

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5344892号
(P5344892)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

(51) Int.Cl. F I
C09D 11/00 (2006.01) C O 9 D 11/00
B41M 5/00 (2006.01) B 4 1 M 5/00 E
B41J 2/01 (2006.01) B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
 B 4 1 J 3/04 I O 1 Z
 B 4 1 M 5/00 A

請求項の数 4 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2008-302859 (P2008-302859)
 (22) 出願日 平成20年11月27日 (2008.11.27)
 (65) 公開番号 特開2010-126644 (P2010-126644A)
 (43) 公開日 平成22年6月10日 (2010.6.10)
 審査請求日 平成23年8月5日 (2011.8.5)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 松村 季彦
 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

最終頁に続く

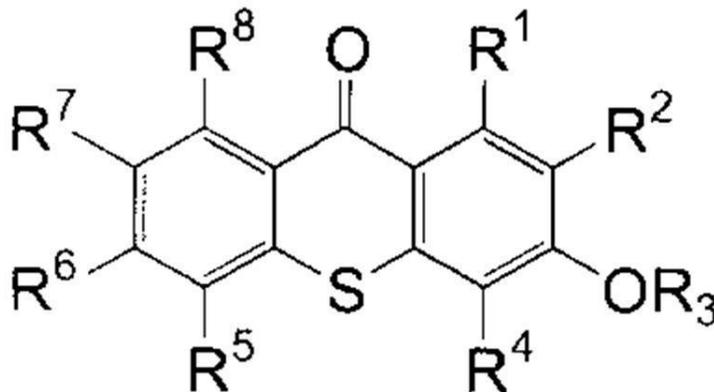
(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク組成物、及びインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 下記一般式(I)で表される増感剤、(ii) 光重合開始剤、及び(iii) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、を含有するインクジェット用インク組成物。

【化1】



(I)

10

【一般式(I)中、R¹、R⁶、及びR⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ

20

基、ハロゲン原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアルコキシ基を表す。R²、R⁴、R⁵、及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖又は分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。R³は、水素原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよい総炭素数4～8個のアルキル基、又はシクロアルキル基を表す。R³が直鎖又は分岐状の総炭素数4～8個のアルキル基を表す場合、該アルキル基は一つ以上の酸素原子を介して連結した2つ以上のアルキル鎖から構成されていてもよい。R¹、R⁶、及びR⁸で表されるアルキル基又はアルコキシ基、並びにR³で表される総炭素数4～8個のアルキル基が置換されている場合、該置換基は、-NR⁹R¹⁰基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基であり、R⁹及びR¹⁰は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁹及びR¹⁰が互いに結合して環を形成してもよい。]

10

【請求項2】

前記(i i)光重合開始剤が、-アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択された少なくとも一つの光重合開始剤である請求項1に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項3】

(1)被記録媒体上に、請求項1又は請求項2に記載のインクジェット用インク組成物を吐出する工程、及び、

(2)吐出されたインクジェット用インク組成物に活性放射線を照射して、該インクジェット用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。

20

【請求項4】

前記活性放射線が、発光ピーク波長が340nm～370nmの範囲にあり、かつ被記録媒体表面での最高照度が10mW/cm²～2,000mW/cm²となる紫外線を発生する発光ダイオードにより照射される紫外線である請求項3に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用インク組成物、及び該インクジェット用インク組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。

30

【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。例えば、インクジェット方式は、安価な装置で実施可能であり、且つ、必要とされる画像部のみにインクを射出して被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。更に、インクジェット方式は、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

【0003】

40

インクジェット方式によれば、普通紙のみならずプラスチックシート、金属板など非吸水性の被記録媒体にも印字可能であるが、印字する際の高速化及び高画質化が重要な課題となっている。また、インクジェット方式は、印字後の液滴の乾燥、硬化に要する時間が、印刷物の生産性や印字画像の鮮鋭度に大きく影響する性質を有している。

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

【0004】

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用インク組成物の高感度化

50

を達成することにより、放射線に対し高い硬化性が付与され、インクジェット記録の生産性向上、消費電力低減、放射線発生器への負荷軽減による高寿命化、不十分硬化に基づく低分子物質の揮発発生防止など、多くの利益が生じる。また、高感度化は、特に形成された画像の強度を向上させる点で重要である。

【0005】

このような放射線、例えば、紫外線による硬化型インクジェット方式は、比較的低臭気であり、速乾性、インク吸収性の無い被記録媒体への記録ができる点で、近年注目されつつあり、ラジカル重合を利用した紫外線硬化型インクジェット用インク組成物が提案されている（例えば、特許文献1～特許文献5参照。）。

また、硬化感度が高く、良好な画質の画像を与えるインクジェット用インク組成物として、フッ素基含有ポリマー、長鎖アルキル基含有ポリマー、及び脂環基含有ポリマーからなる群より選択される少なくとも一つの疎水性ポリマーを含むインクジェット用インク組成物が知られている（例えば、特許文献6参照。）。

しかしながら、これらのインクジェット用インク組成物では、形成された画像のベトツキや、低分子量成分が画像表面より滲出する現象（所謂、なき出し）などが生じ、耐ブロッキング性が不十分であるといった問題を有していた。

【0006】

一方、紫外線硬化型のインクジェット用インク組成物においては、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン等が光重合開始剤として一般的に用いられてきた（例えば、非特許文献1参照）。

しかしながら、これらの光重合開始剤を用いた場合、インク組成物の硬化の感応度が低いため、画像形成における像露光に長時間を要していた。このため細密な画像を形成する場合には、操作にわずかな振動があると良好な画質の画像が再現されず、さらに露光の光源のエネルギー放射量を増大しなければならないために、それに伴う多大な発熱の放射を考慮する必要があった。

【0007】

一般に、放射線硬化型のインク組成物において、放射線に対する感度を高める方法として、種々の重合開始系を使用することが開示されている（非特許文献1、特許文献7～特許文献9参照）。しかし、走査露光に十分な感度を満たした重合開始系をインク組成物において採用した例はない。

さらに、インクジェット用インク組成物には、吐出安定性も求められる。

【0008】

以上のことから、放射線に対して高感度で硬化し、且つ、吐出安定性に優れた画像を形成することができるインクジェット用インク組成物が切望されている。

【特許文献1】特開昭63-235382号公報

【特許文献2】特開平3-216379号公報

【特許文献3】特開平5-214280号公報

【特許文献4】特公平6-21256号公報

【特許文献5】特公平6-62905号公報

【特許文献6】特開2006-182970号公報

【特許文献7】米国特許第4134813号明細書

【特許文献8】特開平1-253731号公報

【特許文献9】特開平6-308727号公報

【非特許文献1】ブルース M. モンロー (Bruce M. Monroe) ら著, ケミカル レビュー (Chemical Reviews), 第93巻, (1993年), p. 435-448.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、活性放射線の照射に対して感度が高く、硬化性に優れると共に、耐ブロッキング性、吐出安定性に優れたインクジェット用インク組成物、該インクジェット用インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有する増感剤、光重合開始剤、及びエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を併用するにより、前記課題を解決しうることを見出し、本発明のインクジェット用インク組成物、及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明のインクジェット用インク組成物は、(i) 下記一般式(I)で表される増感剤、(ii) 光重合開始剤、及び(iii) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、を含有することを特徴とする。

【0012】

【化1】



【0013】

一般式(I)中、 R^1 、 R^6 、及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアルコキシ基を表す。 R^2 、 R^4 、 R^5 、及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖又は分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 R^3 は、水素原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよい総炭素数4~8個のアルキル基、又はシクロアルキル基を表す。 R^3 が直鎖又は分岐状の総炭素数4~8個のアルキル基を表す場合、該アルキル基は一つ以上の酸素原子を介して連結した2つ以上のアルキル鎖から構成されていてもよい。 R^1 、 R^6 、及び R^8 で表されるアルキル基又はアルコキシ基、並びに R^3 で表される総炭素数4~8個のアルキル基が置換されている場合、該置換基は、 $-NR^9R^{10}$ 基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基であり、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^9 及び R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。

【0014】

一般式(I)で表される増感剤は、置換基 R^3 が炭素数3~10のアルキル基であることが好ましく、置換基 R^3 が分岐鎖を含むアルキル基であることが更に好ましい。

【0015】

前記(ii)光重合開始剤は、-アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択された少なくとも一つの光重合開始剤であることが好ましい。

【0019】

本発明のインクジェット記録方法は、(1)被記録媒体上に、本発明のインクジェット用インク組成物を吐出する工程、及び、(2)吐出されたインクジェット用インク組成物に活性放射線を照射して、該インクジェット用インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。

【0020】

さらに、本発明のインクジェット記録方法としては、前記活性放射線が、発光ピーク波長が340nm~370nmの範囲にあり、かつ被記録媒体表面での最高照度が10mW/cm²~2,000mW/cm²となる紫外線を発生する発光ダイオードにより照射さ

10

20

30

40

50

れる紫外線であることが好ましい。

【0021】

本発明のインクジェット用インク組成物の作用については、未だ明確ではないが、以下のように推測される。

本発明のインクジェット用インク組成物が含有する特徴的な成分の一つである、一般式(I)で表される増感剤は、300nmから400nmに十分な吸収を有しており、かつ三重項エネルギーが高い増感剤である。このため、活性放射線が照射されると、当該相関剤から光重合開始剤に対して効率的に三重項エネルギー移動が進行することで、ラジカルの発生が促進されることから、インクジェット用インク組成物の高感度化が達成できたものと考えられる。

