

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5228034号
(P5228034)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(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 15 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2010-292301 (P2010-292301)	(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2012-140492 (P2012-140492A)		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	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】 インクジェット記録用インクセット、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】

少なくとも1対の同じ色相を有する濃色インク組成物及び淡色インク組成物を含有し、
濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれも(成分A)顔料、(成分B)ラジカル重合性化合物、及び、(成分C)チオキサントン系重合開始剤を含有し、

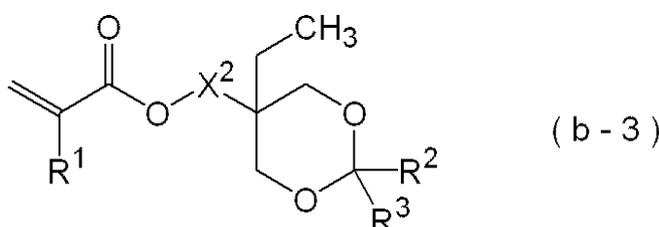
濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもラジカル重合性化合物として、下記式(b-3)で表される化合物を含有し、

濃色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が4:1~1:1であり、かつ、

淡色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が1:1~1:8であることを特徴とする

インクジェット記録用インクセット。

【化1】



(式(b-3)中、R¹、R²及びR³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。)

【請求項2】

濃色インク組成物及び淡色インク組成物はいずれも、前記式(b-3)で表される化合物をインク組成物全体の2~30重量%含有する、請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】

濃色インク組成物の色は、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群から選択され、同じ色相を有する淡色インク組成物を有する色は、シアン及び/又はマゼンタである、請求項1又は2に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】

淡色インク組成物中の顔料の含有量が1重量%以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】

濃色インク組成物及び淡色インク組成物はいずれも重合開始剤として、

(成分C-1)チオキサントン系重合開始剤、

(成分C-2) -アミノアルキルフェノン化合物、及び、

(成分C-3)アシルフォスフィン化合物

を含有し、

インク組成物中の成分C-1、成分C-2及び成分C-3の含有量(c1)、(c2)及び(c3)が、

(c1) (c2) + (c3)を満たす、

請求項1~4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】

濃色インク組成物中の -アミノアルキルフェノン化合物の含有量が1~4重量%であり、淡色インク組成物中の -アミノアルキルフェノン化合物の含有量が0.5~4重量%である、請求項5に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】

濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもラジカル重合性化合物としてN-ビニルカプロラクタム類をインク組成物全体の10重量%以上含有する、請求項1~6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】

濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもラジカル重合性化合物としてN-ビニルカプロラクタム類をインク組成物全体の15~35重量%含有する、請求項1~7のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】

濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもラジカル重合性化合物として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、請求項1~8のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】

濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもラジカル重合性化合物として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インク組成物全体の15~40重量%含有する、請求項1~9のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項11】

濃色インク組成物中のチオキサントン系重合開始剤の含有量が0.5~4重量%であり、かつ、淡色インク組成物中のチオキサントン系重合開始剤の含有量が0.3~2.5重量%である、請求項1~10のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項12】

少なくとも2対の同じ色相を有する濃色インク組成物及び淡色インク組成物を含有し、

10

20

30

40

50

いずれの対も濃色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が4：1～1：1であり、かつ、淡色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が1：1～1：8である、請求項1～11のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項13】

被記録媒体上に、請求項1～12のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インクセットを構成する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、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする

インクジェット記録方法。

10

【請求項14】

前記紫外線発光ダイオードが380～420nm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、請求項13に記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】

請求項13又は14に記載のインクジェット記録方法によって記録された印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法及び印刷物に関する。

20

【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、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。

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よく使用でき、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。

30

【0003】

インク組成物の階調性、粒状性を改善する方法として、濃色インクと淡色インクを用いる手法が知られている。

特許文献1には、(A)顔料、(B)重合性モノマー、(C)重合開始剤、及び、(D)分散剤を含有するインク組成物であって、顔料の含有量がインク組成物全体の1重量%以下であり、インク組成物中における顔料Aと分散剤Dとの重量比(D/A)が0.5 < D/A < 1.5の関係を満たすことを特徴とするインク組成物が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-208190号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、硬化感度に優れ、得られた硬化膜が被記録媒体との密着性に優れ、かつ、色相に優れ、粒状性が低減された高画質の画像が得られるインクジェット記録用イン

50

クセットを提供することである。更に、本発明の他の目的は、前記インクジェット記録用インクセットを用いたインクジェット記録方法、及び、該インクジェット記録方法により得られた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】

【0006】

本発明の上記課題は、以下の<1>、<6>又は<8>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>～<5>及び<7>と共に以下に記載する。

<1>少なくとも1対の同じ色相を有する濃色インク組成物及び淡色インク組成物を含有し、濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれも(成分A)顔料、(成分B)ラジカル重合性化合物、及び、(成分C)チオキサントン系重合開始剤を含有し、濃色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が4:1～1:1であり、かつ、淡色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が1:1～1:8であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット、

10

<2>濃色インク組成物の色は、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群から選択され、同じ色相を有する淡色インクを有する色は、シアン及び/又はマゼンタである、<1>に記載のインクジェット記録用インクセット、

<3>淡色インク組成物中の顔料の含有量が1重量%以下である、<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用インクセット、

<4>濃色インク組成物及び淡色インク組成物はいずれも重合開始剤として、(成分C-1)チオキサントン系重合開始剤、(成分C-2)アミノアルキルフェノン化合物、及び、(成分C-3)アシルフォスフィン化合物を含有し、インク組成物中の成分C-1、成分C-2及び成分C-3の含有量(c1)、(c2)及び(c3)が、(c1)(c2)+(c3)を満たす、<1>～<3>のいずれかが1つに記載のインクジェット記録用インクセット、

20

<5>濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもラジカル重合性化合物としてN-ビニルカプロラクタム類をインク組成物全体の10重量%以上含有する、<1>～<4>のいずれかが1項に記載のインクジェット記録用インクセット、

<6>被記録媒体上に、<1>～<5>のいずれかが1つに記載のインクジェット記録用インクセットを構成する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、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とするインクジェット記録方法、

30

<7>前記紫外線発光ダイオードが380～420nm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、<6>に記載のインクジェット記録方法、

<8><6>又は<7>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】

【0007】

本発明によれば、硬化感度に優れ、得られた硬化膜が被記録媒体との密着性に優れ、かつ、色相に優れ、粒状性が低減された高画質の画像が得られるインクジェット記録用インクセットを提供することができた。更に、前記インクジェット記録用インクセットを用いたインクジェット記録方法、及び、該インクジェット記録方法により得られた印刷物を提供することができた。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。

また、本発明において、「インクジェット記録用インクセット」を単に「インクセット」、「濃色インク組成物」を単に「濃色インク」、「淡色インク組成物」を単に「淡色イ

50

ンク」、「ラジカル重合性化合物」を単に「重合性化合物」ともいう。

【0009】

なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

【0010】

I. インクジェット記録用インクセット

本発明のインクジェット記録用インクセットは、少なくとも1対の同じ色相を有する濃色インク組成物及び淡色インク組成物を含有し、濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれも（成分A）顔料、（成分B）ラジカル重合性化合物、及び、（成分C）チオキサントン系重合開始剤を含有し、濃色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が4：1～1：1であり、かつ、淡色インク組成物中の顔料とチオキサントン系重合開始剤の重量比が1：1～1：8であることを特徴とする。

【0011】

以下、本発明のインクジェット記録用インクセットを構成するインク組成物について詳述する。

本発明のインクジェット記録用インクセットを構成するインク組成物は、少なくとも1対の同じ色相を有する濃色インク及び淡色インクを含有する。ここで、「同じ色相」とは、多色のインクジェット記録をする際に使用されるインク組成物の色相が同じであることを意味する。すなわち、シアン（C）、マゼンタ（M）、及びイエロー（Y）よりなる減色法3原色インクの色相、オレンジ、グリーン、バイオレットなどの特色インクの色相、又は無彩色である黒色（B）インクの色相が同じであることを意味し、実質的に同色であればよい。また、濃色の黒色インクと実質的に無彩色の灰色インクとが1対であってもよい。白色（W）インクは、同じ色相を有する1対のインク組成物の対象とはならない。

濃色インクと淡色インクにより構成される1対のインク組成物の色相は、画像を形成する際に、粒状性が目立つCMYBから選ばれることが好ましく、この中でも粒状性が特に顕著となるC及び/又はMであることがより好ましい。

本発明のインクセットは、同じ色相を有し、顔料濃度の異なる濃色インク及び淡色インクの少なくとも2種を1対として含有する。濃度の異なる3種以上のインク組成物を含有してもよい。

また、1対の濃色インク及び淡色インクを構成しない色相のインクであっても、通常の濃度のインク組成物を含むインクジェット記録用インクセットが好ましく使用される。特にフルカラーの画像を形成するためには、CMYBの4色を含むインクセットであることが好ましい。

【0012】

本発明において、濃色インクの色は、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群から選択されることが好ましい。また、同じ色相を有する淡色インクを有する色は、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックよりなる群から選択されることが好ましく、これらの中でも、粒状性が特に顕著なシアン及び/又はマゼンタであることが好ましく、同じ色相を有する淡色インクを有する色は、シアン及びマゼンタであることが更に好ましい。

