンオリゴマー等)、開環重合系オリゴマー(ジ-、トリ-、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチルイミン等)、重付加系オリゴマー(オリゴエステル(メタ)アクリレート、ポリアミドオリゴマー、ポリイソシアネートオリゴマー)、付加縮合オリゴマー(フェノール樹脂、アミノ樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂等)、アミン変性ポリエステルオリゴマー等を挙げることができる。この中で、オリゴエステル(メタ)アクリレートが好ましく、その中では、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーが更に好ましく、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーが、硬化性、密着性に優れたインク組成物が得られることから特に好ましい。

また、本発明のインク組成物は、オリゴマーとして、アミン変性オリゴマーやアミン変性ポリエステルオリゴマー、アミン変性アクリレートオリゴマー等のアミンオリゴマーを含有することが好ましい。アミンオリゴマーとしては、分子量300~1,500であることが好ましい。

オリゴマーは、1種単独で用いる以外に、2種以上を併用してもよい。

【0047】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、脂肪族系ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、芳香族系ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。詳しくは、オリゴマーハンドブック(古川淳二監修、化学工業日報社)を参照することができる。

【0048】

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、新中村化学工業(株)製のU-2PPA、U-4HA、U-6HA、U-6LPA、U-15HA、U-324A、UA-122P、UA5201、UA-512等;サートマー社製のCN964A85、CN964、CN959、CN962、CN963J85、CN965、CN982B88、CN981、CN983、CN996、CN9002、CN9007、CN9009、CN9010、CN9011、CN9178、CN9788、CN9893、ダイセル・サイテック社製のEB204、EB230、EB244、EB245、EB270、EB284、EB285、EB810、EB4830、EB4835、EB4858、EB1290、EB210、EB215、EB4827、EB4830、EB4849、EB6700、EB204、EB8402、EB8804、EB8800-20R等が挙げられる。

アミン変性ポリエステルオリゴマーとして、ダイセル・サイテック社製のEB524、EB80、EB81、サートマー社製のCN550、CN501、CN551、Rahn A.G.社製のGENOMER5275が挙げられる。

【0049】

オリゴマーの含有量は、硬化性と密着性との両立という観点から、インク組成物の全重量に対し、0.1～10重量%が好ましく、0.5～8重量%がより好ましく、1～6重量%が更に好ましい。

【0050】

多官能(メタ)アクリレート化合物の含有量は、硬化性の観点から、インク組成物の全重量に対し、1～30重量%が好ましく、2～25重量%がより好ましく、3～20重量%が更に好ましく、6～10重量%が特に好ましい。

10

【0051】

<ビニルエーテル化合物>

また、重合性化合物として、ビニルエーテル化合物を用いることも好ましく、モノビニルエーテル化合物及びジ又はトリビニルエーテル化合物に大別できる。

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

20

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度の観点から、ジビニルエーテル化合物、トリビニルエーテル化合物が好ましく、特に、ジビニルエーテル化合物が好ましい。ビニルエーテル化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

30

【0052】

成分Eの含有量は、インク組成物の全重量に対し、40～95重量%であることが好ましく、50～90重量%であることがより好ましく、60～85重量%であることが更に好ましい。

【0053】

(成分F)着色剤

本発明のインク組成物は、形成された画像部の視認性を向上させるため、着色剤を含有することが好ましい。

40

着色剤としては、特に制限はないが、耐候性に優れ、色再現性に富んだ顔料及び油溶性染料が好ましく、溶解性染料等の公知の着色剤から任意に選択して使用できるが、中でも、顔料を使用することが好ましい。

また、着色剤は、活性放射線による硬化反応の感度を低下させないという観点から、重合禁止剤として機能しない化合物を選択することが好ましい。

【0054】

本発明に用いることができる顔料としては、特に限定されるわけではないが、例えば、カラーインデックスに記載される下記の番号の有機又は無機顔料が使用できる。

赤又はマゼンタ顔料としては、Pigment Red 3, 5, 19, 22, 31, 38, 42, 43, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 48:5, 49:1, 5

50

3 : 1 , 5 7 : 1 , 5 7 : 2 , 5 8 : 4 , 6 3 : 1 , 8 1 , 8 1 : 1 , 8 1 : 2 , 8 1 : 3 , 8 1 : 4 , 8 8 , 1 0 4 , 1 0 8 , 1 1 2 , 1 2 2 , 1 2 3 , 1 4 4 , 1 4 6 , 1 4 9 , 1 6 6 , 1 6 8 , 1 6 9 , 1 7 0 , 1 7 7 , 1 7 8 , 1 7 9 , 1 8 4 , 1 8 5 , 2 0 8 , 2 1 6 , 2 2 6 , 2 5 7、Pigment Violet 3 , 1 9 , 2 3 , 2 9 , 3 0 , 3 7 , 5 0 , 8 8、Pigment Orange 1 3 , 1 6 , 2 0 , 3 6、青又はシアン顔料としては、Pigment Blue 1 , 1 5 , 1 5 : 1 , 1 5 : 2 , 1 5 : 3 , 1 5 : 4 , 1 5 : 6 , 1 6 , 1 7 - 1 , 2 2 , 2 7 , 2 8 , 2 9 , 3 6 , 6 0、緑顔料としては、Pigment Green 7 , 2 6 , 3 6 , 5 0、黄顔料としては、Pigment Yellow 1 , 3 , 1 2 , 1 3 , 1 4 , 1 7 , 3 4 , 3 5 , 3 7 , 5 5 , 7 4 , 8 1 , 8 3 , 9 3 , 9 4 , 9 5 , 9 7 , 1 0 8 , 1 0 9 , 1 1 0 , 1 2 0 , 1 3 7 , 1 3 8 , 1 3 9 , 1 5 3 , 1 5 4 , 1 5 5 , 1 5 7 , 1 6 6 , 1 6 7 , 1 6 8 , 1 8 0 , 1 8 5 , 1 9 3、黒顔料としては、Pigment Black 7 , 2 8 , 2 6、白色顔料としては、Pigment White 6 , 1 8 , 2 1などが目的に応じて使用できる。