10

また、三重項エネルギー移動増感には、増感剤と開始剤との接触が重要であるところ、一般式(I)で表される増感剤は溶解性が高いという特徴をも有する。このため、インクジェット用インク組成物のごとく低粘度であることが必要なインク組成物において、一般式(I)で表される増感剤は、分子拡散のしやすさの観点で、粘度の低い領域で特に有効に機能するものと推測される。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、活性放射線の照射に対して感度が高く、硬化性に優れると共に、耐ブロッキング性、吐出安定性に優れたインクジェット用インク組成物、及び該インクジェット用インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

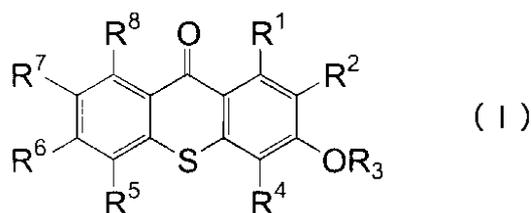
【0023】

〔インクジェット用インク組成物〕

本発明のインクジェット用インク組成物は、(i)下記一般式(I)で表される増感剤(以下、適宜、「特定増感剤」と称する。)、(ii)光重合開始剤、及び(iii)エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物、を含有することを特徴とする。

【0024】

【化3】



30

【0025】

一般式(I)中、 R^1 、 R^6 、及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアルコキシ基を表す。 R^2 、 R^4 、 R^5 、及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖又は分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 R^3 は、水素原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよい総炭素数4~8個のアルキル基、又はシクロアルキル基を表す。 R^3 が直鎖又は分岐状の総炭素数4~8個のアルキル基を表す場合、該アルキル基は一つ以上の酸素原子を介して連結した2つ以上のアルキル鎖から構成されていてもよい。 R^1 、 R^6 、及び R^8 で表されるアルキル基又はアルコキシ基、並びに R^3 で表される総炭素数4~8個のアルキル基が置換されている場合、該置換基は、 $-NR^9R^{10}$ 基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基であり、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、 R^9 及び R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。

40

以下、本発明のインクジェット用インク組成物に必須の成分について説明する。

【0026】

50

< (i) 特定増感剤 >

本発明のインクジェット用インク組成物は、光重合開始剤の活性光線照射による分解を促進させるために増感剤を含有するが、その増感剤として、以下に詳述する特定増感剤を必須成分として含有する。

【 0 0 2 7 】

一般に、増感剤は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光重合開始剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用を生じ、これにより光重合開始剤の化学変化、即ち、分解、ラジカル、酸或いは塩基等の活性種の生成を促進させ、ここで発生した活性種が後述する重合性化合物の重合、硬化反応を生起、促進させるものである。

10

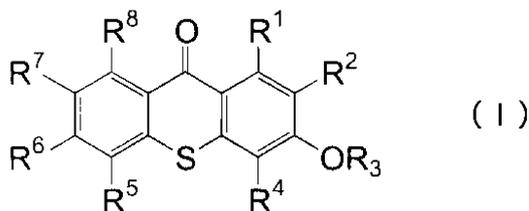
【 0 0 2 8 】

本発明のインクジェット用インク組成物のごとく、活性放射線の照射により硬化するインク組成物に含有させる増感剤としては、光重合開始剤に開始種を発生させる活性放射線の波長に応じた化合物が用いられるが、インクジェット用インク組成物の硬化反応に使用される一般的な露光光源を考慮すれば、好ましい増感剤の例としては、350 nmから450 nm域に吸収波長を有するものを挙げるができる。本発明における特定増感剤は、かかる特徴を有する増感剤であり、本発明のインクジェット用インク組成物は、特定増感剤を必須成分として含有することにより、光重合開始剤の活性光線照射による分解が促進する。

【 0 0 2 9 】

20

【 化 4 】



【 0 0 3 0 】

一般式 (I) 中、 R^1 、 R^6 、及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアルコキシ基を表す。 R^2 、 R^4 、 R^5 、及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖又は分岐状のアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 R^3 は、水素原子、直鎖又は分岐状の置換されていてもよい総炭素数4～8個のアルキル基、又はシクロアルキル基を表す。 R^3 が直鎖又は分岐状の総炭素数4～8個のアルキル基を表す場合、該アルキル基は一つ以上の酸素原子を介して連結した2つ以上のアルキル鎖から構成されていてもよい。 R^1 、 R^6 、及び R^8 で表されるアルキル基又はアルコキシ基、並びに R^3 で表される総炭素数4～8個のアルキル基が置換されている場合、該置換基は、 $-NR^9R^{10}$ 基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基であり、 R^9 及び R^{10} は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^9 及び R^{10} が互いに結合して環を形成してもよい。以下、一般式 (I) について詳細に説明する。

30

40

【 0 0 3 1 】

一般式 (I) における R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、又は R^8 が、ハロゲン原子を表す場合、該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができ、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子がより好ましく、塩素原子、臭素原子が特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

一般式 (I) における R^1 、 R^6 、又は R^8 が直鎖又は分岐状のアルキル基を表す場合、該アルキル基としては炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基

50

、ヘキシル基、又は2-エチルヘキシル基が好ましく挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基がより好ましい。

【0033】

一般式(I)における R^2 、 R^4 、 R^5 、又は R^7 が直鎖又は分岐状のアルキル基を表す場合、該アルキル基としては、炭素数1~8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、又は2-エチルヘキシル基が好ましく挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基がより好ましい。

【0034】

一般式(I)における R^1 、 R^6 、又は R^8 がアルコキシ基を表す場合、該アルコキシ基としては炭素数1~8個のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、又は2-エチルヘキシルオキシ基が好ましく挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、又は*sec*-ブトキシ基がより好ましい。

10

【0035】

R^1 、 R^6 、又は R^8 で表されるアルコキシ基におけるアルキル部分は、一つ以上の酸素原子を介して連結した2つ以上のアルキル鎖から構成されていてもよい。そのようなアルキル基としては、例えば、アルキル鎖中にエチレンオキサイド鎖又はプロピレンオキサイド鎖を有するものが挙げられる。

20

【0036】

R^1 、 R^6 、及び R^8 としては、それぞれ独立に、吸収特性の観点から、水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基が好ましく、原料の入手性の観点からは、水素原子が最も好ましい。

【0037】

R^2 、 R^4 、 R^5 、及び R^7 としては、それぞれ独立に、吸収特性の観点から、ハロゲン原子、シアノ基、又は水素原子が好ましく、原料の入手性の観点から、水素原子であることが最も好ましい。

【0038】

一般式(I)における R^3 が直鎖又は分岐状のアルキル基を表す場合、特定増感剤の溶解性の観点から、該アルキル基としては炭素数4~8個のアルキル基であり、そのようなアルキル基としては例えば、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、又は*n*-オクチル基が挙げられる。

30

ここでアルキル基の総炭素数とは、 R^3 で表されるアルキル基が更に置換基を有する場合には、当該置換基が有するアルキル鎖の炭素原子の数を含めることを意味する。

【0039】

また、 R^3 としては、分岐構造を有している置換基であることが好ましく、そのような置換基としては、例えば、アルコキシ基の例として前掲したイソブトキシ基、アルキル基の例として前掲した*sec*-ブチル基又は2-エチルヘキシル基等がより好ましい。

40

【0040】

R^3 が直鎖又は分岐状のアルキル基を表す場合、該アルキル基は一つ以上の酸素原子を介して連結した2つ以上のアルキル鎖から構成されていてもよい。そのようなアルキル基としては、例えば、アルキル鎖中にエチレンオキサイド鎖又はプロピレンオキサイド鎖を有するものが挙げられる。

【0041】

R^3 で表されるシクロアルキル基としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が挙げられ、好ましくはシクロブチル基、シクロペンチル基、又はシクロヘキシル基である。

【0042】

R^1 、 R^6 、及び R^8 で表されるアルキル基又はアルコキシ基、 R^3 で表されるアルキ

50

ル基は、更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、-NR⁹R¹⁰基、ヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基である。-NR⁹R¹⁰基におけるR⁹及びR¹⁰は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、R⁹及びR¹⁰が互いに結合して環を形成してもよい。R⁹及びR¹⁰が互いに結合してできた環は、その構造中に、O-、-S-、又は-NR¹¹-を有していてもよい。R¹¹は炭素数1~4のアルキル基を表す。R⁹及びR¹⁰が互いに結合して形成された環を有する-NR⁹R¹⁰基としては、例えば、以下に示すものが挙げられる。