同じ色相を有する淡色インクを有する色がシアンである場合、インクセット全体としては、濃淡のシアン色のインク組成物を含有し、更に、その他にイエロー、マゼンタ、ブラック及びホワイトよりなる群から選択された濃色インクを含有する。この場合、インクセットは、濃淡のシアン色のインク組成物の他に、濃色インクとして、少なくともイエローインク、マゼンタインク、ブラックインクを含有することが好ましく、イエローインク、マゼンタインク、ブラックインク及びホワイトインクを含有することが更に好ましい。

本発明において、濃色インクとしてイエローインク、シアンインク、マゼンタインク、ブラックインク及びホワイトインクを含有し、淡色インクとしてマゼンタインク及びシア

10

20

30

40

50

ンインクを含有する、7色のインクセットとすることが特に好ましい。

【0013】

同じ色相を有する、前記濃色インク及び淡色インクは、いずれも(成分A)顔料、(成分B)ラジカル重合性化合物、及び、(成分C)チオキサントン系重合開始剤を含有する。

濃色インク中の(成分A)顔料と(成分C)チオキサントン系重合開始剤との重量比(顔料:チオキサントン系重合開始剤(重量比))は、4:1~1:1である。

前記重量比が4:1を超えると、十分な硬化性を得ることが困難である。また、重量比が1:1未満であると、得られる画像が黄変するなど、色相に劣る。

濃色インク中の(成分A)顔料と(成分C)チオキサントン系重合開始剤との重量比は、3.5:1~1:1であることが好ましく、3:1~1:1であることがより好ましい。

10

【0014】

また、淡色インクにおいては、淡色インク中の(成分A)顔料と(成分C)チオキサントン系重合開始剤との重量比(顔料:チオキサントン系重合開始剤(重量比))は、1:1~1:8である。

前記重量比が1:1を超えると、十分な硬化性を得ることが困難である。また、重量比が1:8未満であると、得られる画像が黄変するなど、色相に劣る。

淡色インク中の(成分A)顔料と(成分C)チオキサントン系重合開始剤との重量比は、1:1~1:7であることが好ましく、1:1~1:6であることがより好ましい。

20

【0015】

本発明において、インクセットが濃色インク及び淡色インクを2対以上有する場合、少なくとも1対の濃淡のインク組成物が上記の顔料とチオキサントン系重合開始剤の含有量の比を満足していればよいが、対となる濃淡のインク組成物の全てが、上記の規定を満足していることがより好ましい。

【0016】

本発明において、インク組成物は、放射線硬化性のインク組成物である。ここで、本発明において「放射線」とは、その照射によりインク組成物中において開始種を発生させるエネルギーを付与することができる活性放射線であれば、特に制限はなく、広く線、

線、X線、紫外線(UV)、可視光線、電子線などを包含するものであるが、なかでも、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、特に紫外線が好ましい。したがって、本発明において、インク組成物としては、放射線として、紫外線を照射することにより硬化可能なインク組成物が好ましい。

30

特に、本発明において、インク組成物は、発光ピーク波長が380~420nmの範囲内の紫外線を発生する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10~2,000mW/cm²となる紫外線に対して高感度に硬化するものであることが好ましい。

また、本発明において、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と、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC(Volatile Organic Compound)の問題が生じることを抑制するためである。

40

【0017】

以下、インク組成物が含有するそれぞれの成分について説明する。

(成分A)顔料

本発明において、インク組成物は(成分A)顔料を含有する。

顔料とは、一般に、種々溶媒(有機溶剤、水)に対して難溶の着色剤を意味し、通常のインク組成物においては、含有する着色剤の全固形分がインク組成物中に溶解している量が10重量%以下のものを意味する。

本発明に用いることができる顔料としては、特に制限はなく、公知の顔料を用いること

50

ができる。本発明に用いることができる顔料は、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は、硬化反応である重合反応において重合禁止剤として機能しない化合物を選択することが好ましい。

【0018】

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, 53:1, 57:1, 57:2, 58:4, 63:1, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 88, 104, 108, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 177, 178, 179, 184, 185, 208, 216, 226, 257、Pigment Violet 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88、Pigment Orange 13, 16, 20, 36、

青又はシアン顔料としては、Pigment Blue 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60、

緑顔料としては、Pigment Green 7, 26, 36, 50、

イエロー顔料としては、Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 34, 35, 37, 55, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 108, 109, 110, 120, 137, 138, 139, 150, 153, 154, 155, 157, 166, 167, 168, 180, 185, 193、

黒顔料としては、Pigment Black 7, 28, 26、

白色顔料としては、Pigment White 6, 18, 21
などが目的に応じて使用できる。

また、本発明に用いることができる顔料として具体的には、IRGALITTE 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-335 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)、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)、KRONOS 2300 (ホワイト顔料、KRONOS社製)、及び、タイペークCR60-2 (ホワイト顔料、石原産業(株)製)等が好ましく例示できる。

【0019】

本発明に使用することができる顔料は、分散剤と混合して重合性化合物(重合性モノマー)に分散する、又は、重合性化合物と分散剤とを混合した後に顔料を分散することが好ましい。顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、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。

【0020】

顔料は、インク組成物の調製に際して、各成分と共に直接添加により配合してもよいが、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(重合性モノマー)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。

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並びに残留する溶剤のVOC(Volatile Organic Compound:揮発性有機化合物)の問題を避けるためにも、顔料は、重合性化合物(重合性モノマー)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、顔料の添加に使用する重合性化合物(重合性モノマー)は、粘度の低い重合性化合物を選択することが好ましい。

【0021】

これらの顔料は、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

用いられればよい。

【0022】

なお、インク組成物中において固体のまま存在する顔料を使用する際には、顔料粒子の平均粒径は、好ましくは0.005~0.5 μ m、より好ましくは0.01~0.45 μ m、更に好ましくは0.015~0.4 μ mとなるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。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。

【0023】

本発明において、ホワイトを除く各色の濃色インク組成物中の顔料の含有量は、インク組成物全体の0.1~20重量%であることが好ましく、1~15重量%であることがより好ましく、1~10重量%であることが更に好ましい。

なお、ホワイトの濃色インクの場合は、10~50重量%であることが好ましく、10~40重量%であることがより好ましく、12~30重量%であることが更に好ましい。

淡色インク組成物中の顔料の含有量は、インク組成物全体の1.5重量%以下であることが好ましく、0.01~1重量%であることがより好ましく、0.1~1重量%であることが更に好ましい。

特に、淡色マゼンタインクでは、マゼンタ顔料の含有量は、インク組成物全体の0.5~1重量%が好ましく、0.6~1重量%であることが更に好ましい。淡色シアンインクでは、マゼンタ顔料の含有量は、インク組成物全体の0.1~1重量%が好ましく、0.2~1重量%であることが更に好ましい。

また、淡色インク組成物中の顔料の含有量は、同じ色相を有する濃色インク組成物中の顔料の含有量に対して、1~80重量%であることが好ましく、2~60重量%であることがより好ましく、3~50重量%であることが更に好ましく、5~30重量%であることが特に好ましい。

【0024】

(成分B)ラジカル重合性化合物

本発明において、濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、(成分B)ラジカル重合性化合物を含有する。

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、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。これらの中でも、モノマー及びオリゴマーの化学形態を有するものが好ましい。

ラジカル重合性化合物は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。

【0025】

中でも、本発明において、インク組成物は、(メタ)アクリレート化合物、ビニルエーテル化合物、及び、N-ビニル化合物よりなる群から選ばれたラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。また、ラジカル重合性化合物が、(メタ)アクリレート化合物、ビニルエーテル化合物、及び、N-ビニル化合物よりなる群から選ばれたラジカル重合性化合物であることがより好ましく、N-ビニル化合物及び(メタ)アクリレート化合物であることが更に好ましい。なお、「アクリレート」、「メタアクリレート」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、「アクリル」、「メタアクリル」の双方あるいはいずれかを指す場合「(メタ)アクリル」と、それぞれ記載することがある。

【0026】

成分Bとしては、硬化性及び密着性の観点から、(成分B-1)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B-1)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

10

20

30

40

50

い。

また、成分Bとしては、硬化性の観点から、(成分B - 2)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Bとしては、硬化性及び密着性の観点から、後述する(成分B - 3)式(b - 3)で表される化合物を少なくとも含むことが好ましい。

以下、それぞれについて説明する。

【0027】

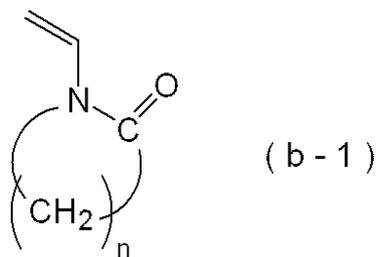
(成分B - 1) N - ビニルラクタム類

本発明のインク組成物は、成分Bとして、硬化性及び密着性の観点から、(成分B - 1) 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B - 1) N - ビニルラクタム類としては、式(b - 1)で表される化合物を含有することが好ましい。

【0028】

【化1】



【0029】

式(b - 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(b - 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、アリア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。