10

【0055】

本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもできる。分散染料は一般に水溶性の染料も包含するが、本発明においては水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で用いることが好ましい。

分散染料の好ましい具体例としては、C . I . ディスパーズイエロー 5 , 4 2 , 5 4 , 6 4 , 7 9 , 8 2 , 8 3 , 9 3 , 9 9 , 1 0 0 , 1 1 9 , 1 2 2 , 1 2 4 , 1 2 6 , 1 6 0 , 1 8 4 : 1 , 1 8 6 , 1 9 8 , 1 9 9 , 2 0 1 , 2 0 4 , 2 2 4 及び 2 3 7 ; C . I . ディスパーズオレンジ 1 3 , 2 9 , 3 1 : 1 , 3 3 , 4 9 , 5 4 , 5 5 , 6 6 , 7 3 , 1 1 8 , 1 1 9 及び 1 6 3 ; C . I . ディスパーズレッド 5 4 , 6 0 , 7 2 , 7 3 , 8 6 , 8 8 , 9 1 , 9 2 , 9 3 , 1 1 1 , 1 2 6 , 1 2 7 , 1 3 4 , 1 3 5 , 1 4 3 , 1 4 5 , 1 5 2 , 1 5 3 , 1 5 4 , 1 5 9 , 1 6 4 , 1 6 7 : 1 , 1 7 7 , 1 8 1 , 2 0 4 , 2 0 6 , 2 0 7 , 2 2 1 , 2 3 9 , 2 4 0 , 2 5 8 , 2 7 7 , 2 7 8 , 2 8 3 , 3 1 1 , 3 2 3 , 3 4 3 , 3 4 8 , 3 5 6 及び 3 6 2 ; C . I . ディスパーズバイオレット 3 3 ; C . I . ディスパーズブルー 5 6 , 6 0 , 7 3 , 8 7 , 1 1 3 , 1 2 8 , 1 4 3 , 1 4 8 , 1 5 4 , 1 5 8 , 1 6 5 , 1 6 5 : 1 , 1 6 5 : 2 , 1 7 6 , 1 8 3 , 1 8 5 , 1 9 7 , 1 9 8 , 2 0 1 , 2 1 4 , 2 2 4 , 2 2 5 , 2 5 7 , 2 6 6 , 2 6 7 , 2 8 7 , 3 5 4 , 3 5 8 , 3 6 5 及び 3 6 8 ; 並びに C . I . ディスパーズグリーン 6 : 1 及び 9 ; 等が挙げられる。

20

30

【0056】

着色剤は、インク組成物に添加された後、適度に当該インク組成物内で分散することが好ましい。着色剤の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、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、ペイントシェーカー等の各分散装置を用いることができる。

【0057】

着色剤は、インク組成物の調製に際して、各成分と共に直接添加してもよい。また、分散性向上のため、あらかじめ溶剤又は本発明に使用する重合性化合物のような分散媒体に添加し、均一分散あるいは溶解させた後、配合することもできる。

40

本発明において、溶剤が硬化画像に残留する場合の耐溶剤性の劣化、及び、残留する溶剤のVOC (Volatile Organic Compound : 揮発性有機化合物) の問題を避けるためにも、着色剤は、重合性化合物のような分散媒体に予め添加して、配合することが好ましい。なお、分散適性の観点のみを考慮した場合、着色剤の添加に使用する重合性化合物は、最も粘度の低いモノマーを選択することが好ましい。着色剤はインク組成物の使用目的に応じて、1種又は2種以上を適宜選択して用いればよい。

【0058】

なお、インク組成物中において固体のまま存在する顔料などの着色剤を使用する際には、着色剤粒子の平均粒径は、好ましくは0.005 ~ 0.5 μm、より好ましくは0.0

50

1 ~ 0.45 μm、更に好ましくは0.015 ~ 0.4 μmとなるよう、着色剤、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インク組成物の保存安定性、透明性及び硬化感度を維持することができるので好ましい。

本発明のインク組成物における(成分F)着色剤の含有量は、色、及び使用目的により適宜選択されるが、インク組成物全体の重量に対し、0.01 ~ 30重量%であることが好ましい。