【0043】

【化5】



10

【0044】

これらの置換基の中でも、耐ブロッキング性の観点からは、-NR⁹R¹⁰基又はアリロイルオキシ基が好ましい。

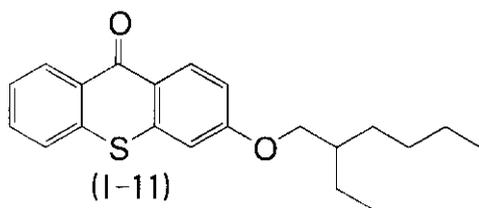
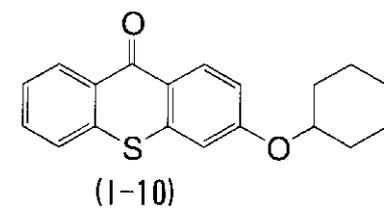
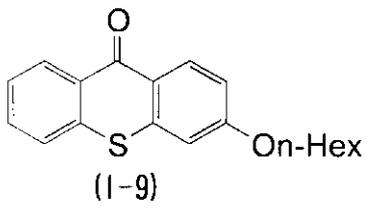
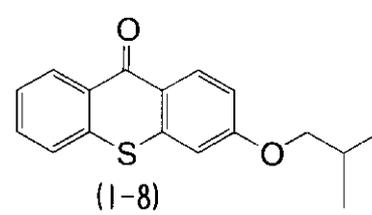
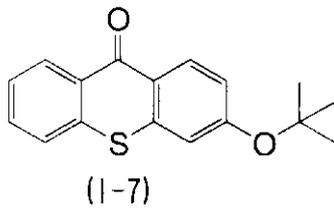
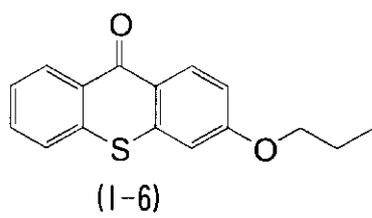
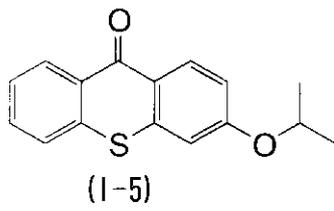
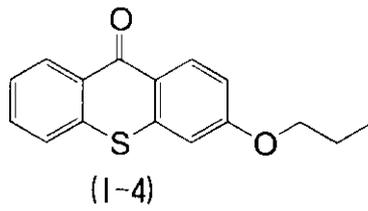
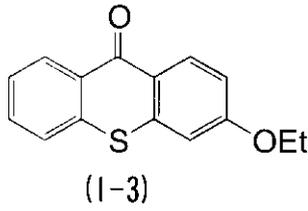
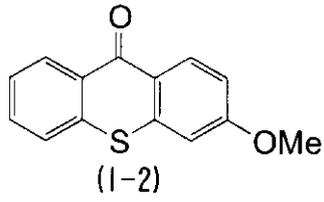
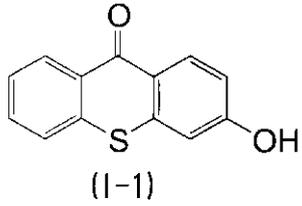
【0045】

本発明における特定増感剤の具体例〔例示化合物(I-1)~(I-31)〕を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

20

【化6】



【0047】

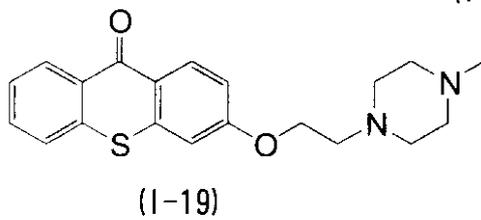
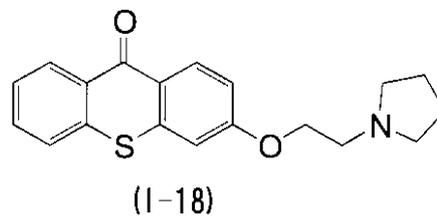
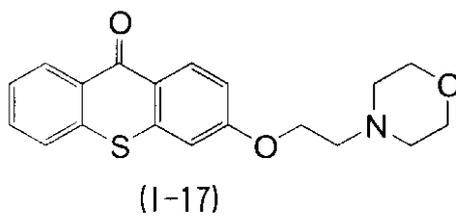
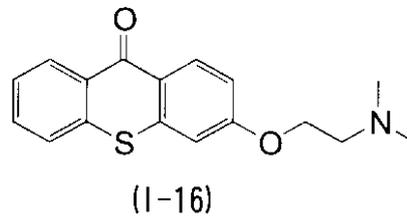
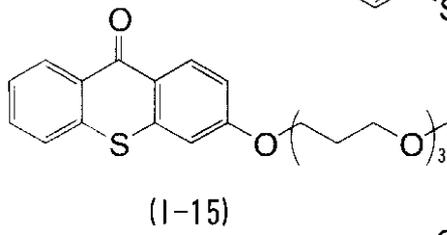
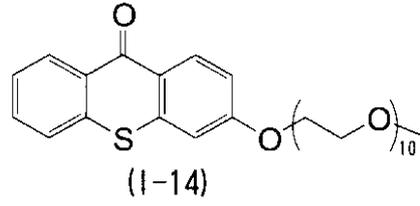
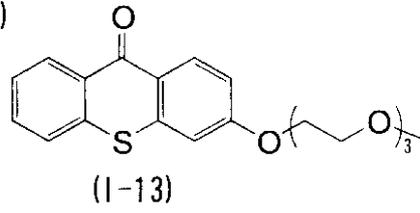
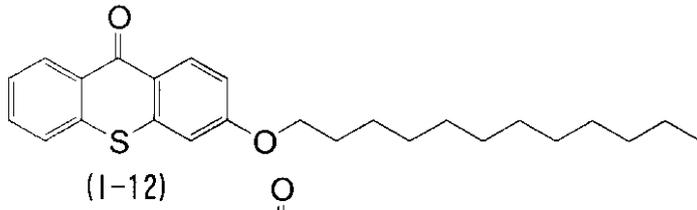
10

20

30

40

【化7】



【0048】

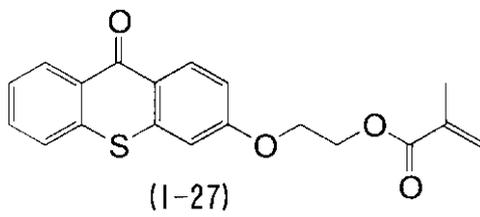
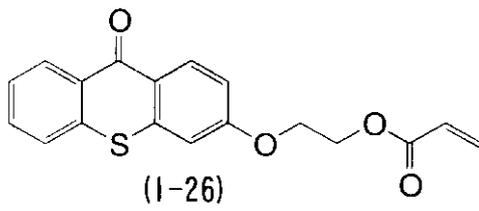
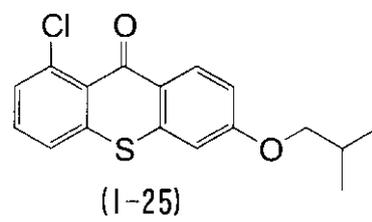
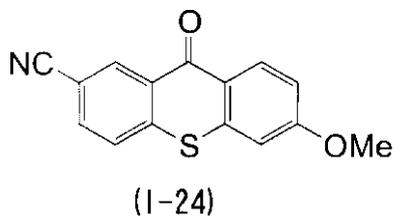
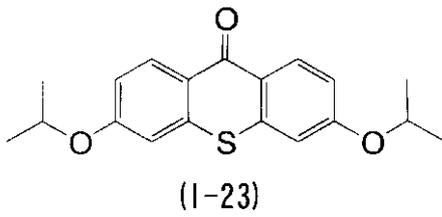
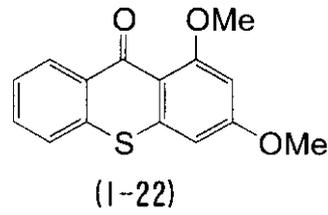
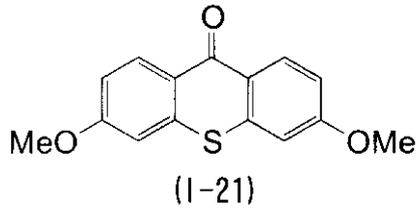
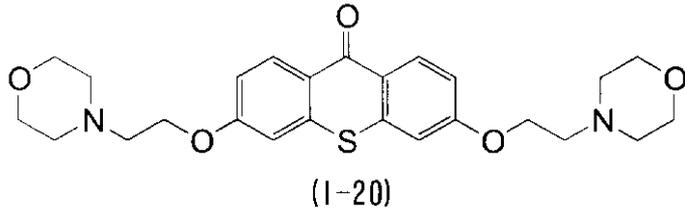
10

20

30

40

【化 8】



10

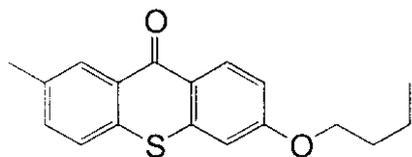
20

30

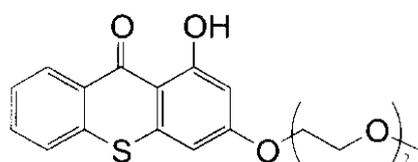
40

【 0 0 4 9 】

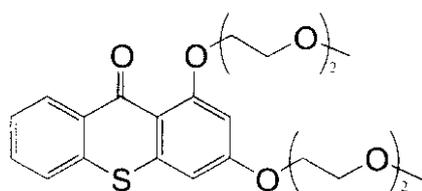
【化 9】



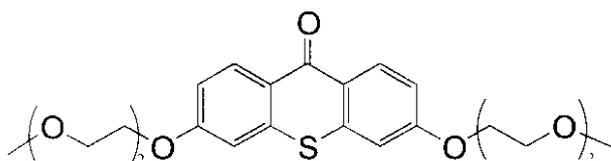
(I-28)



(I-29)



(I-30)