式(b - 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。

【0030】

本発明のインク組成物における(成分B - 1) 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、10 ~ 60重量%であることがより好ましく、15 ~ 35重量%であることが更に好ましい。含有量が10重量%以上であると、被記録媒体への密着性に優れ、また、含有量が60重量%以下であると、保存安定性に優れる。

【0031】

(成分B - 2) 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B - 2)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B - 2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B - 2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(b - 2)で表される化合物が好ましい。

【0032】

10

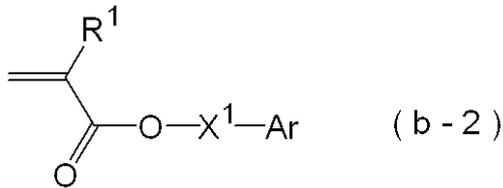
20

30

40

50

【化2】



(式(b-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。)

【0033】

式(b-2)中、R¹として好ましくは、水素原子である。

10

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。

R¹及びX¹を含む部分(H₂C=C(R¹)-C(O)O-X¹-)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、X¹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(b-2)におけるX¹は、*(LO)_q-であることが好ましい。ここで、*は、式(b-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。

20

【0034】

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、ピフェニレン、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。

30

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。

【0035】

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。

40

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。

【0036】

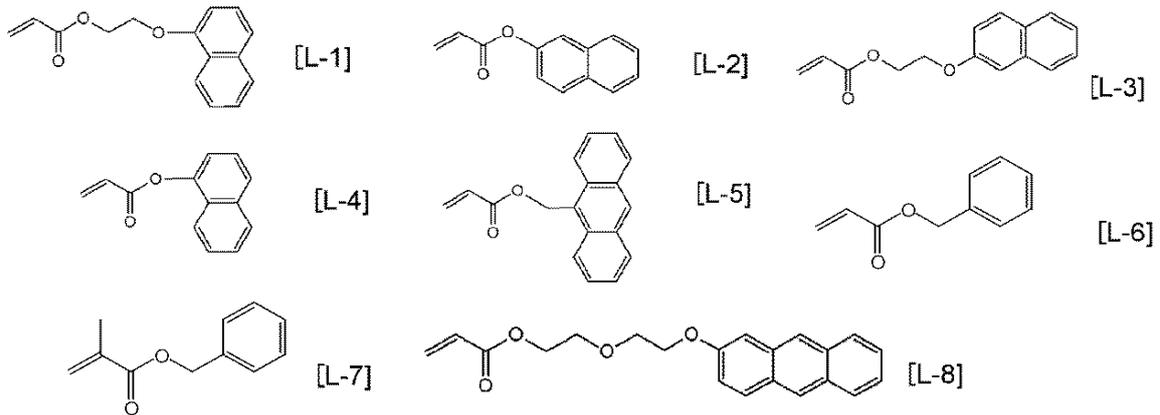
成分B-2の具体例としては、[L-1]~[L-65]が好ましく挙げられる。なお

50

、本明細書における化合物の一部において、炭化水素鎖を炭素（C）及び水素（H）の記号を省略した簡略構造式で記載する。

【0037】

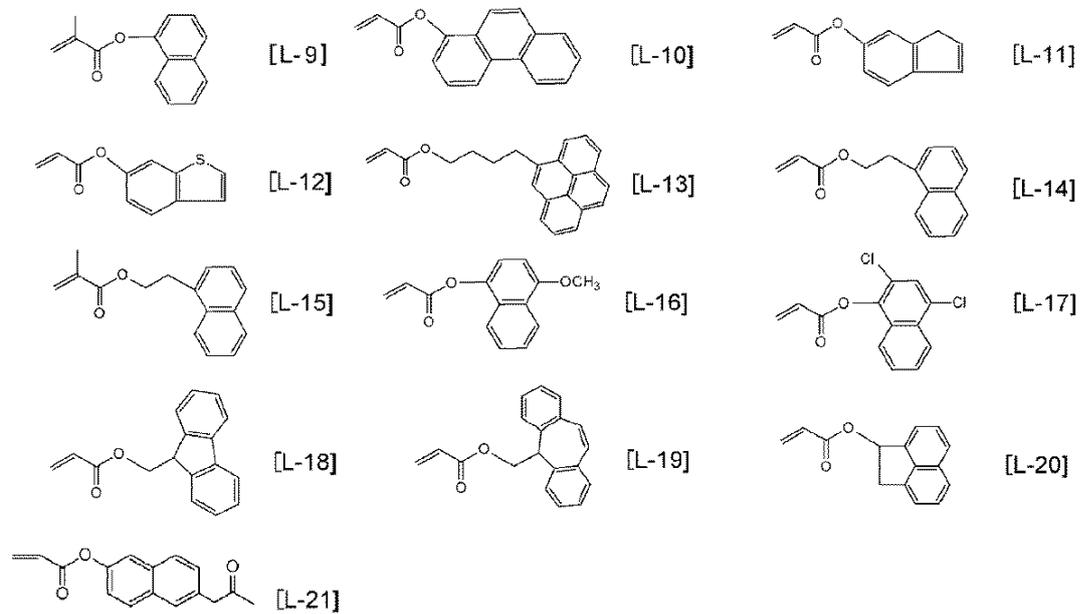
【化3】



10

【0038】

【化4】

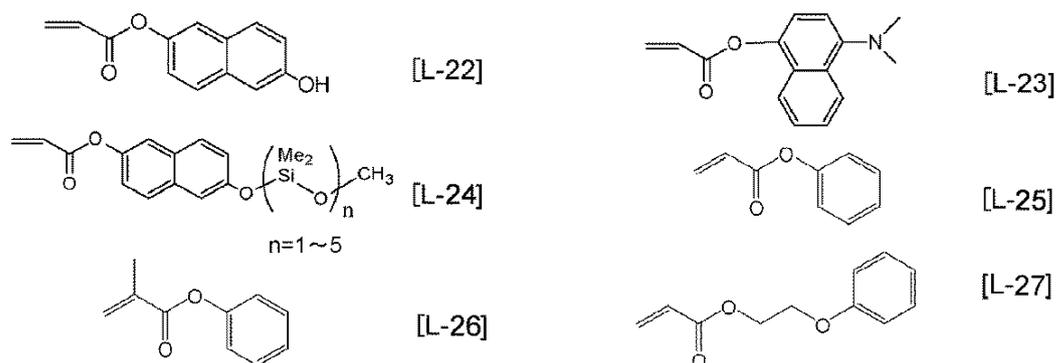


20

30

【0039】

【化5】

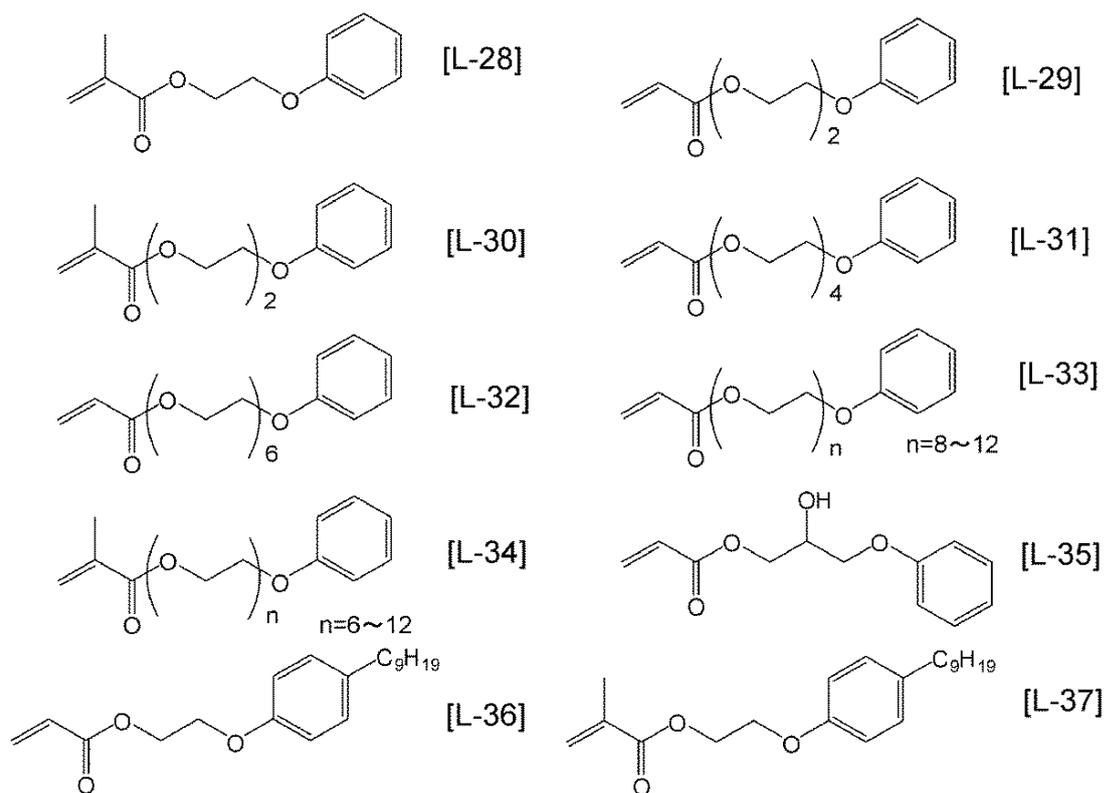


40

50

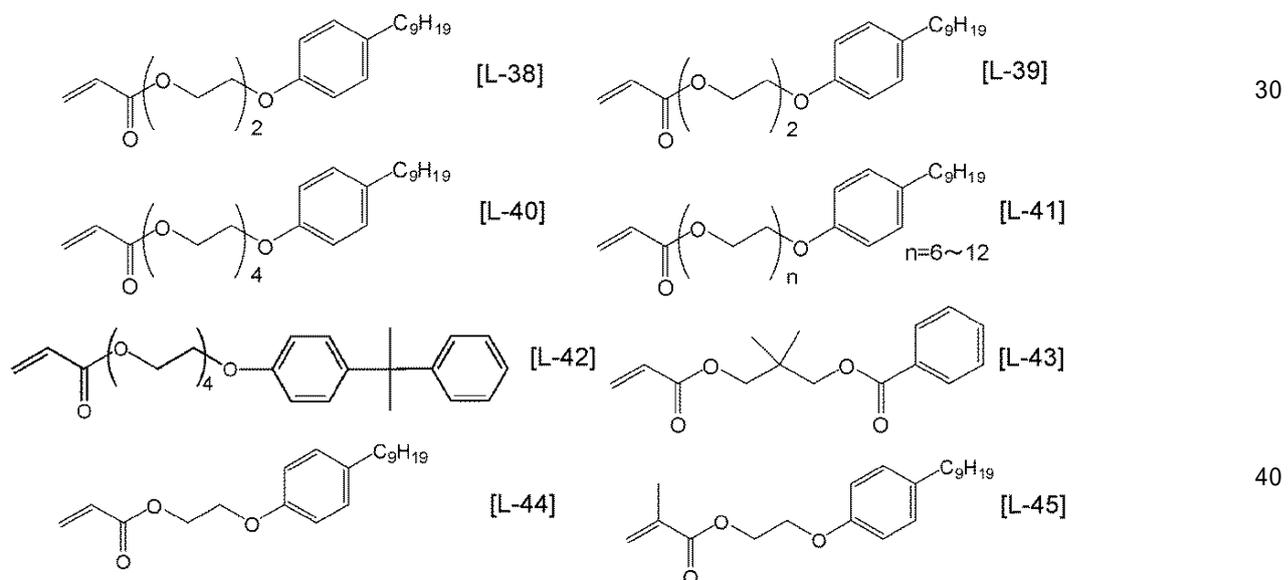
【 0 0 4 0 】

【 化 6 】



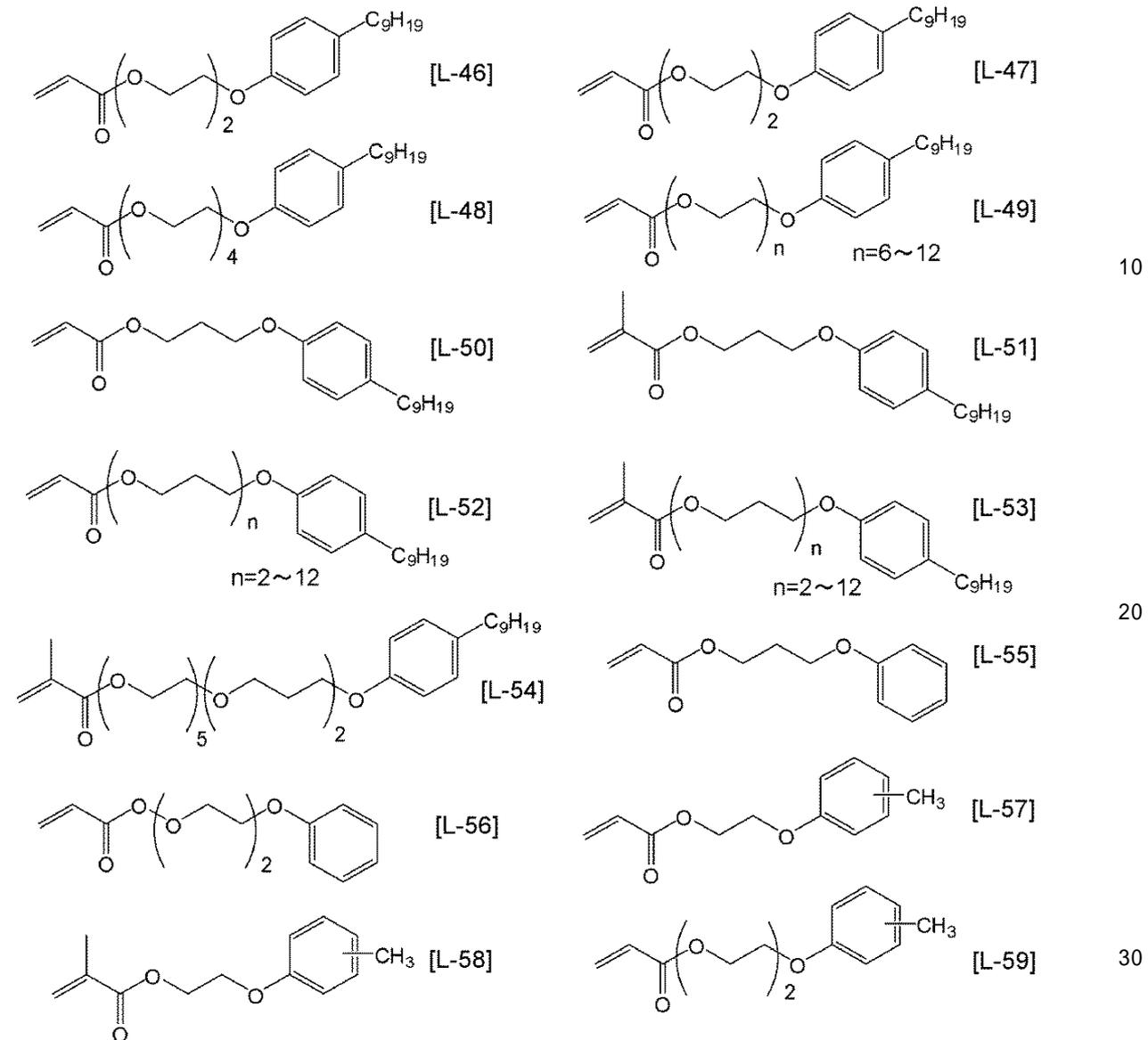
【 0 0 4 1 】

【 化 7 】



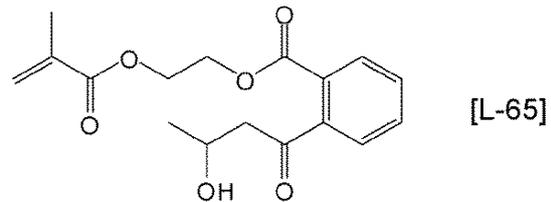
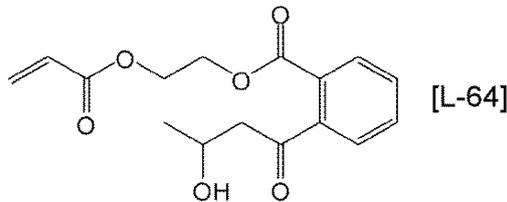
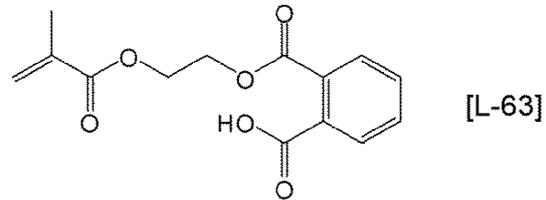
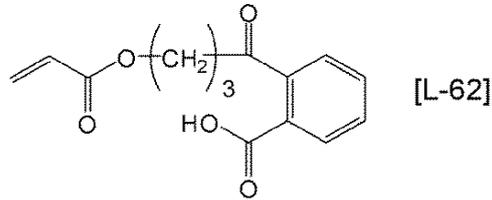
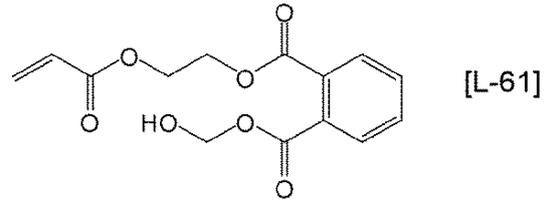
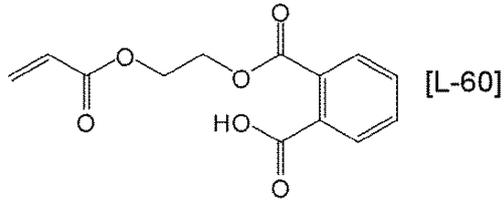
【 0 0 4 2 】

【化 8】



【 0 0 4 3 】

【化9】



10

20

【0044】

本発明においては、式(b-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。

【0045】

インクジェット吐出性、柔軟性の観点から、成分B-2の含有量は、インク組成物の全重量に対して、5~60重量%が好ましく、10~50重量%がより好ましく、15~40重量%が更に好ましい。