【0059】

(成分G)分散剤

本発明のインク組成物は、分散剤を含有することが好ましい。特に顔料を使用する場合において、顔料をインク組成物中に安定に分散させるため、分散剤を含有することが好ましい。分散剤としては、高分子分散剤が好ましい。なお、本発明における「高分子分散剤」とは、重量平均分子量が1,000以上の分散剤を意味する。

【0060】

高分子分散剤としては、DISPERBYK-101、DISPERBYK-102、DISPERBYK-103、DISPERBYK-106、DISPERBYK-111、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-182(BYKケミー社製)；EFKA4010、EFKA4046、EFKA4080、EFKA5010、EFKA5207、EFKA5244、EFKA6745、EFKA6750、EFKA7414、EFKA745、EFKA7462、EFKA7500、EFKA7570、EFKA7575、EFKA7580(エフカアディティブ社製)；ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100(サンノブコ(株)製)；ソルスパース(SOLSPERSE)3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、22000、24000、26000、28000、32000、36000、39000、41000、71000などの各種ソルスパース分散剤(Noveon社製)；アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123((株)ADEKA製)、イオネットS-20(三洋化成工業(株)製)；ディスパロンKS-860、873SN、874(高分子分散剤)、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエステル型)(楠本化成(株)製)が挙げられる。

本発明のインク組成物における分散剤の含有量は、使用目的により適宜選択されるが、インク組成物全体の重量に対し、0.05 ~ 15重量%であることが好ましい。

【0061】

(成分H)界面活性剤

本発明に用いることができるインク組成物には、長時間安定した吐出性を付与するため、界面活性剤を添加してもよい。

ただし、光沢性、筋ムラを抑制する観点から、本発明のインク組成物は、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を含有しないか、又は、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤の総含有量が、インク組成物の全重量に対し、0重量%を超え0.03重量%以下であることが好ましく、含有しないか、又は、0重量%を超え0.005重量%以下がより好ましく、含有しないことが更に好ましい。

なお、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤以外の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・

10

20

30

40

50

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、第四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。

【0062】

(成分I) その他の重合開始剤

本発明のインク組成物は、成分A～成分C以外の他の重合開始剤を含有していてもよいが、成分A～成分C以外の他の重合開始剤を含有しないことが好ましい。

なお、本発明における重合開始剤は、活性放射線等の外部エネルギーを吸収して重合開始種を生成する化合物だけでなく、特定の活性エネルギー線を吸収して重合開始剤の分解を促進させる化合物(いわゆる、増感剤)も含まれる。

その他の重合開始剤としては、例えば、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピ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、及び、炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。

前記他の重合開始剤としては、成分A～成分C以外の公知の重合開始剤、好ましくはラジカル重合開始剤を用いることができ、例えば、特開2009-185186号公報の段落0090～0116に記載されているものが挙げられる。

また、その他の重合開始剤として、チオクロマノン化合物を使用してもよく、特開2010-126644号公報の段落0064～0068に記載されている化合物が例示できる。

【0063】

本発明のインク組成物は、成分A～成分C以外の他の重合開始剤として、公知の増感剤を用いることもできる。

増感剤としては、例えば、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン等)、キサンテン類(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、ローズベンガル等)、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等)、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等)、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等)、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、アクリフラビン等)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン等)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム等)、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)等が挙げられる。

また、増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0064】

<その他の成分>

本発明のインク組成物には、必要に応じて、前記各成分以外に、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩類、溶剤、高分子化合物、塩基性化合物、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類等のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、公知のものを用いることができ、例えば、特開2009-221416号公報に記載されているものが挙げられる。

【0065】

<インク組成物の物性>

本発明のインク組成物は、吐出性を考慮し、25における粘度が40 mPa・s以下であることが好ましく、5～40 mPa・sであることがより好ましく、7～30 mPa・sであることが更に好ましい。また、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(25)での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を回避

10

20

30

40

50

し、未硬化モノマーの低減が可能となるので好ましい。更に、インク液滴着弾時のインクの滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善されるので好ましい。

【0066】

本発明のインク組成物の25における表面張力は、20～40mN/mであることが好ましく、23～39mN/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被記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では40mN/m以下が好ましい。

【0067】

(インクジェット記録方法)

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインク組成物をインクジェットインクとして使用するインクジェット記録方法であれば特に制限はないが、(a)被記録媒体上に、本発明のインク組成物を吐出する工程、及び、(b)吐出されたインク組成物に紫外線発光ダイオードを用い活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化する工程、を含むことが好ましい。

【0068】

<(a)工程：画像形成工程>

まず、(a)被記録媒体上に、本発明のインク組成物を吐出する工程について説明する。

本発明に使用される被記録媒体としては、特に限定されず、公知の被記録媒体を使用することができる。例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、ポリ塩化ビニル、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。本発明における被記録媒体としては、非吸収性被記録媒体が好ましく、中でも、プラスチックフィルム又は紙がより好ましい。

【0069】

画像形成工程に用いられるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。即ち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、本発明のインクジェット記録方法の(a)工程における支持体へのインク組成物の吐出を実施することができる。