(I-31)

【 0 0 5 0 】

上記の例示化合物の中でも、硬化性及び吐出安定性の観点からは、I - 6、I - 7、I - 8、I - 9、I - 10、I - 11、I - 13、I - 16、I - 17、I - 18、I - 23、I - 25が好ましく、I - 6、I - 8、I - 9、I - 10、I - 11、I - 17、がより好ましく、I - 8、I - 11がさらに好ましい。

【 0 0 5 1 】

なお、特定増感剤は、例えば、特開平7 - 10829公報、「SYNLETT」 p 2453 (2005年)、及び、「Chemical & Pharmaceutical Bulletin」 p 36 (1989年)などに記載の公知の方法によって合成することができる。

前掲した例示化合物 (I - 1) 及び (I - 11) の合成例を、以下に具体的に示す。他の特定増感剤についても、これと同様の方法で合成することができる。

【 0 0 5 2 】

[例示化合物 (I - 1) の合成例]

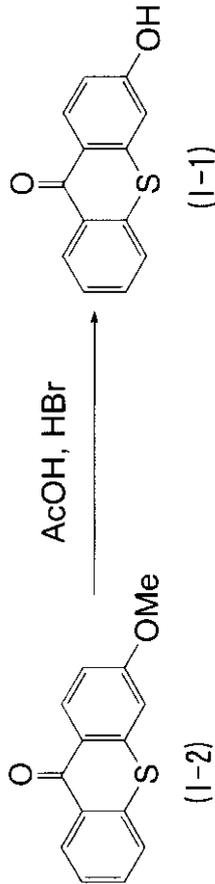
10

20

30

40

【化 1 0】



10

20

【0053】

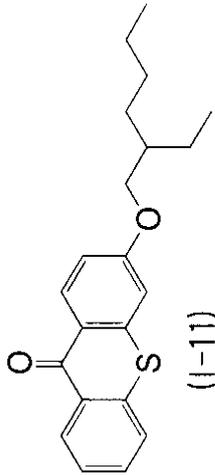
上記文献（「SYNLETT」 p2453（2005年））に記載の方法で合成した例示化合物（I-2）10gを、酢酸200ml、臭化水素酸（47%溶液）500mlに溶かし、油浴中で105℃まで昇温し、10時間加熱還流した。その後、室温まで降温させ、反応液に水を加え酢酸エチルで抽出する。抽出液を希塩酸、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後濾過、濾液をエバポレーターで濃縮した。濃縮した濾液をシリカゲルカラム（展開溶液：ヘキサン/酢酸エチル）を用いて精製し、化合物（I-1）を収量8.0gで得た。

30

【0054】

[例示化合物（I-11）の合成例]

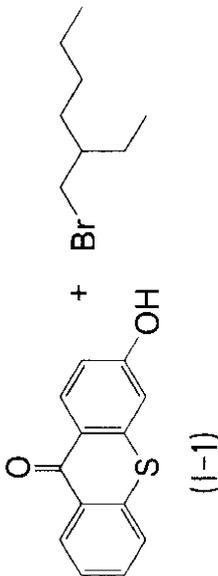
【化 1 1】



10



20



30

【0055】

上記のようにして合成できる例示化合物 (I-2) 9.0 g と、 K_2CO_3 8.2 g を DMF 100 ml に溶かし、冷却バスを用いて 0 °C まで降温し、2-エチルヘキシルプロ
 マイド 10.5 ml をゆっくり滴下した。その後室温まで昇温させ、5 時間攪拌した。反
 応終了後、反応液に水にあげ、酢酸エチルで抽出した。抽出液を希塩酸、飽和食塩水で洗
 浄、硫酸マグネシウムで乾燥後濾過、濾液をエバポレーターで濃縮した。析出した固体を
 酢酸エチル、ヘキサンで再結晶し、目的化合物 (I-11) を収量 12.0 g で得た。

40

【0056】

特定増感剤は、本発明のインクジェット用インク組成物中に 1 種のみ含有されてもよい
 し、2 種以上が併用されてもよい。

【0057】

本発明のインクジェット用インク組成物における特定増感剤の含有量は、インクジェッ
 ト用インク組成物に対して固形分で、0.05 質量% ~ 30 質量% が好ましく、0.1 質

50

量% ~ 20質量%であることがより好ましく、0.2質量% ~ 10質量%であることがさらに好ましい。

【0058】

また、特定増感剤の含有量について、光重合開始剤との関連において述べれば、光重合開始剤と特定増感剤との含有比が、質量比（光重合開始剤：特定増感剤）で、好ましくは200：1 ~ 1：200、より好ましくは、50：1 ~ 1：50、さらに好ましくは20：1 ~ 1：5の量で含まれることが好適である。

【0059】

なお、特定増感剤は、可視光領域における吸収が殆どないため、効果を発現しうる量を添加してもインクジェット用インク組成物の色相に影響を与える懸念がないという利点をも有するものである。

10

【0060】

<その他の増感剤>

本発明においては、前記した特定増感剤に加え、その他の公知の増感剤（以下、適宜、「その他の増感剤」と総称する。）を、本発明の効果を損なわない限りにおいて併用することができる。その他の増感剤は、特定増感剤に対して、質量比（特定増感剤：その他の増感剤）で、好ましくは1：5 ~ 100：1、より好ましくは、1：1 ~ 100：1、さらに好ましくは、2：1 ~ 100：1の量で添加することが可能である。

【0061】

その他の増感剤としては、チオキサントン類、ベンゾフェノン類、チオクロマノン類、カルバゾール類、キサントン類、アントラキノン及び3 - アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケトン及び3 - (アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノ、エオシン、ローダミン及びエリスロシン、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等が挙げられる。

20

その他の増感剤としてより具体的には、例えば下記のものが挙げられる。

【0062】

(1) チオキサントン類

チオキサントン類の例としては、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 - メルカプトチオキサントン、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などが挙げられる。

30

【0063】

(2) ベンゾフェノン類

ベンゾフェノン類の例としては、ベンゾフェノン、4, 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、4 - (4 - メチルチオフェニル)ベンゾフェノンなどが挙げられる。

【0064】

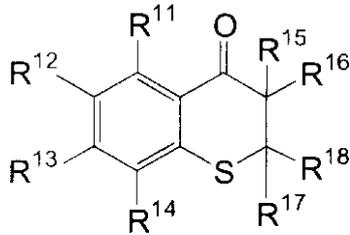
(3) チオクロマノン類

チオクロマノン類の例としては、チオクロマノン、6 - クロロチオクロマノン、2, 2, 6 - トリメチルチオクロマノンなどの下記一般式 (I I) で表される増感剤、米国特許出願公開第2008 / 0182031A1号明細書に記載の化合物等が挙げられる。

40

【0065】

【化12】



(II)

【0066】

一般式(II)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} 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、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、カルボキシル基又はスルホ基を表す。

10

【0067】

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ隣接する2つが互いに縮合して5～6員の脂肪族環、芳香族環、又は複素環を形成していてもよい。これらの環構造は、形成された環同士がさらに組み合わせさせて2核環、例えば縮合環を形成していてもよい。環構造が複素環の場合、複素環に含まれる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。また、これらの環構造は、さらに置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリーロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基又はスルホ基などが挙げられる。

20

【0068】

R^{15} 又は R^{16} と、 R^{17} 又は R^{18} とは、互いに連結して脂肪族環を形成してもよいが、芳香族環を形成することはない。

30

【0069】

(4)カルバゾール類

カルバゾール類の例としては、9-エチルカルバゾール、9-ビニルカルバゾール、9-フェニルカルバゾール、3-(2-メチルベンゾイル)-9-エチルカルバゾール、特開2005-343847号公報に記載の化合物等が挙げられる。

【0070】

これらの増感剤の中でも、硬化感度向上の観点からは、(3)チオクロマノン類である一般式(II)で表される増感剤を、特定増感剤と併用することが好ましい。

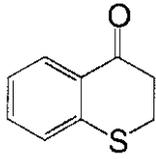
【0071】

以下に、前掲したものも含め、その他の増感剤の具体例を挙げるが、本発明に適用するその他の増感剤は、これらに限定されるものではない。なお、以下の具体例中、II-1～II-31として挙げたものは、一般式(II)で表される増感剤の例である。

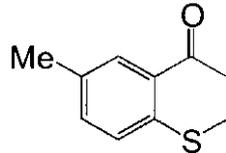
40

【0072】

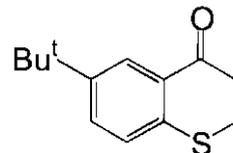
【化 1 3】



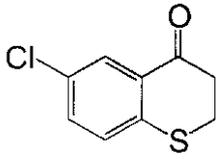
(II-1)



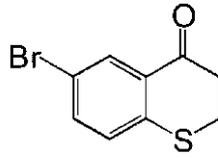
(II-2)



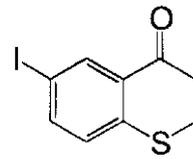
(II-3)



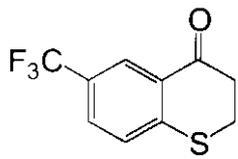
(II-4)



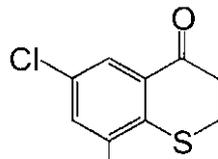
(II-5)



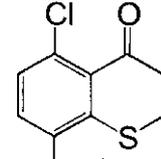
(II-6)