【0046】

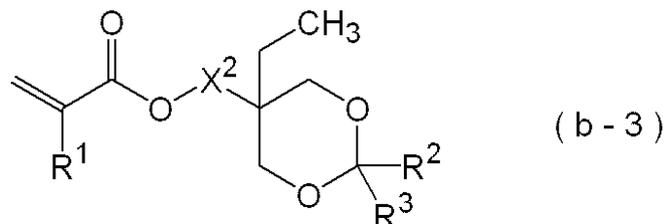
(成分B-3)式(b-3)で表される化合物

本発明において、インク組成物は、(成分B-3)式(b-3)で表される化合物を含有することが好ましい。

(成分B-3)式(b-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。

【0047】

【化10】



40

(式(b-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。)

【0048】

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。

50

X²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。

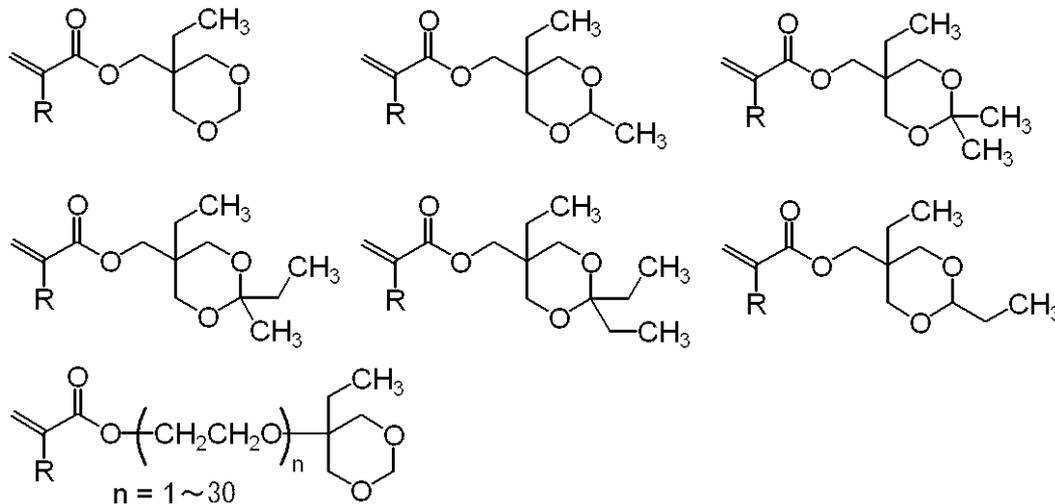
X²としては、単結合、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、炭素数1~20の二価の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1~8の二価の炭化水素基であることが更に好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。

【0049】

以下に成分B-3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。

【0050】

【化11】



【0051】

これらの中でも、サイクリ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B-3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。

【0052】

被記録媒体と画像との密着性、インク組成物の硬化性の観点から、成分B-3の含有量は、インク組成物の全重量に対して、0.5~40重量%が好ましく、1~35重量%がより好ましく、2~30重量%が更に好ましい。

【0053】

<その他の単官能(メタ)アクリレート化合物>

本発明において、インク組成物は、成分B-1~成分B-3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B-1~成分B-3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、ステアシル(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、イソステアシル(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

10

20

30

40

50

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、シクロペンテニルアクリレート、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等が挙げられる。

【0054】

本発明において、インク組成物の単官能重合性化合物(成分B-1~B-3を含む)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、45~90重量%であることがより好ましく、50~80重量%であることが更に好ましい。

10

【0055】

<多官能(メタ)アクリレート化合物>

本発明において、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)、プロボキシ化(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、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。

20

30

また、多官能(メタ)アクリレート化合物としては、2官能(メタ)アクリレート化合物と3官能(メタ)アクリレート化合物とを併用することが好ましく、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートとトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートとを併用することが特に好ましい。

40

【0056】

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。

50

【0057】

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。

10

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。

【0058】

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(吉川淳二監修、化学工業日報社)を参照することができる。

20

【0059】

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。

30

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。

【0060】

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。

前記オリゴマーを含む多官能(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、3~25重量%がより好ましく、5~20重量%が更に好ましい。

40

【0061】

<ビニルエーテル化合物>

成分B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

50

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。

【0062】

インク組成物中における成分B全体の含有量は、70～99重量%が好ましく、80～95重量%がより好ましい。

10

【0063】

(成分C)チオキサントン系重合開始剤

本発明において、濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれもチオキサントン系重合開始剤(以下、チオキサントン化合物ともいう。)を含有する。

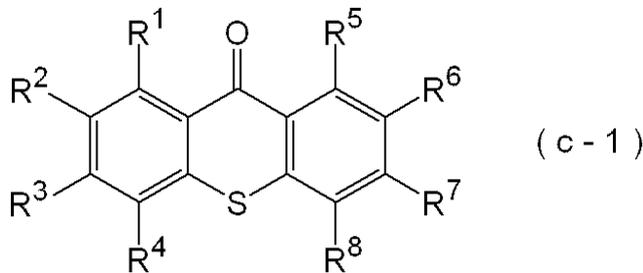
なお、本発明において重合開始剤は、前記活性放射線等の外部エネルギーを吸収して重合開始種を生成する化合物だけでなく、特定の活性エネルギー線を吸収して重合開始剤の分解を促進させる化合物(いわゆる、増感剤)も含まれる。

チオキサントン化合物は、式(c-1)で表される化合物であることが好ましい。

【0064】

【化12】

20



(式(c-1)中、R¹～R⁸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。)、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。)

30

【0065】

前記アルキル基、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。

R¹～R⁸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。

40

【0066】

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、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシ-9H-チオキサントン

50

、 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 - プトキシカルボニルチオキサントン、 3 - プトキシカルボニル - 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 - モルホリノエチル) 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 - モルホリノメチルチオキサントン、 2 - メチル - 6 - モルホリノメチルチオキサントン、 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 - 9 H - 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。

10

これらの中でも、入手容易性や硬化性の観点から、 2 , 4 - ジエチルチオキサントン、 2 - イソプロピルチオキサントン、及び、 4 - イソプロピルチオキサントンがより好ましく、 2 - イソプロピルチオキサントン、 2 , 4 - ジエチルチオキサントンが特に好ましい。

20

【 0 0 6 7 】

本発明において、濃色インク組成物中のチオキサントン系重合開始剤の含有量は、インク組成物全体の 0 . 1 ~ 6 重量%であることが好ましく、 0 . 3 ~ 5 重量%であることがより好ましく、 0 . 5 ~ 4 重量%であることが更に好ましい。濃色インク組成物中のチオキサントン系重合開始剤の含有量が 0 . 1 重量%以上であると、硬化性に優れ、 6 重量%以下であると色相及び密着性に優れる。

また、淡色インク組成物中のチオキサントン系重合開始剤の含有量は、インク組成物全体の 0 . 0 5 ~ 4 重量%であることが好ましく、 0 . 1 ~ 3 重量%であることがより好ましく、 0 . 3 ~ 2 . 5 重量%であることが更に好ましい。淡色インク組成物中のチオキサントン系重合開始剤の含有量が 0 . 0 5 重量%以上であると、硬化性に優れ、 4 重量%以下であると色相及び密着性に優れる。

30

【 0 0 6 8 】

本発明において、濃色インク組成物及び淡色インク組成物は、いずれも、(成分 C - 1) チオキサントン系重合開始剤を必須成分として含有し、更に、重合開始剤として、(成分 C - 2) - アミノアルキルフェノン化合物及び(成分 C - 3) アシルフォスフィンオキサイド化合物を含有することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

(成分 C - 2) - アミノアルキルフェノン化合物

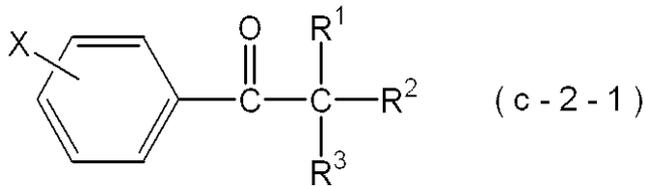
本発明のインク組成物は、硬化性の観点から、(成分 C - 2) - アミノアルキルフェノン化合物を更に含有することが好ましい。

成分 C - 2 としては、式 (c - 2 - 1) で表される化合物であることが好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

【化13】



【0071】

式(c-2-1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は、置換基を有していてもよいアミノ基を表し、 X は、水素原子、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルチオ基、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X がアミノ基である場合の置換基は、互いに結合して複素環基を形成してもよい。置換基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられる。

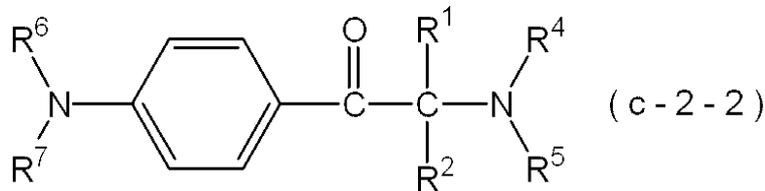
10

【0072】

成分C-2は、式(c-2-2)又は式(c-2-3)で表される化合物であることが好ましい。

【0073】

【化14】



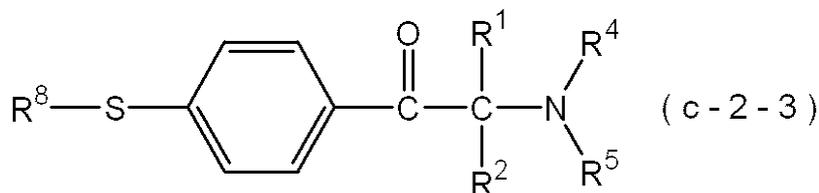
20

【0074】

式(c-2-2)中、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 R^4 と R^5 、及び、 R^6 と R^7 の少なくともいずれかが互いに結合して複素環基を形成してもよい。式(c-2-2)における R^1 、 R^2 、及び、置換基は、式(c-2-1)と同義である。