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

インク供給系は、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク組成物供給タンク、フィルター、 piezo 型のインクジェットヘッドからなる。piezo 型のインクジェットヘッドは、好ましくは1～100pL、より好ましくは3～42pL、更に好ましくは8～30pLのマルチサイズドットを、好ましくは300×300～4,000×4,000dpi、より好ましくは400×400～1,600×1,600dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

【0070】

本発明のインクジェット記録方法において使用されるインクジェットヘッドは、非撥液処理ノズルプレートを有するインクジェットヘッドであることが好ましい。ノズルプレートとしては、公知のものを用いることができるが、例えば、米国特許第7,011,396号明細書、米国特許出願公開第2009/029000号明細書等に記載されたインクジェットヘッドを好ましく用いることができる。このようなノズルプレートは、例えば、FUJIFILM Dimatix社製のpiezo駆動方式によるオンデマンド・インクジェットヘッドに搭載されている。その具体例として、S-class、Q-class

10

20

30

40

50

Sapphireが挙げられる。

【0071】

前記ノズルプレートは、少なくとも被記録媒体に対向する側の面の一部が非撥液処理（親インク処理）されたものであることが好ましい。非撥液処理方法としては、公知の方法を用いることができ、限定されないが、例えば（１）シリコン製のノズルプレートの表面を熱酸化して酸化ケイ素膜を形成する方法、（２）シリコンやシリコン以外の酸化膜を酸化的に形成する方法、若しくは、スパッタリングにより形成する方法、（３）金属膜を形成する方法、が挙げられる。これらの方法の詳細については、米国特許出願公開第2010/0141709号明細書を参照することができる。

【0072】

該インクジェットヘッドは400ng・kHz以上の生産性を有することが好ましい。生産性は、インク組成物1ドットあたりの重量×ノズル数×周波数により算出され、1秒あたりに吐出されるインク組成物の重量を意味する。

本発明のインク組成物は、硬化感度が高く、短時間で硬化させることができるため、400ng・kHz以上の生産性を有する画像形成装置を用いたとしても、画質を低下させることなく画像を形成することが可能である。生産性は、200～800ng・kHzがより好ましく、300～600ng・kHzが更に好ましい。

【0073】

本発明において、吐出されるインク組成物を一定温度にすることが好ましいことから、インク組成物供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる画像形成装置が好ましく使用される。温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク組成物の流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク組成物供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断又は断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、あるいは、熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うと共に、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

【0074】

本発明のインク組成物のような放射線硬化型インク組成物は、概して通常インクジェット記録用インク組成物として使用される水性インク組成物より粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インク組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。したがって、吐出時のインク組成物の温度はできるだけ一定に保つことが好ましい。よって、インク組成物の温度の制御幅は、設定温度の±5であることが好ましく、設定温度の±2であることがより好ましく、設定温度の±1であることが更に好ましい。

【0075】

<（b）工程：硬化工程>

次に、（b）吐出されたインク組成物に紫外線発光ダイオードを用い活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化する工程について説明する。

被記録媒体上に吐出された本発明のインク組成物は、紫外線の照射により硬化することが好ましい。これは、本発明のインク組成物に含まれる重合開始剤が紫外線の照射により分解して、ラジカルなどの重合開始種を発生し、その開始種の機能により重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、インク組成物中に重合開始剤と共に増感剤が存在すると、系中の増感剤が紫外線を吸収して励起状態となり、重合開始剤と接触することによって重合開始剤の分解を促進させ、より高感度の硬化反応を達成させることができる。

【0076】

本発明のインク組成物の硬化には、紫外線を照射するための線源として、紫外線発光ダイオード（UV-LED）を使用することが好ましく、発光ピーク波長が300～420

10

20

30

40

50

nmの範囲である紫外線を発生する発光ダイオードを使用することがより好ましい。

UV-LEDとして、例えば、日亜化学工業(株)が、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。

本発明のインク組成物の硬化に使用される紫外線の発光ピーク波長は、硬化性の観点から、増感剤の吸収特性にもよるが、300~420nmであることが好ましく、350~420nmがより好ましく、380~420nmが更に好ましい。

【0077】

本発明のインク組成物は十分な感度を有するため、低出力の活性放射線であっても十分に硬化する。具体的には、被記録媒体表面における最高照度は、画質及び生産性の観点から、10~2,000mW/cm²であることが好ましく、650~1,800mW/cm²がより好ましく、700~1,600mW/cm²が更に好ましい。

10

【0078】

本発明のインク組成物は、このような紫外線に、好ましくは0.01~2秒、より好ましくは0.1~1.5秒、更に好ましくは0.3~1秒照射されることが適当である。

活性放射線の照射条件及び基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されているものが例示できる。具体的には、インク組成物の吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われることが好ましい。

このように、稼働部に設けられる活性放射線源として小型かつ軽量のUV-LEDを用いることにより、インクジェット記録装置の小型化及び省エネルギー化を図ることができ、高い生産性で画像を形成することができる。また、UV-LEDは、露光条件の可変性に優れているため、インク組成物に応じて好適な露光条件を設定することができ、高い生産性で画像を形成することができる。