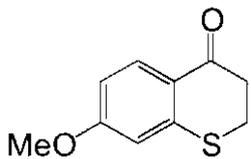
(II-7)



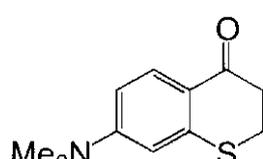
(II-8)



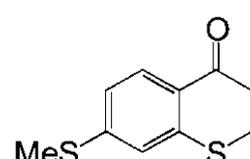
(II-9)



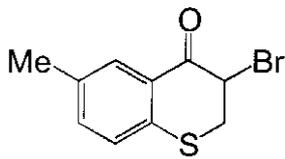
(II-10)



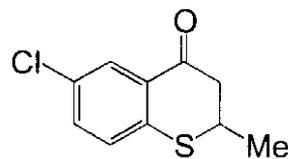
(II-11)



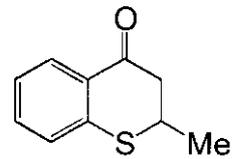
(II-12)



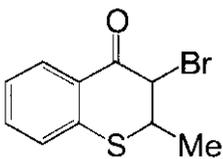
(II-13)



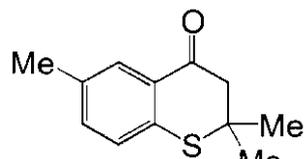
(II-14)



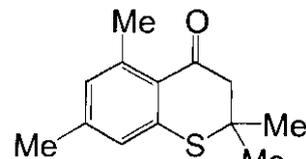
(II-15)



(II-16)



(II-17)



(II-18)

【 0 0 7 3 】

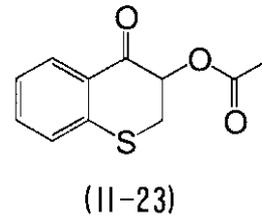
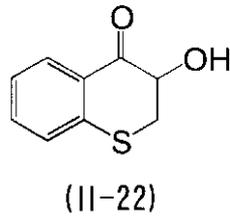
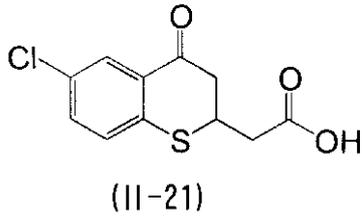
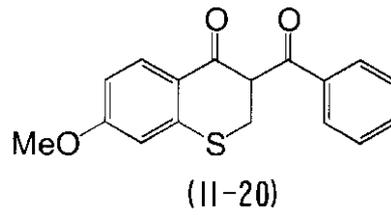
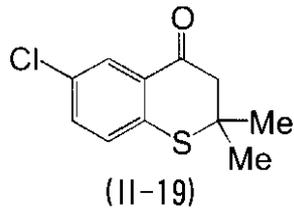
10

20

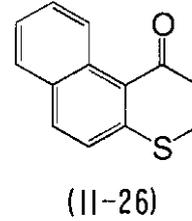
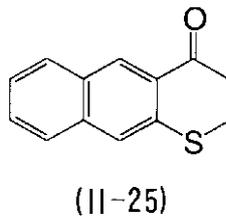
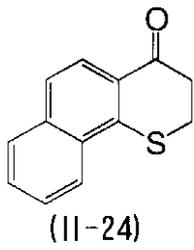
30

40

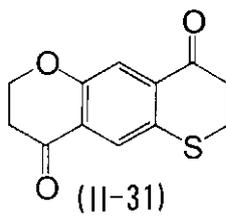
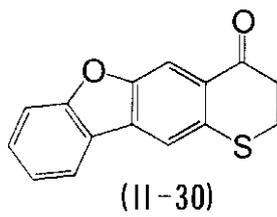
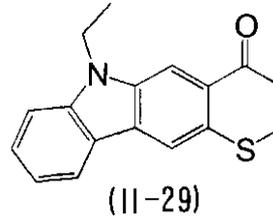
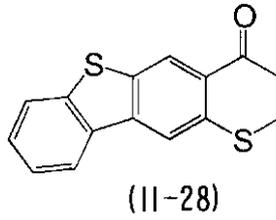
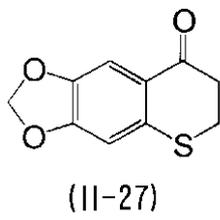
【化 1 4】



10



20



30

40

【 0 0 7 4 】

上述したラジカル重合開始剤の例としては、例えば、特開 2006-085049 号公報の段落番号 [0135] ~ [0208] に記載されたラジカル重合開始剤を挙げることができる。

【0077】

好適なラジカル重合開始剤としては、炭素ハロゲン結合を有する化合物、ケトオキシムエステル化合物、 α -アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択されるものが挙げられる。これらの中でも、硬化感度の観点からは、 α -アミノケトン類、アシルフォスフィンオキシド類が好ましい。

【0078】

炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、トリアジン系化合物が挙げられ、例えば、特開平 8-269049 号公報、特表 2005-503545 号公報、J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, pp. 6167 ~ 6175 等に記載の化合物を挙げることができる。

【0079】

ケトオキシムエステル化合物としては、例えば、特開 2007-231000 号公報、特表 2006-516246 号公報、特開 2001-233842 号公報、特開 2004-534797 号公報、特開 2005-097141 号公報、特開 2006-342166 号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【0080】

α -アミノケトン類に包含される化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1 等が挙げられる。また、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ、例えばイルガキュア 907、イルガキュア 369、イルガキュア 379 等の如き市販品としても入手可能であり、これらも α -アミノケトン類に包含される化合物であり、本発明に好適に使用しうる。

【0081】

アシルフォスフィンオキシド系化合物としては、例えば、特公昭 63-40799 号公報、特公平 5-29234 号公報、特開平 10-95788 号公報、特開平 10-29997 号公報等に記載の化合物を挙げることができる。アシルフォスフィンオキシド類に包含される化合物の例としては、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ、ダロキュアシリーズ、例えばイルガキュア 819、イルガキュア 1800、イルガキュア 1870、ダロキュア TPO 等の如き市販品としても入手可能であり、本発明に好適に使用しうる。

【0082】

本発明のインクジェット用インク組成物における重合開始剤の含有量は、インク組成物全体の質量に対して、0.1 質量% ~ 30 質量% の範囲であることが好ましく、1.0 質量% ~ 20 質量% の範囲であることがより好ましく、3.0 質量% ~ 15.0 質量% の範囲であることが更に好ましい。

【0083】

本発明のインクジェット用インク組成物における光重合開始剤の含有量は、後述する (iii) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 35 質量部、より好ましくは 0.1 ~ 30 質量部、更に好ましくは 0.5 ~ 20 質量部の範囲で含有される。なお、ここで光重合開始剤の含有量とは、上述したラジカル重合開始剤などインクジェット用インク組成物に含有される光重合開始剤の総含有量を意味する。

【0084】

< (iii) エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物 >

本発明のインクジェット用インク組成物は、エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有する。本発明に好適に使用しうる該重合性化合物は、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

10

20

30

40

50

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。

【0085】

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。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

【0086】

エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、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アクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性乃至架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

【0087】

ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号等の各公報に記載されている光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性化合物が挙げられる。

【0088】

感度、滲み、記録媒体との密着性をより改善するためには、ラジカル重合性化合物として、モノアクリレートと、分子量400以上、好ましくは500以上の多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーを併用することが好ましい。特に、PETフィルムやPPフィルムといった柔軟な被記録媒体への記録に使用するインク組成物においては、上記化合物群の中から選ばれるモノアクリレートと、多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーとの併用は、膜に可撓性を持たせて密着性を高めつ

つ、膜強度を高められるため好ましい。

さらに、単官能、二官能、三官能以上の多官能モノマーの少なくとも3種の重合性化合物を併用する態様が、安全性を維持しつつ、更に、感度、滲み、被記録媒体との密着性をより改善することができるという観点から好ましい。

【0089】

モノアクリレートとしては、ステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートが感度も高く、低収縮性でカールの発生を防止できるとともに、滲み防止、印刷物の臭気、照射装置のコストダウンの点で好ましい。

モノアクリレートと併用しうるオリゴマーとしては、エポキシアクリレートオリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマーが特に好ましい。

なお、メタクリレートは、皮膚低刺激性がアクリレートより良好である。

上記化合物の中でもアルコキシアクリレートを70質量%未満の量で使用し、残部をアクリレートとする場合、良好な感度、滲み特性、臭気特性を有するため好ましい。

【0090】

本発明のインクジェット用インク組成物におけるエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の総含有量としては、インクジェット用インク組成物全体の質量に対して、5~97質量%、より好ましくは30~95質量%である。

【0091】

<着色剤>

本発明のインクジェット用インク組成物は、種々の色相を有する着色剤を含有してもよい。

【0092】

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

【0093】

[顔料]

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

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

【0094】

本発明において使用できる有機顔料及び無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈するものとして、C.I.ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー120の如きモノアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー12(ジスアジイエローAAA等)、C.I.ピグメントイエロー17の如きジスアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー180の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)の如きアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー95(縮合アゾイエローGR等)の如き縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー

10

20

30

40

50

(Y-24)の如きアントラキノン系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、キノフタロニイエロー(Y-138)の如きキノフタロン顔料、イソインドリニイエロー(Y-139)の如きイソインドリン顔料、C.I.ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)の如きニトロソ顔料、C.I.ピグメントイエロー117(銅アゾメチニイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

