

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5718845号  
(P5718845)

(45) 発行日 平成27年5月13日 (2015. 5. 13)

(24) 登録日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 4 1 M 5/00 A
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/50</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 4 1 M 5/00 B
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/52</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 4 1 M 5/00 E
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006. 01)</b>	B 4 1 J 2/01
<b>C O 9 D</b>	<b>11/00</b>	<b>(2014. 01)</b>	C O 9 D 11/00

請求項の数 15 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2012-80647 (P2012-80647)  
 (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)  
 (65) 公開番号 特開2013-208807 (P2013-208807A)  
 (43) 公開日 平成25年10月10日 (2013. 10. 10)  
 審査請求日 平成26年4月16日 (2014. 4. 16)

(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 100101719  
 弁理士 野口 恭弘  
 (74) 代理人 100142295  
 弁理士 深海 明子  
 (72) 発明者 早田 佑一  
 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 神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法及び印刷物

(57) 【特許請求の範囲】

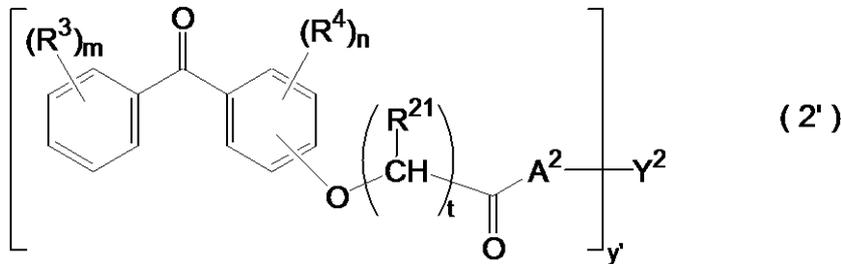
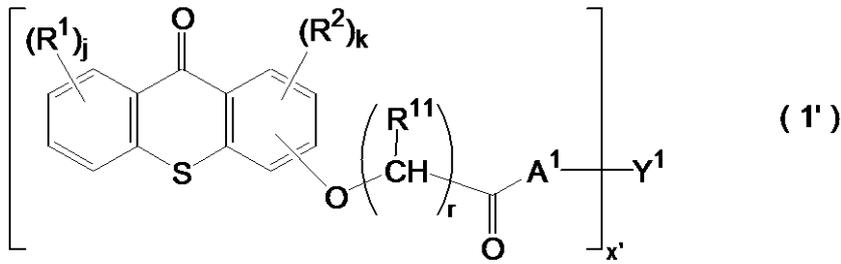
【請求項1】

(工程 a) インク組成物を支持体上に吐出する工程、及び、  
 (工程 b) 該インク組成物に酸素分圧 0 . 1 5 a t m 以下にて活性線を照射して前記インク組成物を硬化する工程を含み、  
 前記支持体は、膜厚が 1 0 μ m 以上 9 0 μ m 以下であり、かつ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分を少なくとも1つ含有する樹脂フィルムであり、  
 前記インク組成物は、(成分 A) 重合性化合物、及び、(成分 B) 重合開始剤を含有し、  
 前記成分 A として、(成分 A - 1) 多官能(メタ)アクリレート化合物、(成分 A - 2) 単官能(メタ)アクリレート化合物、及び(成分 A - 3) N - ビニルラクタム類を合計してインク組成物全体の 6 0 質量% 以上含有し、  
 前記成分 B として、(成分 B - 1) 分子量が 3 4 0 以上のビスアシルホスフィン化合物、(成分 B - 2) 分子量が 3 4 0 以上の - アミノケトン化合物、(成分 B - 3) 下記式(1)で表される化合物、及び、(成分 B - 4) 下記式(2)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つを含有し、かつ、  
 前記成分 B として、成分 B - 3 及び/又は成分 B - 4 を含有し、  
 前記成分 B として、分子量が 3 4 0 未満の重合開始剤を含有しないか、又は、分子量が 3 4 0 未満の重合開始剤の含有量がインク組成物全体の 1 質量% 以下であることを特徴と

する

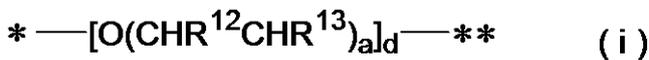
インクジェット記録方法。

【化1】



(式(1')中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、jはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、kはそれぞれ独立に0~3の整数を表し、j及びkが2以上の整数のとき、複数存在するR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、rはそれぞれ独立に1~6の整数を表し、x'は2~4の整数を表し、Y<sup>1</sup>は少なくともx'個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物からx'個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、A<sup>1</sup>は下記(i)~(iii)よりなる群から選択される基を表し、式(2')中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、mはそれぞれ独立に0~4の整数を表し、nはそれぞれ独立に0~3の整数を表し、m及びnが2以上の整数のとき、複数存在するR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>21</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、tはそれぞれ独立に1~6の整数を表し、y'は2~4の整数を表し、Y<sup>2</sup>は少なくともy'個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物からy'個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、A<sup>2</sup>は下記(i)~(iii)よりなる群から選択される基を表す。)

【化2】



(式(i)~式(iii)中、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>のいずれか一方は水素原子を表し、他方は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、aは1又は2の整数を表し、bは4又は5の整数を表し、dは1~20の整数を表す。なお、\*はカルボニル炭素との結合位置を示し、\*\*はY<sup>1</sup>との結合位置を示す。)

【請求項2】

前記活性線がLEDである、請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】

インク組成物が成分B-1及び/又は成分B-2、並びに、成分B-3及び/又は成分B-4を含有する、請求項1又は2に記載のインクジェット記録方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 4】