20

【0079】

活性放射線の照射は、インク組成物の着弾後、一定時間(好ましくは0.01~0.5秒、より好ましくは0.01~0.3秒、更に好ましくは0.01~0.15秒)をおいて行われることになる。このようにインク組成物の着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインク組成物が硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができる。

30

更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。国際公開第99/54415号パンフレットでは、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されており、このような硬化方法もまた、本発明のインクジェット記録方法に適用することができる。

【0080】

硬化工程において、前記発光ダイオードにより付与するエネルギー、すなわち紫外線の照射により被記録媒体上のインク組成物に付与するエネルギー(積算光量)は、100~1,000mJ/cm²が好ましく、150~800mJ/cm²がより好ましく、200~700mJ/cm²が更に好ましい。上記範囲であると、生産性と硬化性を両立できる。

40

【0081】

本発明のインクジェット記録方法においては、光沢性に優れた画像が得られることから、印刷物における画像の少なくとも一部を、前記(a)画像形成工程及び前記(b)硬化工程を2回以上繰り返して形成することも好ましい。

前記印刷物における画像の少なくとも一部を、前記(a)画像形成工程及び前記(b)硬化工程を2回以上繰り返して形成する態様の例としては、1色につき前記(a)及び(b)工程を1回ずつ行ってカラー画像を形成する態様や、単色の画像について前記(a)

50

及び (b) 工程を 2 回以上繰り返して単色の画像を形成する態様、カラー画像における 1 色について前記 (a) 及び (b) 工程を 2 回以上繰り返して単色の画像を形成し、更にカラー画像の他の色についても同様に前記 (a) 及び (b) 工程を 2 回以上繰り返すことにより、カラー画像を形成する態様が挙げられる。

【0082】

上述したようなインクジェット記録方法を採用することにより、表面の濡れ性が異なる様々な支持体に対しても、着弾したインク組成物のドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。なお、カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインク組成物から順に重ねることにより、下部のインク組成物まで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、密着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

10

【0083】

本発明のインクジェット記録方法には、本発明のインク組成物を 1 つ以上含むインクセットを好適に使用することができる。吐出する各着色インク組成物の順番は、特に限定されるわけではないが、明度の低い着色インク組成物から被記録媒体に付与することが好ましい。本発明のインク組成物をホワイトインク組成物として使用し、更にイエロー、シアン、マゼンタ、及び、ブラックのインク組成物を使用する場合には、ホワイト イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。更に、本発明はこれに限定されず、ライトシアン、及び、ライトマゼンタの淡色インク組成物と、
ホワイト、イエロー、シアン、マゼンタ、及び、ブラックの濃色インク組成物の計 7 色が少なくとも含まれるインクセットとしても使用することができ、その場合には、ホワイト
ライトシアン ライトマゼンタ イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。このようにして、本発明のインク組成物は、紫外線の照射により高感度で硬化することで、支持体表面に画像を形成することができる。

20

【0084】

本発明のインク組成物を複数色そろえ、インクセットとして用いる場合、本発明のインク組成物を少なくとも 1 つ含み、本発明のインク組成物以外のインク組成物と組み合わせた 2 種以上のインク組成物を有するインクセットであれば、特に制限はないが、本発明のインク組成物と、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、ライトマゼンタ、及び、ライトシアンよりなる群から選択される少なくとも 1 つの色のインク組成物とを含むことが好ましい。

30

また、本発明のインクセットは、本発明のインクジェット記録方法に好適に用いることができる。本発明のインク組成物を使用してフルカラー画像を得るためには、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラック、及び、ホワイトよりなる 5 色の濃色インク組成物を組み合わせたインクセットであることが好ましく、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラック、及び、ホワイトよりなる 5 色の濃色インク組成物と、ライトシアン、及び、ライトマゼンタよりなる 2 色のインク組成物とを組み合わせたインクセットであることがより好ましい。

なお、本発明における「濃色インク組成物」とは、着色剤の含有量がインク組成物全体の 1 重量%を超えているインク組成物を意味する。前記着色剤としては、特に制限はなく公知の着色剤を用いることができ、顔料や分散染料が例示できる。

40

本発明のインクセットが、少なくとも 1 つの濃色インク組成物、及び、少なくとも 1 つの淡色インク組成物を含んでおり、濃色インク組成物と淡色インク組成物とが同系色の着色剤を用いている場合、濃色インク組成物と淡色インク組成物との着色剤濃度の比が、濃色インク組成物：淡色インク組成物 = 15 : 1 ~ 4 : 1 であることが好ましく、12 : 1 ~ 4 : 1 であることがより好ましく、10 : 1 ~ 4 . 5 : 1 であることが更に好ましい。上記範囲であると、粒状感の少ない、鮮やかなフルカラー画像が得られる。