【0095】

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

【0096】

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

【0097】

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

【0098】

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

【0099】

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

【0100】

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)、いわゆる、シルバーホワイト)、酸化亜鉛(ZnO 、いわゆる、ジンクホワイト)、酸化チタン(TiO_2 、いわゆる、チタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$ 、いわゆる、チタンストロンチウムホワイト)などが利用可能である。

【0101】

ここで、酸化チタンは他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく化学的、物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、更に、酸やアルカリ、

10

20

30

40

50

その他の環境に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンを利用することが好ましい。もちろん、必要に応じて他の白色顔料（列挙した白色顔料以外であってもよい。）を使用してもよい。

【0102】

顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ニーダー、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等の分散装置を用いることができる。

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

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

【0103】

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

【0104】

顔料の平均粒径は、 $0.02\ \mu\text{m}$ ～ $0.9\ \mu\text{m}$ にするのが好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $0.8\ \mu\text{m}$ とするのが更に好ましく、より好ましくは、 $0.06\ \mu\text{m}$ ～ $0.6\ \mu\text{m}$ の範囲である。

顔料粒子の平均粒径を上記好ましい範囲となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、本発明のインクジェット用インク組成物をインクジェット記録に適用した場合、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。

【0105】

[染料]

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

【0106】

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

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

10

20

30

40

50

カルボニルオキシ基、アリアルアミノカルボニル基、アリアルアミノスルホニル基、アリアルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

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

【0107】

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

10

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

【0108】

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

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

20

【0109】

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

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

30

【0110】

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

40

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

【0111】

- 酸化電位 -

50

本発明における染料の酸化電位の値 (E_{ox}) は、当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954年, Interscience Publishers 社刊) や、A. J. Bard 他著 "Electrochemical Methods" (1980年, John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 "電気化学測定法" (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタメトリーや直流ポーログラフィー装置により、作用極として炭素 (GC) を、対極として回転白金電極を用いて酸化側 (貴側) に掃引したときの酸化波を直線で近似して、この直線と残余電流・電位直線との交点と、直線と飽和電流直線との交点 (又はピーク電位値を通る縦軸に平行な直線との交点) と、で作られる線分の中間電位値を SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばヒドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については藤嶋昭他著 "電気化学測定法" (1984年 技報堂出版社刊) 101 ~ 118 ページに記載がある。

【0112】

これらの着色剤は、インクジェット用インク組成物中、インクジェット用インク組成物全体の質量に対して 1 質量% ~ 30 質量% 添加されることが好ましく、2 質量% ~ 25 質量% がより好ましい。

【0113】

本発明のインクジェット用インク組成物には、前記の各成分に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、物性向上などの目的で、他の成分を併用することができる。

以下、これら任意の成分について以下に説明する。

【0114】

< 共増感剤 >

本発明のインクジェット用インク組成物は、共増感剤を含有することもできる。本発明において共増感剤は、増感剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、或いは酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

【0115】

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

【0116】

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

【0117】

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

【0118】

<紫外線吸収剤>

本発明のインクジェット用インク組成物には、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

紫外線吸収剤の添加量は、目的に応じて適宜選択されるが、固形分換算で0.5質量%～15質量%であることが好ましい。

【0119】

<酸化防止剤>

本発明のインクジェット用インク組成物の安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。

酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

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

【0120】

<褪色防止剤>

本発明のインクジェット用インク組成物には、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

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

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

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

【0121】

<導電性塩類>

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

【0122】

<溶剤>

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

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

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

【0123】

<高分子化合物>

本発明のインクジェット用インク組成物には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することができる。

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

【0124】

<界面活性剤>

本発明のインクジェット用インク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

なお、界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。

有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれ、特公昭57-9053号(第8～17欄)、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【0125】

<その他の成分>

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

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

【0126】

<インクジェット用インク組成物の性質>

本発明のインクジェット用インク組成物は、上述のように、（i）特定増感剤（ii）光重合開始剤、及び（iii）エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物を含有することを要し、更に任意成分として、他の増感剤、着色剤等を含有するものである。

これらの成分は、インクジェット用インク組成物全体の質量に対して、着色剤が好ましくは1~30質量%、より好ましくは、2~25質量%、全重合性化合物が、好ましくは5~97質量%、より好ましくは30~95質量%である。光重合開始剤が、0.1~30質量%、好ましくは1.0~20質量%の範囲であることがより好ましく、より好ましくは3.0~15.0質量%の範囲となるように含有することが適当である。

【0127】

-インクジェット用インク組成物の物性-

本発明のインクジェット用インク組成物は、インクジェット記録用インクとして好適に用いられる。インクジェット記録用インクとしての使用態様における好ましい物性について説明する。

本発明のインクジェット用インク組成物は、25℃での粘度が、5mPa・s~100mPa・sの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。この範囲において、本発明における特定増感剤と光重合開始剤の組み合わせが特に有効に機能する。即ち、インクジェット用インク組成物の粘度が、5mPa・s~100mPa・sの範囲であることで、インク組成物の硬化性、硬化膜の膜物性、及びインクの吐出性のいずれもがより向上したものとなる。吐出性を考慮すれば、吐出時の温度（例えば、40~80℃、好ましくは25~50℃）において、インクジェット用インク組成物の粘度は、好ましくは5mPa・s~30mPa・sであり、より好ましくは5mPa・s~20mPa・sである。

本発明のインクジェット用インク組成物の25℃での粘度は、好ましくは5mPa・s~50mPa・sの範囲であり、より好ましくは5mPa・s~30mPa・sの範囲であり、もっとも好ましくは10mPa・s~25mPa・sの範囲である。

【0128】

本発明のインクジェット用インク組成物の表面張力は、好ましくは20mN/m~30mN/mの範囲であり、より好ましくは23mN/m~28mN/mの範囲である。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、表面張力は、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では30mN/m以下が好ましい。

【0129】

本発明のインクジェット用インク組成物は、インクジェットプリンターにより被記録媒体上に吐出し、その後、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、インク組成物を硬化して記録するインクジェット記録方法に好適に用いられる。

【0130】

[インクジェット記録方法]

次に、本発明のインクジェット記録方法、及び当該記録方法に適用しうるインクジェッ

10

20

30

40

50

ト記録装置について説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインクジェット用インク組成物を被記録媒体（支持体、被記録材料、等）上に吐出し、被記録媒体上に吐出されたインクジェット用インク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する方法である。

【0131】

即ち、本発明のインクジェット記録方法は、（１）被記録媒体上に、本発明のインクジェット用インク組成物を吐出する工程、及び、（２）吐出されたインクジェット用インク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。

本発明のインクジェット記録方法によれば、上記（１）工程及び（２）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ジェット用インク組成物により画像が形成される。

本発明のインクジェット記録方法における（１）工程には、以下に詳述するインクジェット記録装置を用いることができる。

【0132】

<インクジェット記録装置>

本発明の記録方法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う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（１）工程における被記録媒体へのインクの吐出を実施することができる。

【0133】

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、本発明のインクジェット用インク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、1 p l ~ 1 0 0 p l、好ましくは、8 p l ~ 3 0 p l のマルチサイズドットを例えば、3 2 0 × 3 2 0 ~ 4 0 0 0 × 4 0 0 0 d p i、好ましくは、4 0 0 × 4 0 0 ~ 1 6 0 0 × 1 6 0 0 d p i、より好ましくは、7 2 0 × 7 2 0 d p i 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 d p i とは、2 . 5 4 c m 当たりのドット数を表す。

【0134】

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

【0135】

次に、（２）吐出されたインクジェット用インク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程について説明する。

被記録媒体上に吐出されたインクジェット用インク組成物は、活性放射線を照射することによって硬化する。これは、本発明のインクジェット用インク組成物に含まれる（i i）光重合開始剤が活性放射線の照射により分解して、ラジカル、酸、塩基などの開始種を発生し、その開始種の機能により、（i i i）エチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の重合反応が、生起、促進されてインクジェット用インク組成物が硬化するためである

10

20

30

40

50

。このとき、インクジェット用インク組成物において光重合開始剤とともに(i)特定増感剤が存在することにより、系中の増感剤が活性放射線を吸収して励起状態となり、光重合開始剤と接触することによって光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する。

【0136】

ここで、使用される活性放射線は、 γ 線、 β 線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。活性放射線のピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、200～600nmであることが好ましく、300～450nmであることがより好ましく、340～370nmであることがさらに好ましい。

【0137】

また、本発明のインクジェット用インク組成物が含有する重合開始系は、低出力の活性放射線であっても十分な感度を有するものである。従って、活性放射線の出力は、 $2,000\text{ mJ/cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,500\text{ mJ/cm}^2$ であり、さらに好ましくは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ/cm}^2$ である。

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

【0138】

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

【0139】

また、発光ダイオード(LED)、及びレーザーダイオード(LD)を活性放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。例えば、日亜化学(株)は、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。更に一層短い波長が必要とされる場合、米国特許第6,084,250号明細書は、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性放射線を放出し得るLEDを開示している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性放射線源は、UV-LEDであり、特に好ましくは、340～370nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