【0075】

【化15】



【0076】

式(c-2-3)中、 R^8 は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

式(c-2-3)における R^1 、 R^2 、及び、置換基は、式(c-2-1)における R^1 、 R^2 、及び、置換基と同義であり、式(c-2-3)における R^4 及び R^5 は、式(c-2-2)における R^4 及び R^5 と同義である。

40

前記複素環基としては、特に制限はなく、適宜選択することができるが、例えば、モルホリノ基が好ましい。

【0077】

- アミノアルキルフェノン化合物としては、例えば、市販品として、IRGACURE 369 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、379 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、IRGACURE 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)などが好適に挙げられる。

これらの中でも、- アミノアルキルフェノン化合物は、2-[4-(メチルチオ)ペ

50

ンゾイル] - 2 - (4 - モルホリニル) プロパン (I R G A C U R E 9 0 7) であることが特に好ましい。

【 0 0 7 8 】

濃色インク組成物中の - アミノアルキルフェノン化合物の含有量は、インク組成物全体の 0 . 1 ~ 6 重量%であることが好ましく、0 . 5 ~ 5 重量%であることがより好ましく、1 ~ 4 重量%であることが更に好ましい。濃色インク組成物中の - アミノアルキルフェノン化合物の含有量が 0 . 1 重量%以上であると、硬化性に優れる。また、6 重量%以下であると、密着性及び保存安定性に優れる。

また、淡色インク組成物中の - アミノアルキルフェノン化合物の含有量は、インク組成物全体の 0 . 0 5 ~ 5 重量%であることが好ましく、0 . 1 ~ 4 重量%であることがより好ましく、0 . 5 ~ 4 重量%であることが更に好ましい。淡色インク組成物中の - アミノアルキルフェノン化合物の含有量が 0 . 0 5 重量%以上であると、硬化性に優れる。また、5 重量%以下であると、密着性及び保存安定性に優れる。

【 0 0 7 9 】

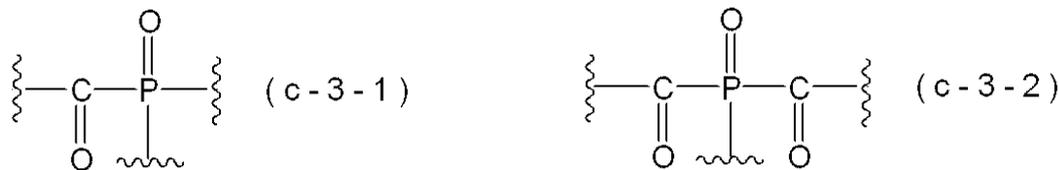
(成分 C - 3) アシルフォスフィンオキサイド化合物

本発明において、インク組成物は、(成分 C - 3) アシルフォスフィン化合物を含有することが好ましい。

(成分 C - 3) アシルフォスフィン化合物としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、特開 2 0 0 9 - 9 6 9 8 5 号公報の段落 0 0 8 0 ~ 0 0 9 8 に記載のアシルフォスフィンオキサイド化合物が好ましく挙げられ、中でも、化合物の構造中に式 (c - 3 - 1) 又は式 (c - 3 - 2) で表される構造を有するものが好ましい。

【 0 0 8 0 】

【 化 1 6 】



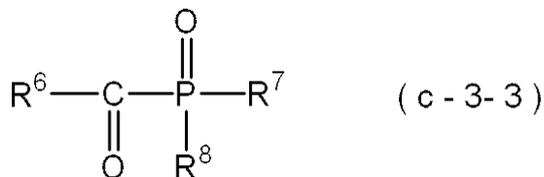
(式中、波線部分は他の構造との結合位置を表す。)

【 0 0 8 1 】

特に、アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、式 (c - 3 - 3) 又は式 (c - 3 - 4) で表される化合物が特に好ましい。

【 0 0 8 2 】

【 化 1 7 】



(式 (c - 3 - 3) 中、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に、メチル基又はエチル基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。)

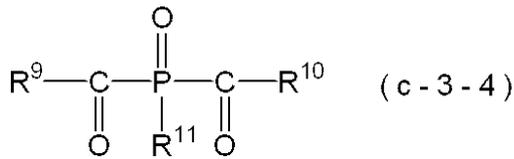
【 0 0 8 3 】

式 (c - 3 - 3) で表されるモノアシルフォスフィンオキサイド化合物としては、R⁶ ~ R⁸が、置換基としてメチル基を有していてもよいフェニル基であることが好ましく、R⁷及びR⁸がフェニル基であり、R⁶が 1 ~ 3 個のメチル基を有するフェニル基であることがより好ましい。

中でも、式 (c - 3 - 3) で表されるモノアシルフォスフィンオキサイド化合物としては、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 (D A R O C U R T P O : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、L U C I R I N T P O : B A S F 社製) が好ましい。

【 0 0 8 4 】

【 化 1 8 】



(式(c-3-4)中、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ独立に、メチル基又はエチル基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。)

【 0 0 8 5 】

式(c-3-4)で表されるビスアシルフォスフィンオキサイド化合物としては、R⁹～R¹¹が、置換基としてメチル基を有していてもよいフェニル基であることが好ましく、R¹¹がフェニル基であり、R⁹及びR¹⁰が1～3個のメチル基を有するフェニル基であることがより好ましい。

中でも、式(c-3-4)で表されるビスアシルフォスフィンオキサイド化合物としては、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)が好ましい。

【 0 0 8 6 】

濃色インク組成物中のアシルフォスフィンオキサイド化合物の含有量は、インク組成物全体の0.1～8重量%であることが好ましく、0.5～6重量%であることがより好ましく、1～5重量%であることが更に好ましい。濃色インク組成物中のアシルフォスフィンオキサイド化合物の含有量が0.1重量%以上であると、硬化性に優れ、8重量%以下であると、密着性及び保存安定性に優れる。

また、淡色インク組成物中のアシルフォスフィンオキサイド化合物の含有量は、インク組成物全体の0.05～6重量%であることが好ましく、0.1～5重量%であることがより好ましく、0.5～4重量%であることが更に好ましい。淡色インク組成物中のアシルフォスフィンオキサイド化合物の含有量が0.05重量%以上であると、硬化性に優れ、6重量%以下であると、密着性及び保存安定性に優れる。

【 0 0 8 7 】

本発明において、濃色インク組成物及び淡色インク組成物のいずれも、重合開始剤として、(成分C-1)チオキサントン系重合開始剤、(成分C-2) - アミノアルキルフェノン化合物、及び、(C-3)アシルフォスフィンオキサイド化合物を含有することが好ましく、それぞれのインク組成物中の含有量(重量)(c1)、(c2)及び(c3)が、下記式(A)を満たすことが好ましい。

$$(c1) \quad (c2) + (c3) \quad \text{式(A)}$$

【 0 0 8 8 】

チオキサントン系重合開始剤の含有量が式(A)を満たすと、硬化性に優れる。

チオキサントン系重合開始剤の含有量(c1)は、 - アミノアルキルフェノン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物の含有量の合計((c2)+(c3))の40～80重量%であることがより好ましく、30～70重量%であることが更に好ましく、20～60重量%であることが特に好ましい。

【 0 0 8 9 】

<その他の重合開始剤>

本発明において、インク組成物は、成分C-1～成分C-3以外の、他の重合開始剤を含有してもよい。その他の開始剤としては、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。上記重合開始剤の詳細については、当業者に公知であり、例えば、特開2009-185186号公報の段落0090～0116に記載されている。

10

20

30

40

50

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。

【0090】

濃色インク組成物における重合開始剤の総含有量は、1~20重量%が好ましく、3~18重量%がより好ましく、5~15重量%が更に好ましい。

また、淡色インク組成物中の重合開始剤の総含有量は、0.5~15重量%が好ましく、1~10重量%がより好ましく、3~13重量%が更に好ましい。

上記の範囲内であると、インク組成物を十分硬化させることができ、硬化度が均一な硬化膜を得ることができる。

【0091】

(その他の成分)

本発明において、インク組成物には、必要に応じて、前記各成分以外に、重合禁止剤、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、界面活性剤、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、ワックス類等を含有することができる。これらは、特開2009-185186号公報に記載されており、本発明においても使用できる。

【0092】

本発明において、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。

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。

【0093】

(インク物性)

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40mPa・s以下であることが好ましい。より好ましくは5~40mPa・s、更に好ましくは7~30mPa・sである。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、3~15mPa・sであることが好ましく、3~13mPa・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。室温での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を回避し、未硬化モノマーの低減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。

【0094】

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い。より好ましくは23~39mN/mである。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な被記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では40mN/m以下が好ましい。