【実施例】

【0085】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこ

50

これらの実施例によって限定されるものではない。

なお、以下の記載における「部」とは、特に断りのない限り「重量部」を示すものとする。

【0086】

本発明で使用した素材は下記に示す通りである。

- ・ IRGALITE BLUE GLVO (シアン顔料、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
 - ・ CINQUASIA MAGENTA RT-355-D (マゼンタ顔料、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
 - ・ NOVOPERM YELLOW H2G (イエロー顔料、クラリアント社製) 10
 - ・ SPECIAL BLACK 250 (ブラック顔料、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
 - ・ SOLSPERSE 32000 (Novelon社製分散剤)
 - ・ NVC : N - ビニルカプロラクタム (V-CAP、ISP社製)
 - ・ EOEOEA : 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート (SR256、Sartomer社製)
 - ・ IBOA : イソボロニルアクリレート (SR506、Sartomer社製)
 - ・ PEA : フェノキシエチルアクリレート (SR339、Sartomer社製)
 - ・ EOTMPTA : エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (Sartomer社製、SR-454) 20
 - ・ TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート (SR351、Sartomer社製)
 - ・ CTFA : サイクリックトリメチロールプロパンフォーマルアクリレート (SR531、Sartomer社製)
 - ・ SR9003 (プロピレングリコール変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、Sartomer社製)
 - ・ CN964 A85 : 2官能脂肪族ウレタンアクリレート (15重量%トリプロピレングリコールジアクリレート含有、Sartomer社製)
 - ・ Irg819 : ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド (IRGACURE 819、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 30
 - ・ TPO : 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (LUCIRIN TPO、BASF社製)
 - ・ Irg907 : 2 - [4 - (メチルチオ)ベンゾイル] - 2 - (4 - モルホリニル)プロパン (IRGACURE 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
 - ・ Irg379 : 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン (IRGACURE 379、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
 - ・ Irg369 : 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - 1 - ブタノン (IRGACURE 369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 40
 - ・ DETX : 2, 4 - ジエチルチオキサントン (KAYACURE DETX、日本化薬(株)製)
 - ・ ITX : イソプロピルチオキサントン (SPEEDCURE ITX、LAMBSON社製)
 - ・ UV-12 : Tris(N-Nitroso-N-Phenylhydroxylamine)Aluminium Salt、Kroma Chem社製)
 - ・ MEHQ : ヒドロキノンメチルエーテル (和光純薬工業(株)製)
- 【0087】
(イエローミルベースY1の調製)
NOVOPERM YELLOW H2Gを300重量部と、SR9003を600重 50

量部と、SOLSPERSE32000を100重量部とを攪拌混合し、イエローミルベースY1を得た。なお、イエローミルベースY1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10時間分散を行った。

【0088】

（マゼンタミルベースM1の調製）

CINQUASIA MAGENTA RT-355 Dを300重量部と、SR9003を600重量部と、SOLSPERSE32000を100重量部とを攪拌混合し、マゼンタミルベースM1を得た。なお、マゼンタミルベースM1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10時間分散を行った。

10

【0089】

（シアンミルベースC1の調製）

IRGALITE BLUE GLVOを300重量部と、SR9003を600重量部と、SOLSPERSE32000を100重量部とを攪拌混合し、シアンミルベースC1を得た。なお、シアンミルベースC1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4時間分散を行った。

【0090】

（ブラックミルベースK1の調製）

SPECIAL BLACK 250を400重量部と、SR9003を500重量部と、SOLSPERSE32000を100重量部とを攪拌混合し、ブラックミルベースK1を得た。なお、ブラックミルベースK1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7時間分散を行った。

20

【0091】

（実施例1～18及び比較例1～9）

<インク組成物の作製方法>

表1～表3に記載の素材を混合、攪拌することで、実施例1～18及び比較例1～9の各インク組成物をそれぞれ得た。

30

得られた各インク組成物を用い、下記に記載のインクジェット記録方法、及び、各種評価をそれぞれ行った。評価結果を後述の表1～表3に示す。

【0092】

<インクジェット記録方法>

得られたインク組成物をPVC製のシート上に打滴し、紫外発光ダイオード（UV-LED）の光線下を通過させることにより照射を行って、インクを硬化させ、印刷物を得た。本実施例では、インクの吐出は、ピエゾ型インクジェットヘッドQ-class Sapphire QS-256/10（FUJIFILM DIMATIX社製、ノズル数256個、液滴量10pL、50kHz、親インク処理：酸化ケイ素）を有するインクジェット記録装置を用い、硬化のための発光ダイオード（UV-LED）は、日亜化学工業（株）製NC4U134を用いた。前記LEDは1チップから波長385nmの紫外光を出力するものであって、表面での照度を0.8W/cm²に固定し、搬送速度を変化させる露光量10mJ/cm²を露光した。本実施例では着弾後、約0.5秒後に露光される。

40

【0093】

〔インク組成物の評価〕

<表面硬化性評価>

上記インクジェット記録方法により評価を実施した。ただし、マルチパスの印刷条件であると、基材上にはマルチパス数に応じた種々の露光量のドットが混在し評価ができないため、本評価条件では、単方向印刷でヘッドから基材へ打滴を行い、着弾後、約0.5秒