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

【0140】

本発明のインクジェット用インク組成物は、このような活性放射線に、例えば、0.01秒～120秒、好ましくは、0.1秒～90秒照射されることが適当である。

活性放射線の照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性放射線の照射は、インク着弾後、一定時間(例えば、0.01秒～0.5秒、好ましくは、0.01秒～0.3秒、より好ましくは、0.01秒～0.15秒)をおいて行われることになる。

このようにインク着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な被記

10

20

30

40

50

録媒体に対しても光源の届かない深部までインクが浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。

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、本発明の記録方法に適用することができる。

【0141】

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被記録媒体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。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。明度の低いインクから順に重ねることにより、下部のインクまで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、臭気の低減、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。

このようにして、本発明のインクジェット用インク組成物は、活性放射線の照射により高感度で硬化し、疎水性画像を被記録媒体表面上に形成する。

ここでインク組成物の硬化に用いられる活性放射線源或いはその好ましい照射条件もまた、インクジェット記録方法において述べたのと同様である。

【0142】

本発明のインクジェット用インク組成物は、紫外線などの活性放射線により高感度で硬化し、支持体との密着性や膜質に優れた疎水性領域を形成することができる。このため、着色画像の形成やマーキングなどに加え、例えば、平版印刷版のインク受容層（画像部）の形成など、種々の用途に使用しうる。平版印刷版のインク受容層形成用途に適用することで、高画質で耐刷性にも優れた平版印刷版を得ることも可能である。

【0143】

本発明のインクジェット用インク組成物は、既述したように、活性放射線により硬化させるインクジェット記録用として優れたものであるが、一般的に使用されるインクジェット用インク組成物としても有用であることはいうまでもない。

【実施例】

【0144】

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例における形態に限定されるものではない。また、以下の説明においては、特に断りのない限り、「部」はすべて「質量部」を意味する。

【0145】

(顔料分散物の作製)

表1に示す各成分(単位は質量部)を混合し、1時間スターラーで攪拌した。攪拌後の混合物をビーズミル分散にて分散し、各色の顔料分散物を得た。分散条件は直径0.65mmのジルコニアビーズを70%の充填率で充填し、周速を9m/sとし、分散時間は、マゼンタ顔料Aは4時間、それ以外は2時間で行った。

【0146】

【表 1】

	(質量部)							
	シアン 顔料A	マゼンタ 顔料A	イエロー 顔料A	カーボン ブラック	二酸化 チタン	分散剤A	分散剤B	重合性 化合物A
シアン 顔料分散物A	30	—	—	—	—	20	—	50
マゼンタ 顔料分散物A	—	30	—	—	—	20	—	50
イエロー 顔料分散物A	—	—	30	—	—	20	—	50
ブラック 顔料分散物A	—	—	—	40	—	25	—	35
ホワイト 顔料分散物A	—	—	—	—	60	—	5	35

10

【0147】

表 1 に示す、顔料、分散剤、及び重合性化合物の詳細は、以下の通りである。

- ・シアン顔料 A : P B 1 5 : 3 (I R G A L I T E B L U E G L O ; チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
- ・マゼンタ顔料 A : P V 1 9 (C I N Q U A S I A M A G E N T A R T - 3 5 5 D ; チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)
- ・イエロー顔料 A : P Y 1 5 5 (N O V O P E R M Y E L L O W 4 G - 0 1 ; クラリアント社製)
- ・カーボンブラック : S P E C I A L B L A C K 2 5 0 (デグサ社製)
- ・二酸化チタン : C R 6 0 - 2 (石原産業 (株) 製)
- ・分散剤 A : B Y K - 1 6 8 (ビックケミー社製)
- ・分散剤 B : ソルスパース 3 6 0 0 0 (ノベオン社製)
- ・重合性化合物 A : P E A (フェノキシエチルアクリレート ; 第一工業製薬 (株) 製)

20

【0148】

< インクジェット用インク組成物の作製 >

表 2 ~ 表 5 に示す各成分 (単位は質量部) を攪拌混合溶解し、インクジェット用インク組成物 (実施例 1 ~ 5、8 ~ 11、13 ~ 15 及び 18、比較例 1 ~ 5) を得た。

30

なお、これらのインクジェット用インク組成物の表面張力を、表面張力計 (協和界面科学 (株) 製、表面張力計 C B V P - Z 等) を用いて、ウィルヘルミー法で液温 2 5 にて測定したところ、いずれのインクジェット用インク組成物の表面張力も、2 3 m N / m ~ 2 5 m N / m の範囲内であった。

また、各インクジェット用インク組成物の 2 5 における粘度を E 型粘度計 (東機産業 (株) 製) を用いて測定したところ、いずれのインクジェット用インクの粘度も、1 0 m P a ・ s ~ 2 5 m P a ・ s の範囲内であった。

【0149】

40

【表 2】

(質量部)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ホワイト顔料A	9.6				
ブラック顔料A		9			
マゼンタ顔料分散物A			18		
シアン顔料分散物A				7	
イエロー顔料分散物A					15
重合性化合物A	28.2	28.8	19.8	30.8	22.8
重合性化合物B	32	32	32	32	32
重合性化合物C	1	1	1	1	1
重合性化合物D	15	15	15	15	15
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
開始剤A	8	8	8	8	8
開始剤B	2	2	2	2	2
増感剤 I-8	4	4	4	4	4

10

【 0 1 5 0 】

20

【表 3】

(質量部)

	参考例1	参考例2	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
ホワイト顔料A	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
重合性化合物A	30.2	30.2	30.2	28.2	28.2	28.2
重合性化合物B	32	32	32	32	32	32
重合性化合物C	1	1	1	1	1	1
重合性化合物D	15	15	15	15	15	15
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
開始剤A	8	8	8	8	8	8
開始剤B	2	2	2	2	2	2
開始剤C						
開始剤D						
開始剤E						
増感剤 I-2	2					
増感剤 I-4		2				
増感剤 I-26			2			
増感剤 I-17				4		
増感剤 I-6					4	
増感剤 I-11						4

30

40

【 0 1 5 1 】

【表 4】

(質量部)

	参考例3	実施例13	実施例14	実施例15	参考例4	参考例5	実施例18
ホワイト顔料A	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
重合性化合物A	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2
重合性化合物B	32	32	32	32	32	32	32
重合性化合物C	1	1	1	1	1	1	1
重合性化合物D	15	15	15	15	15	15	15
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
開始剤A	8				8	8	8
開始剤B	2	2	2	2	2	2	2
開始剤C			8				
開始剤D				8			
開始剤E		8					
増感剤 I-2					2		
増感剤 I-4						2	
増感剤 I-12	4						
増感剤 I-8		4	4	4			2
増感剤 A					2		2
増感剤 B						2	

10

20

【 0 1 5 2 】

【表 5】

(質量部)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ホワイト顔料A	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
重合性化合物A	28.2	28.2	28.2	30.2	30.2
重合性化合物B	32	32	32	32	32
重合性化合物C	1	1	1	1	1
重合性化合物D	15	15	15	15	15
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
禁止剤A	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
開始剤A	8	8	8	8	
開始剤B	2	2	2	2	
ジエタノールアミン					4
ジエチルチオキサントン	4				
2-クロロチオキサントン		4			
1-クロロ-4-イプロキシチオキサントン			4		
2-メトキシチオキサントン				2	
増感剤 I-8					8

30

40

【 0 1 5 3 】

表 2 ~ 表 5 において使用した、重合性化合物、界面活性剤、禁止剤（重合禁止剤）、光重合開始剤、及び増感剤の詳細を以下に示す。

【 0 1 5 4 】

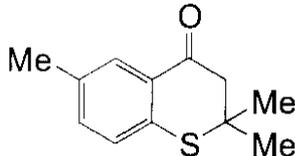
・重合性化合物 A : P E A (フェノキシエチルアクリレート ; 第一工業製薬 (株) 製)

50

- ・重合性化合物 B : D P G D A (ジプロピレングリコールジアクリレート ; ダイセル・サイテック (株) 製)
- ・重合性化合物 C : A - T M P T (トリメチロールプロパントリアクリレート ; 新中村化学工業 (株) 製)
- ・重合性化合物 D : F A - 5 1 2 A (ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート ; 新中村化学工業 (株) 製)
- ・界面活性剤 A : B Y K 3 0 7 (ビックケミー社製、界面活性剤)
- ・禁止剤 A : F I R S T C U R E S T - 1 (Albemarle社製)
- ・増感剤 A (下記構造の化合物)

【化 1 6】

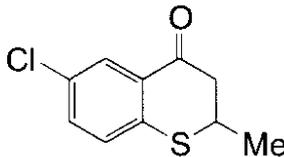
10



- ・増感剤 B (下記構造の化合物)

【化 1 7】

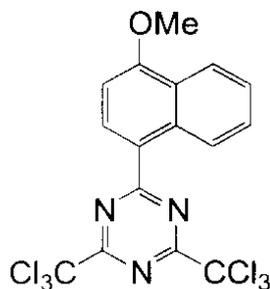
20



- ・開始剤 A : D a r o c u r T P O (Ciba Specialty Chemicals社製光重合開始剤)
- ・開始剤 B : I r g a c u r e 9 0 7 (Ciba Specialty Chemicals社製光重合開始剤)
- ・開始剤 C : I r g a c u r e O X E 0 1 (Ciba Specialty Chemicals社製光重合開始剤)
- ・開始剤 D (下記構造の化合物)