【0095】

II. 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(a)被記録媒体上に、本発明のインクジェット記録用インクセットを構成する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、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法は、(a)及び(b)工程を含むことにより、被記録媒体上において硬化したインク組成物によって画像を形成する方法である。

前記(b)工程における紫外線発光ダイオードは、380~420nmの範囲に発光ピ

10

20

30

40

50

ークを有し、被記録媒体上での最高照度が $10 \sim 2,000 \text{ mW/cm}^2$ であることが好ましい。

【0096】

<(a)工程>

まず、(a)被記録媒体上に、本発明のインクジェット記録用インクセットを構成するインク組成物を吐出する工程(以下、画像形成工程ともいう。)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、非吸水性被記録媒体が好ましく、中でもプラスチックフィルム、紙がより好ましい。

10

【0097】

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。

20

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 $1 \sim 100 \text{ pL}$ 、より好ましくは $3 \sim 42 \text{ pL}$ 、更に好ましくは $8 \sim 30 \text{ pL}$ のマルチサイズドットを、好ましくは $300 \times 300 \sim 4,000 \times 4,000 \text{ dpi}$ 、より好ましくは $400 \times 400 \sim 1,600 \times 1,600 \text{ dpi}$ の解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいう dpi とは、 2.54 cm 当たりのドット数を表す。

30

【0098】

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 $2009/0290000$ 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 Sapphire が挙げられる。

40

【0099】

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。

【0100】

該インクジェットヘッドは $200 \text{ ng} \cdot \text{kHz}$ 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 \times ノズル数 \times 周波数により算出され、1

50

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、 $200 \text{ ng} \cdot \text{kHz}$ 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、 $200 \sim 800 \text{ ng} \cdot \text{kHz}$ がより好ましく、 $300 \sim 600 \text{ ng} \cdot \text{kHz}$ が更に好ましく、 $400 \cdot \text{kHz}$ 以上であることが特に好ましい。

【0101】

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。

10

【0102】

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。

20

【0103】

<(b)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、該インク組成物を硬化する工程(以下、硬化工程ともいう。)について説明する。

被記録媒体上に吐出されたインク組成物は、紫外線の照射により硬化する。これは、本発明において、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。

30

【0104】

硬化工程において、紫外線を照射するための線源として発光ピーク波長が $380 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲である紫外線を発生する発光ダイオード(UV-LED)を使用することが好ましい。

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 365 nm と 420 nm 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。

40

ここで、本発明に使用される紫外線の発光ピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、 $380 \sim 420 \text{ nm}$ であることが好ましい。 380 nm 以上であると、安全性に優れる。また、 420 nm 以下であると、硬化性に優れるので好ましい。紫外線の発光ピーク波長は、硬化性の観点から、 $380 \sim 410 \text{ nm}$ が好ましく、 $380 \sim 405 \text{ nm}$ がより好ましい。

本発明において使用されるインク組成物は、従来硬化に使用されてきた紫外線よりも、長波長の発光ピークを有する紫外線に対しても硬化性に優れる。

【0105】

50

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が $10 \sim 2,000 \text{ mW/cm}^2$ の範囲内で十分に硬化する。

被記録媒体表面における最高照度が 10 mW/cm^2 以上であると、硬化性に優れ、画像のベタツキや画質の低下が生じない。また、被記録媒体表面における最高照度が $2,000 \text{ mW/cm}^2$ 以下であると、吐出されたインク組成物の硬化が過剰に早く進行することがなく、画像表面に凹凸が形成されることによる画質の低下が抑制される。

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、 $650 \sim 1,800 \text{ mW/cm}^2$ が好ましく、 $700 \sim 1,700 \text{ mW/cm}^2$ がより好ましい。

【0106】

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 $0.01 \sim 2$ 秒、より好ましくは $0.1 \sim 1.5$ 秒、更に好ましくは $0.3 \sim 1$ 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。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。

【0107】

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 $0.01 \sim 0.5$ 秒、より好ましくは $0.01 \sim 0.3$ 秒、更に好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 秒）をおいて行われることになる。このようにインク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ので好ましい。

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。

【0108】

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、 $100 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $150 \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $200 \sim 700 \text{ mJ/cm}^2$ が更に好ましい。上記の数値の範囲内であると、生産性と硬化性を両立できるため好ましい。

【0109】

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)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。

10

20

30

40

50

【0110】

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。

【0111】

本発明のインクジェット記録方法には、本発明のインクセットを使用する。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。ライトシアン、ライトマゼンタの淡色インク組成物とシアン、マゼンタ、ブラック、ホワイト、イエロー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使用する場合には、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、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。

【実施例】

【0112】

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」を示し、「%」は「重量%」を示すものとする。

【0113】

(シアンミルベースの調製)

IRGALITTE BLUE GLVOを300重量部と、SR9003(プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート(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))を600重量部と、Solisperse 32000を100重量部とを攪拌混合し、顔料ミルベースを得た。なお、顔料ミルベース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。

【0114】

(マゼンタミルベースの調製)

CINQUASIA MAGENTA RT-335 Dを300重量部と、SR9003を600重量部と、Solisperse 32000を100重量部とを攪拌混合し、顔料ミルベースを得た。なお、顔料ミルベース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。

【0115】

(イエローミルベースの調製)

NOVOPERM YELLOW H2G(クラリアント社製)300重量部と、SR9003を300重量部、BYK168(分散剤、BYK Chemie社製)400重量部とを攪拌混合し、顔料ミルベースを得た。なお顔料ミルベース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8時間分散を行った。

【0116】

(ブラックミルベースの調製)

SPECIAL BLACK 250を300重量部と、SR9003を500重量部と、BYK168(分散剤、BYK Chemie社製)を200重量部とを攪拌混合し、顔料ミルベースを得た。なお、顔料ミルベース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

10

20

30

40

50

時間分散を行った。

【0117】

(実施例1-1~1-32、及び、比較例1-1~1-20)

<インク組成物の作製方法>

表1及び表2に記載の素材を混合、攪拌することで、各インク組成物を得た。なお、表中の数値は各成分の配合量(重量部)を表す。

【0118】

表中の各成分は、以下の通りである。

NVC : N-ビニルカプロラクタム(V-CAP、ISP社製)

PEA : フェノキシエチルアクリレート(SR339、Sartomer社製) 10

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(cyclic TMP formal acrylate)(SR531、Sartomer社製)

I BOA : イソボルニルアクリレート(SR506、Sartomer社製)

D PGDA : ジプロピレングリコールジアクリレート(SR508、Sartomer社製)

T MP TA : トリメチロールプロパントリアクリレート(SR351、Sartomer社製)

C N 9 6 4 A 8 5 : ウレタンアクリレートオリゴマー、平均官能基数2、サートマー・ジャパン(株)製

C N 9 6 2 : ウレタンアクリレートオリゴマー、平均官能基数2、サートマー・ジャパン(株)製 20

I r g 9 0 7 : 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(IRGACURE 907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

I r g 3 6 9 : 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)-ブタン-1-オン(IRGACURE 369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

I r g 8 1 9 : 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サイド(IRGACURE 819、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

T P O : 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サイド(Darocur TPO、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 30

D E T X : 2,4-ジエチルチオキサントン(KAYACURE DETX、日本化薬(株)製)

I T X : イソプロピルチオキサントン(SPEEDCURE ITX、LAMBSON社製)

S T - 1 : F I R S T C U R E S T - 1 (重合禁止剤、Chem First社製)

T i n u v i n 7 7 0 D F : セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)(TINUVIN770DF、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

【0119】

<インクジェット記録方法>

piezo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を用いて、被記録媒体への記録を行った。前記インクジェット記録装置は、計8つのインク供給系を有し、該インク供給系は、それぞれ各インク供給計で独立して元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、piezo型のインクジェットヘッドから成る。作製したインクをインクタンクに充填し、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。 40

8つ有するpiezo型のインクジェットヘッドは、並列に配列し、10~30plのマルチサイズドットを600x400dpiの解像度で射出できるように同時に駆動した。着弾後はUV光を露光面照度(被記録媒体面での最高照度)800mW/cm²にし、被記録媒体上にインク着弾した0.1秒~0.3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500mJ/cm²となる 50

ようにした。

紫外線ランプには、波長385nmの紫外線を発光する、紫外線発光ダイオード（日亜化学工業（株）製NC4U134）を使用した。

なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。被記録媒体として、ポリ塩化ビニル製のシートを用い画像を作成した。

【0120】

以下の評価は上記印刷方法に従い12μmのベタ膜を作製し、評価に用いた。

〔硬化感度評価〕

印刷後の表面の色移りとべとつきが無くなる露光エネルギーによって硬化感度を定義した。

印刷後の表面のべとつきの有無は触診で、色移りは印刷直後に普通紙（富士ゼロックス（株）製コピー用紙C2）を押し付け判断した。色移り、べとつきがないほど感度が高いと評価し、以下の基準で評価した。

- ：色移りなし、べとつきなし。
- ：色移りなし、べとつきもほとんどなし。
- ：若干色移りあり、ややべとつきあり。
- ×：色移りあり、べとつきあり。

【0121】

〔密着性評価〕

ポリ塩化ビニル性基材との密着性評価方法としてクロスハッチテスト（JIS K 5600-5-6）を行った。上記インクジェットインクジェット画像記録方法に従い、画像部の平均膜厚が12μmのベタ画像を描画した。その後、各々の印刷物に対して、クロスハッチテストを実施した。なお、評価は、JIS K 5600-5-6に従い、0～5の6段階評価とした。ここで、評価0がカットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にも剥がれがないことを意味し以下の分類で評価した。