50

後に1回のみ露光し、基材をプリンターから抜き取ったサンプルの硬化状態を下記評価基準に従って、官能評価を実施した。

綿棒を使って、ドット表面を軽くなでることで表面硬化性を、以下の基準で評価した。

：表面は完全に硬化しており、綿棒の色つきがない。

：表面はほぼ硬化している、綿棒の色つきがほとんどない。

：表面の硬化状態はやや不十分であり、綿棒の色つきがはっきり見える。

×：表面がべたついており、綿棒へ対象のインクが移る。

【0094】

<ポリ塩化ビニル(PVC)基材密着性評価(内部硬化性評価)>

上記インクジェット記録方法により評価を実施した。得られたインク組成物をPVC製のシート上に打滴し、紫外発光ダイオード(UV-LED)の光線下を通過させることにより照射を行って、インクを硬化させ、印刷物を得た。単方向印刷モードを用い打滴は8パスで100%打滴率のベタ画像を印刷し、ヘッド両端に取り付けられている2つのLED露光機が31回通過することで、積算露光量が310mJ/cm²となる条件で描画サンプルを作成した。基材密着性の評価は、この描画サンプルを用いISO2409(クロスカット法)により下記の基準で評価した。

：カットの縁及び格子の目はほとんど影響を受けず、目視では分からない程度であった。

：カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれがないか極わずかな小さなはがれであり、クロスカット部分で影響を受けるのは、10%を上回ることがない。

：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は、目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、10%を超えるが、35%を上回ることではない。

×：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は、数か所の目が部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、35%を超える。

【0095】

<画質評価(粒状性及び色変化評価)>

下記に示す方法で粒状性と色の変化を総合的に判断し、官能評価により画質評価を実施した。

粒状性の評価方法はプリンターで0%~100%の範囲でグラデーションがかかった画像を印刷し、ハーフトーンの領域でのザラツキを目視により判断した。色変化の評価に関しては、同一画像を20分の時間をあけて2枚描画し、目視により色変化がないかどうか確認を行った。

：色変化及び粒状性がともに見られない。

：色変化及び/又は粒状性がややみられるが、実用上問題とならないレベルであった。

：色変化及び/又は粒状性がみられ、実用上問題やや問題となるレベルであった。

×：色変化及び粒状性が明らかにわかり、実用上明らかに問題となるレベルであった。

【0096】

<耐ブロッキング性評価>

ポリ塩化ビニル基材密着評価と同様の条件で印刷を行い、描画面に透明PET基材を重ね、0.02kg/cm²となるように上部から荷重をかけ24時間放置して評価を行った。

：印刷面及びPET基材にインクが転写した跡がない。

：印刷面にはインクが転写した跡はなく、PET基材にはわずかにインクがつく程度で実用上問題がないレベルであった。

：印刷面にインクが転写した跡があり、また、PET基材にもインクがついており実用上問題となるレベルであった。

10

20

30

40

50

×：インク面及びPET基材いずれにも明らかにインクが転写した跡があり、実用上問題となるレベルであった。

【0097】

<インク組成物の保存安定性評価>

インクの粘度及び粒径測定を行いインクの安定性評価を行った。インク作成直後の液物性（粘度・顔料粒径）に対し、60 4週間後の液物性との変化率によりインク組成物の保存安定性とした。

インク変化率は下式に従って計算を行った。なお、粘度、顔料粒径はそれぞれ計算することで、粘度変化率・粒径変化率とした。

インク変化率（粘度・顔料粒径）= {（60 4週間後の物性（粘度・顔料粒径）） - （インク作製直後の液物性（粘度・顔料粒径））} / インク作製直後の液物性（粘度・顔料粒径）

：インクの粘度変化及び顔料粒径変化ともに5%以内であった。

：インクの粘度変化及び顔料粒径変化ともに10%以内であった。

：インク粘度変化及び/又は顔料粒径変化が10%以上15%以内であった。

×：インク粘度変化及び/又は顔料粒径変化が15%以上で実用上問題となるレベルであった。

【0098】

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合性 化合物	NVC	22.74	22.74	22.74	20.09	26.09	16.09	24.46	24.59	24.59
	EOEOEA	—	—	—	6.00	—	—	—	—	—
	IBOA	—	35.45	5.00	—	—	7.40	—	—	—
	PEA	36.45	—	30.45	35.01	36.01	36.01	34.00	36.37	37.37
	EOTMPTA	7.21	7.21	7.21	5.00	5.00	5.00	7.49	7.49	7.49
	TMPTA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CTFA	12.60	12.60	12.60	7.50	7.50	7.30	8.90	8.90	8.90
オリゴマー	CN964A85	4.00	4.00	4.00	—	—	—	4.00	4.00	4.00
重合 開始剤	Irg.819(成分A1)	3.60	3.00	0.00	2.70	3.60	3.60	4.80	4.00	3.60
	TPO(成分A2)	—	1.00	3.60	—	—	2.00	1.50	0.60	—
	Irg.907(成分B1)	2.40	3.00	2.40	3.30	2.40	3.20	0.80	2.40	2.40
	Irg.379(成分B2)	—	—	—	—	—	—	2.40	—	—
	Irg.369(成分B3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	DETX(成分C)	3.00	3.00	—	2.00	2.00	2.00	0.00	2.00	2.00
	ITX(成分C)	—	—	3.00	1.00	—	—	2.00	—	—
ミルベース		Y1	Y1	Y1	M1	M1	M1	C1	C1	C1
		7.00	7.00	7.00	16.40	16.40	16.40	8.65	8.65	8.65
添加剤	SOLSPERSE32000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合 禁止剤	MEHQ	—	—	—	—	—	1.00	—	—	—
	ST-1	—	—	1.00	—	—	—	—	—	—
	UV-12	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—	1.00	1.00	1.00
合計量(重量部)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
重量比率((A)/(B))		1.50	1.33	1.50	0.82	1.50	1.75	1.97	1.92	1.50
評価結果	表面硬化性	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎
	PVC基材密着性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	画質	◎	○	○	◎	◎	○	○	○	◎
	耐ブロッキング性	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎
	インク保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 9 9 】