【化 1 8】

30



40

- ・開始剤 E : I r g a c u r e 8 1 9 (Ciba Specialty Chemicals社製光重合開始剤)
- ・増感剤 I - 2、I - 3、I - 6、I - 8、I - 11、I - 12、I - 17、I - 26は、特定増感剤の具体例として前掲した例示化合物に対応する。

【0 1 5 5】

実施例 1 ~ 5、8 ~ 11、13 ~ 15 及び 18 及び比較例 1 ~ 5 の各インクジェット用インク組成物に関して、インクジェット方式による下記の吐出実験を行い、硬化感度、耐ブロッキング性、吐出安定性の評価を行った。

【0 1 5 6】

50

各実施例及び比較例で得られたインクジェット用インク組成物を、ポリ塩化ビニル製のシート上に打滴し、紫外発光ダイオード（UV-LED）の光線下に特定の速度で通過させることにより照射を行って、当該インク組成物を硬化させ、印刷物を得た。

本実施例では、インク組成物の吐出は、ピエゾ型インクジェットノズルを有する市販のインクジェット記録装置により行い、硬化のための発光ダイオード（UV-LED）は、日亜化学製NCCU033を用いた。前記LEDは1チップから波長365nmの紫外光を出力するものであって、約500mAの電流を通電することにより、チップから約100mWの光が発光される。これを7mm間隔に複数個配列し、被記録媒体（以下、メディアとも言う。）表面で0.3W/cm²のパワーが得られる。打滴後露光されるまでの時間、及び露光時間はメディアの搬送速度及びヘッドとLEDの搬送方向の距離により変更可能である。本実施例では着弾後、約0.5秒後に露光される。

メディアとの距離及び搬送速度の設定に応じて、メディア上の露光エネルギーを0.01~15J/cm²の間で調整することができる。

【0157】

なお、評価に使用したインクジェット記録装置のインク供給系は、元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドから成り、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までを断熱および加温を行った。温度センサーは、インク供給タンクおよびインクジェットヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に40±2となるよう、温度制御を行った。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、8~30p1のマルチサイズドットを720×720dpiの解像度で射出できるよう駆動した。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

【0158】

このとき、以下の評価を行った。結果を表6に示した。

【0159】

<硬化感度（タックフリー感度）>

印刷後の表面のベトツキ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。

印刷後の表面のベトツキの有無は、印刷直後に普通紙（富士ゼロックス社製コピー用紙C2）を押し付け、色移りが起きる場合は「ベトツキ有り」、色移りが起きない場合は「ベトツキ無し」と判断した。値が低いほど感度が高いと評価し、以下の基準で評価した。

及び が実用上問題のないレベルである。

【0160】

- 評価基準 -

：露光エネルギー1000mJ/cm²以下で表面のベトツキがなくなった。

：露光エネルギー1000mJ/cm²を超え、1500mJ/cm²以下で表面のベトツキがなくなった。

：露光エネルギー1500mJ/cm²を超え、2000mJ/cm²以下で表面のベトツキがなくなった。

×：表面のベトツキがなくなるのに2000mJ/cm²を超える露光エネルギーが必要であった。

【0161】

<耐ブロッキング性>

印刷後の印刷物における印刷面と基材面（裏面）を重ね合わせ、一定時間後に剥ぎ取った時に、印刷面の膜の破れや基材面への転写の有無を評価した。

なお、ブロッキング試験に用いた印刷物は、いずれも硬化感度（タックフリー感度）評価において、2,000mJ/cm²の露光エネルギーで露光したものをを用いた。

また、印刷物の保管は、印刷面と基材面を重ね合わせた上に、重りによって均一な加重（1kg/cm²）を印刷物全体にかけた状態を24時間（45℃恒温槽保管）で行った。24時間後、印刷面と基材面を剥ぎ取り、目視によって下記基準に従い評価した。 が実用上問題のないレベルである。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 2 】

- 評価基準 -

評価は、以下の3段階で行った。

：印刷面には膜の破れ等がなく、かつ、基材面にはインクの転写が無い

：印刷面には膜の破れや膜の内部破壊が一部に見られるか、又は、基材面にインクの転写が一部に見られる（ここで一部とは全面積の50%未満をいう。）

×：印刷面には膜の破れや膜の内部破壊が全面に見られるか、又は、基材面にインクの転写が全面に見られる（ここで一部とは全面積の50%以上をいう。）

【 0 1 6 3 】

< 吐出安定性 >

得られたインクジェット用インク組成物を室温で4週間保存後、ピエゾ型インクジェットノズルを有する市販のインクジェット記録装置を用いて、前記硬化感度の評価と同様にして、被記録媒体への記録を行い、常温で48時間連続印字したときの、ドット抜けおよびインクの飛び散りの有無を目視にて観察し、下記基準により評価した。及び が実用上問題のない程度である。

結果を表5に示す。

【 0 1 6 4 】

- 評価基準 -

：ドット抜けまたはインクの飛び散りが発生しないか、発生が3回以下。

：ドット抜けまたはインクの飛び散りが4～10回発生。

×：ドット抜けまたはインクの飛び散りが11回以上発生。

【 0 1 6 5 】

< 白色インク組成物の色再現性 >

実施例1、8～11、13～15及び18、比較例1～5の白色インク組成物については、印刷物の白色度を目視で評価した。印刷物はブロック試験に用いたものと同じものを用いた。

黄着色が見られ場合、色再現性が悪いと判断した。

【 0 1 6 6 】

10

20

【表 6】

	特定増感剤又は比較増感剤	光重合開始剤	色	硬化感度	耐ブロッキング性	吐出安定性
実施例1	増感剤 I-8	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	○
実施例2	増感剤 I-8	開始剤A+開始剤B	イエロー	◎	○	○
実施例3	増感剤 I-8	開始剤A+開始剤B	マゼンタ	◎	○	○
実施例4	増感剤 I-8	開始剤A+開始剤B	シアン	◎	○	○
実施例5	増感剤 I-8	開始剤A+開始剤B	ブラック	◎	○	○
参考例1	増感剤 I-2	開始剤A+開始剤B	ホワイト	○	○	△
参考例2	増感剤 I-4	開始剤A+開始剤B	ホワイト	○	○	△
実施例8	増感剤 I-26	開始剤A+開始剤B	ホワイト	○	○	△
実施例9	増感剤 I-17	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	○
実施例10	増感剤 I-6	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	○
実施例11	増感剤 I-11	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	○
参考例3	増感剤 I-12	開始剤A+開始剤B	ホワイト	○	○	○
実施例13	増感剤 I-8	開始剤B+開始剤E	ホワイト	◎	○	○
実施例14	増感剤 I-8	開始剤C+開始剤B	ホワイト	○	○	○
実施例15	増感剤 I-8	開始剤D+開始剤B	ホワイト	○	○	○
参考例4	増感剤 I-2、増感剤A	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	△
参考例5	増感剤 I-4、増感剤B	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	△
実施例18	増感剤 I-8、増感剤A	開始剤A+開始剤B	ホワイト	◎	○	○
比較例1	ジエチルチオキサントン	開始剤A+開始剤B	ホワイト	△	△	△
比較例2	2-クロロチオキサントン	開始剤A+開始剤B	ホワイト	△	△	×
比較例3	1-クロロ-4-イプロポキシチオキサントン	開始剤A+開始剤B	ホワイト	△	△	×
比較例4	2-メトキシチオキサントン	開始剤A+開始剤B	ホワイト	×	△	△
比較例5	増感剤 I-8	なし	ホワイト	×	×	○

10

20

30

【0167】

表6から明らかのように、本発明に係る特定増感剤を含有する実施例1~5、8~11、13~15及び18のインク組成物は、従来公知の増感剤を用いた比較例1~4のインク組成物に比べて、硬化感度、耐ブロッキング性が良好であり、吐出安定性についても全て実用上問題のないレベル以上であることがわかる。

40

また、一般式(I)における置換基R³の総炭素数が4~8のアルキル基である増感剤I-6、I-8、又はI-11を含有する実施例1~5、10~11、13のインク組成物、及び増感剤I-17を含有する実施例9のインク組成物は、低い露光量でも硬化性が良好であり、耐ブロッキング性、吐出安定性も良好であることがわかる。

【0168】

また、実施例1、8~11、13~15及び18においては、印刷物に形成された画像は良好な白色を呈していた。このことより、実施例1、8~11、13~15及び18のインクジェット用インク組成物は、硬化感度、耐ブロッキング性、吐出安定性に優れ、さ

50

らに色再現性にも優れた白色インク組成物であることがわかる。

【0169】

一方、比較例1～4の白インク組成物は、比較増感剤である、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、1-クロロ-4-イソプロポキシチオキサントンに起因すると推定される黄着色があり、白色画像の色再現性が良好でなかった。

【0170】

さらに、特定増感剤を含有する場合でも、光重合開始剤の代わりにジエタノールアミンを添加した比較例5のインク組成物は、硬化性が悪く、かつ露光後にアミンに起因すると推定される黄着色がみられた。

フロントページの続き

審査官 増永 淳司

- (56)参考文献 特開2008-195926(JP,A)
特開2007-314610(JP,A)
特開2006-169418(JP,A)
特開2008-280428(JP,A)
特開2006-213862(JP,A)
特開2009-221439(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D	11/00
B41J	2/01
B41M	5/00