- ：JIS K 5600-5-6 0～2
- ×：JIS K 5600-5-6 3～5

【0122】

〔黄変（色相）評価〕

上記印刷方法を用い、各色16階調のハーフトーン画像を作成し、中濃度部（40%）の色相測定を行った。ここで、色相の測定は、分光光度計（スペクトラアイ、グレッタグマクベス社製）を用い、光源F8、視野角2度の条件でL*a*b*を測定した。チオキサントン化合物を含まないインクで作製したサンプルをE0と定義し以下の評価基準により評価した。

- A： E < 2 色変わりがほとんど認識できない
- B： 2 E < 3 色変わりがわかるがあまり目立たない
- C： 3 E < 4 色変わりが少しあり
- D： 4 E 色変わりが大きく問題となるレベル

Dは視認できるレベルであり実用上問題がある。

なお、上記の黄変は、重合開始剤自身、又は、重合開始剤の分解・構造変化によって生じていると考えられる。

【0123】

〔粒状性評価〕

上記印刷方法を用い各色16階調のハーフトーン画像を作成し、ハイライト部分（10～40%）の粒状性を評価した。評価は15人の一般評価者による目視評価を行い、以下の基準により判定した。

- A：画像にざらつき感が見られないと評価した人が12人以上
- B：画像にざらつき感が見られないと評価した人が8人以上
- C：画像にざらつき感が見られないと評価した人が6人以上
- D：画像にざらつき感が見られないと評価した人が5人以下

10

20

30

40

50

上記評価ランクにおいて、A、Bが実用上好ましいランクと判断した。
【 0 1 2 4 】

【表 1】

実施例																	
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	
ミルベース	濃色 インク	3.00	-	-	15.00	3.00	-	-	10.00	2.00	-	-	10.00	2.00	-	-	
	淡色 インク	0.90	-	-	4.50	0.90	-	-	3.00	0.60	-	-	3.00	0.60	-	-	
ミアン	濃色 インク	-	9.00	1.20	-	-	9.00	1.20	-	-	7.00	1.00	-	-	7.40	0.90	
	淡色 インク	-	2.70	0.36	-	-	2.70	0.36	-	-	2.10	0.30	-	-	2.22	0.27	
モノマ	NVC	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
	PEA	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	30.0	27.0	30.0	27.0	30.0	27.0	30.0	
	CTFA	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	5.0	3.00	5.0	3.00	5.0	
	IBOA	14.9	16.4	18.9	18.2	15.1	16.7	19.1	18.5	18.4	12.8	21.4	13.8	19.2	13.4	20.8	13.5
	DPGDA	-	5.0	2.0	5.0	-	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0
	TMPTA	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0
オリゴマ	CN964A85	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	-	-	-	-	3.0	3.0	
	CN962	-	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	2.0	2.0	-	-	
開始剤	Irg907	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	Irg369	-	-	-	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Irg819	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	TPO	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
添加剤	DETX	2.5	2.0	2.5	2.0	2.3	2.3	1.7	2.0	1.6	2.0	1.6	-	-	-	-	
	ITX	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.2	2.0	2.2	2.0	
	ST-1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
合計	Tinuvin770DF	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
評価結果	チオキサントン系重合開始剤/顔料(重量比)	0.56	2.22	0.93	5.56	0.51	1.89	4.72	0.67	2.67	0.95	5.33	0.73	3.33	0.99	7.41	
	硬化感度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	色相	B	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	
粒状性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	

【表 2】

		実施例																
		1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30	1-31	1-32	
マゼンタ	濃色インク	19.00	3.20	-	-	18.00	3.00	-	-	-	18.00	4.00	-	-	-	-	-	
	淡色インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
シアン	濃色インク	5.70	0.96	-	-	5.40	0.90	-	-	-	5.40	1.20	-	-	-	-	-	
	淡色インク	-	-	12.00	1.20	-	-	-	-	-	-	-	12.00	4.00	-	-	-	
ミルベース	濃色インク	-	-	3.60	0.36	-	-	12.00	1.60	12.00	1.60	-	-	3.60	1.20	-	-	
	淡色インク	-	-	-	-	-	-	3.60	0.48	3.60	0.48	-	-	-	-	-	-	
イエロー	濃色インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.00	1.30	-	
	淡色インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.40	0.39	-	
ブラック	濃色インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	
	淡色インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.55	
モノマー	NVC	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	PEA	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
	CTFA	3.0	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	19.6	19.2	3.00	3.00	3.00	3.00	7.0	7.0	7.0
	IBOA	12.9	18.2	17.9	19.2	13.6	17.8	17.9	19.5	-	-	13.6	16.8	17.9	17.1	12.8	10.0	10.0
	DPGDA	-	5.0	1.0	5.0	5.0	5.0	2.0	5.0	-	-	5.0	2.0	2.0	5.0	3.8	5.0	5.0
	TMPTA	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0	2.0	2.0	8.0	2.0	6.0	6.0
	CN964A85	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.8	3.0	3.0
	CN962	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-
	Irg907	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.5
	Irg369	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
開始剤	Irg819	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	TPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-
添加剤	DET-X	1.50	1.0	2.5	2.0	1.8	1.6	1.5	1.3	-	-	1.8	1.6	1.5	1.3	2.4	3.0	2.5
	ITX	-	-	-	-	-	-	-	-	1.8	1.6	-	-	-	-	-	-	-
添加剤	ST-1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	Thiavin770DF	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
チオキサントン系重合開始剤/顔料(重量比)		0.26	1.04	0.69	5.56	0.33	1.78	0.42	2.71	0.50	3.33	0.33	1.33	0.42	1.08	0.98	7.69	0.98
評価結果	硬化感度	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	色相	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	粒状性	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B	A	A	A

【表 3】

		比較例																				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	
ミルベース	マゼンタ	濃色 インク	3.00	-	-	15.00	2.00	-	-	10.00	2.00	-	-	9.80	1.60	-	-	-	-	-	-	
		淡色 インク	0.90	-	-	4.50	0.60	-	-	3.00	0.60	-	-	2.94	0.48	-	-	-	-	-	-	
	シアン	濃色 インク	-	9.00	1.20	-	-	9.00	1.00	-	-	7.00	1.00	-	-	7.00	1.00	-	-	-	-	
		淡色 インク	-	2.70	0.36	-	-	2.70	0.30	-	-	2.10	0.30	-	-	2.10	0.30	-	-	-	-	
イエロー	濃色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.00	1.30	-	-	
	淡色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.40	0.39	-	-	
ブラック	濃色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.50	1.50	
	淡色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.55	0.45	
モノマー	NVC	濃色 インク	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
	PEA	濃色 インク	31.4	31.2	29.3	29.0	27.7	28.2	29.3	29.3	31.7	31.1	31.5	31.4	29.2	28.1	29.5	29.2	30.6	31.5	31.8	32.8
	CTFA	濃色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	-	5.0	-	5.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	IBOA	濃色 インク	14.9	16.4	18.9	18.2	15.1	16.7	19.1	18.5	18.4	12.8	21.4	13.8	19.2	13.4	21.2	13.4	12.8	12.8	10.0	10.0
	DPGDA	濃色 インク	-	5.0	2.0	5.0	-	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	2.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	TMPA	濃色 インク	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	6.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	2.0	8.0	1.0	7.0	6.0	6.0
	オリゴマー	濃色 インク	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	-	-	-	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
開始剤	CN962	濃色 インク	-	-	3.0	3.0	-	-	3.0	3.0	-	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5
	Irg907	濃色 インク	3.0	3.0	3.0	3.0	2.0	3.0	2.0	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5
	Irg369	濃色 インク	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Irg819	濃色 インク	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	TPO	濃色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
添加剤	DET-X	濃色 インク	1.10	0.8	3.2	3.0	4.6	6.5	2.6	0.3	0.5	0.5	0.2	3.2	4.3	2.7	2.8	0.5	0.3	2.6	3.7	
	ITX	濃色 インク	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ST-1	濃色 インク	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
合計	濃色 インク	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
チオキサントン系重合開始剤/顔料(重量比)	濃色 インク	0.24	0.89	1.19	8.33	1.02	10.83	1.04	8.67	0.10	0.83	0.24	0.67	1.09	8.96	1.29	9.33	0.21	0.77	1.02	8.22	
評価結果	硬化感度	△	x	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	△	x	x	⊙	⊙	⊙	⊙	x	△	⊙	⊙	
	密着性	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	c	x	x	○	x	○	○	○	○	○
	色相	A	A	C	C	D	D	C	C	A	A	A	A	A	D	D	C	C	A	A	C	C
	粒状性	B	B	C	C	C	C	C	C	B	B	B	B	B	D	D	D	D	A	A	D	D

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-208189(JP,A)
特開2009-084423(JP,A)
特開2004-091556(JP,A)
特開2008-207411(JP,A)
国際公開第2007/034714(WO,A1)
特開2004-359946(JP,A)
特開2010-018702(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00