10

20

30

【表 2】

		実施例								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
重合性 化合物	NVC	14.00	24.01	24.01	28.52	25.00	28.52	26.32	26.32	26.00
	EOEOEA	20.00	—	—	—	—	17.50	—	—	—
	IBOA	—	—	4.00	—	1.52	—	—	—	—
	PEA	22.64	37.03	30.00	37.25	37.25	20.00	36.10	37.10	37.02
	EOTMPTA	7.42	7.42	6.45	—	—	—	—	—	—
	TMPTA	—	—	—	7.50	7.50	7.50	6.95	6.95	6.95
	CTFA	8.60	8.60	11.10	12.85	12.85	12.60	12.85	12.85	12.85
オリゴマー	CN964A85	4.00	4.00	4.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
重合 開始剤	Irg.819(成分A1)	0.30	3.60	3.60	3.60	3.60	0.00	4.00	3.60	3.00
	TPO(成分A2)	4.00	—	—	—	—	4.00	—	—	—
	Irg.907(成分B1)	4.30	2.40	2.40	2.40	1.40	2.00	3.00	2.40	3.40
	Irg.379(成分B2)	—	—	—	—	1.00	—	—	—	—
	Irg.369(成分B3)	0.80	—	—	—	—	—	—	—	—
	DETX(成分C)	2.00	3.00	1.00	2.00	3.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	ITX(成分C)	1.00	—	2.00	—	—	—	—	—	—
ミルベース		K1	K1	K1	C1	C1	C1	M1	M1	M1
		8.94	8.94	8.94	1.13	1.13	1.13	3.25	3.25	3.25
添加剤	SOLSPERSE32000	—	—	—	0.75	0.75	0.75	1.53	1.53	1.53
重合 禁止剤	MEHQ	1.00	—	1.00	—	—	—	—	—	—
	ST-1	1.00	—	0.50	—	1.00	—	—	—	—
	UV-12	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
合計量(重量部)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
重量比率((A)/(B))		0.84	1.50	1.50	1.50	1.50	2.00	1.33	1.50	0.88
評価結果	表面硬化性	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	PVC基材密着性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	画質	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎
	耐ブロッキング性	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	インク保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 0 0 】

10

20

30

【表 3】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
重合性 化合物	NVC	22.74	22.74	22.74	22.74	22.74	22.74	22.74	22.74	22.74
	EOEOEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	IBOA	—	38.95	—	—	—	—	—	—	—
	PEA	35.95	—	30.45	34.65	39.45	32.45	36.45	37.45	27.45
	EOTMPTA	7.21	7.21	7.21	7.21	7.21	7.21	7.21	7.21	7.21
	TMPTA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CTFA	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60
オリゴマー	CN964A85	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
重合 開始剤	Irg.819(成分A1)	6.50	2.50	2.00	1.60	3.60	6.00	2.40	3.60	3.60
	TPO(成分A2)	—	—	1.00	—	—	—	—	—	—
	Irg.907(成分B1)	0.00	1.00	4.00	1.20	2.40	4.00	3.60	2.40	2.40
	Irg.379(成分B2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Irg.369(成分B3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	DETX(成分C)	3.00	3.00	8.00	8.00	0.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	ITX(成分C)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ミルベース		Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1	Y1
		7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
添加剤	SOLSPERSE32000	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合 禁止剤	MEHQ	—	—	—	—	—	—	—	—	5.00
	ST-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	UV-12	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—	5.00
合計量(重量部)		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
重量比率((A)/(B))		—	2.50	0.75	1.33	1.50	1.50	0.67	1.50	1.50
評価結果	表面硬化性	×	×	○	○	×	○	○	◎	×
	PVC基材密着性	×	×	×	×	×	○	×	◎	×
	画質	○	×	×	×	×	○	△	◎	×
	耐ブロッキング性	×	×	×	×	×	×	○	◎	×
	インク保存安定性	○	◎	○	○	○	○	○	×	◎

【 0 1 0 1 】

なお、表 1 ~ 表 3 における各化合物の使用量の単位は、重量部である。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-231082(JP,A)
特開2010-024277(JP,A)
特開2007-182535(JP,A)
特開2010-235914(JP,A)
特開2008-095070(JP,A)
特開2006-169418(JP,A)
特開2002-241647(JP,A)
特開2009-084424(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00