インク組成物が成分 A - 1、成分 A - 2 及び成分 A - 3 を含有する、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方法。

## 【請求項 5】

前記成分 A - 1 として、(成分 A - 1 - 1) 主鎖の原子数が 8 ~ 12 のジ(メタ)アクリレート化合物を含有する、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方法。

## 【請求項 6】

前記成分 A - 1 - 1 がエチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ドデカンジオールジ(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、及び、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される、請求項 5 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 7】

前記成分 A - 2 として、(成分 A - 2 - 1) 炭素数 9 ~ 10 の炭化水素基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物、(成分 A - 2 - 2) 芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物、及び、(成分 A - 2 - 3) 炭素数 12 ~ 18 の長鎖アルキル基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する、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方法。

## 【請求項 8】

前記成分 A - 2 - 1 が t - ブチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルアクリレート及びイソボルニルアクリレートよりなる群から選択される、請求項 7 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 9】

前記成分 A - 2 - 2 がフェノキシエチルアクリレートである請求項 7 又は 8 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 10】

前記成分 A - 3 として、N - ビニルカプロラクタムを含有する、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方法。

## 【請求項 11】

インク組成物が成分 B - 3 を含有する、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方法。

## 【請求項 12】

成分 B - 1 として、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイドを含有する、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方法。

## 【請求項 13】

分子量が 340 以上の - アミノケトン化合物として、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) - ブタノン - 1 及び/又は 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オンを含有する、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方法。

## 【請求項 14】

パッケージ印刷用である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法により得られた印刷物

10

20

30

40

50

。【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方法及び印刷物に関する。

【背景技術】

【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの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記録媒体上に直接画像形成を行うため、インク組成物を効率良く使用でき、特に小ロット生産の場合にランニングコストが安い。更に、騒音が少なく、画像記録方式として優れており、近年注目を浴びている。

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

従来のインクジェット記録用インク組成物として、特許文献1～3が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表2011-502188号公報

【特許文献2】特表2011-500932号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2010/330296号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、膜中成分の外部への溶出量（マイグレーション）が少なく、支持体が収縮（シュリンク）し難く、臭気が抑制され、硬化性に優れ、耐ブロッキング性に優れた印刷物が得られるインクジェット記録方法及び印刷物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

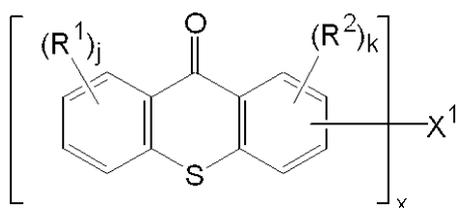
【0005】

本発明の上記課題は下記の<1>及び<17>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>～<16>と共に以下に記載する。

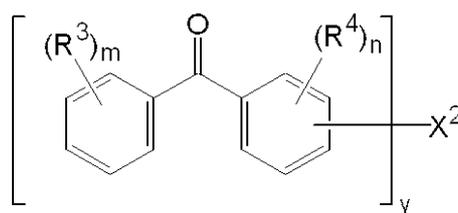
<1>（工程a）インク組成物を支持体上に吐出する工程、及び、（工程b）該インク組成物に酸素分圧0.15atm以下にて活性線を照射して前記インク組成物を硬化する工程を含み、前記支持体は、膜厚が10μm以上90μm以下であり、かつ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分を少なくとも1つ含有する樹脂フィルムであり、前記インク組成物は、（成分A）重合性化合物、及び、（成分B）重合開始剤を含有し、前記成分Aとして、（成分A-1）多官能（メタ）アクリレート化合物、（成分A-2）単官能（メタ）アクリレート化合物、及び（成分A-3）N-ビニルラクタム類を合計してインク組成物全体の60質量%以上含有し、前記成分Bとして、（成分B-1）分子量が340以上のビスアシルホスフィン化合物、（成分B-2）分子量が340以上の - アミノケトン化合物、（成分B-3）下記式（1）で表される化合物、及び、（成分B-4）下記式（2）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つを含有し、前記成分Bとして、分子量が340未満の重合開始剤を含有しないか、又は、分子量が340未満の重合開始剤の含有量がインク組成物全体の1質量%以下であることを特徴とするインクジェット記録方法、

【0006】

## 【化1】



(1)



(2)

(式(1)及び式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $x$ 及び $y$ は、それぞれ独立に2~4の整数を表し、 $j$ 及び $m$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 $k$ 及び $n$ はそれぞれ独立に0~3の整数を表し、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ 及び $n$ が2以上の整数のとき、複数存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、 $X^1$ はエーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300の $x$ 価の炭化水素鎖を表し、 $X^2$ はエーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300の $y$ 価の炭化水素鎖を表す。)

10

## 【0007】

- < 2 > 前記活性線がLEDである、< 1 >に記載のインクジェット記録方法、
- < 3 > インク組成物が成分B - 3及び/又は成分B - 4を含有する、< 1 >又は< 2 >に記載のインクジェット記録方法、
- < 4 > インク組成物が成分B - 1及び/又は成分B - 2、並びに、成分B - 3及び/又は成分B - 4を含有する、< 1 > ~ < 3 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、
- < 5 > インク組成物が成分A - 1、成分A - 2及び成分A - 3を含有する、< 1 > ~ < 4 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、
- < 6 > 前記成分A - 1として、(成分A - 1 - 1)主鎖の原子数が8~12のジ(メタ)アクリレート化合物を含有する、< 1 > ~ < 5 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、
- < 7 > 前記成分A - 1 - 1がエチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ノンジオールジ(メタ)アクリレート、デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ドデカンジオールジ(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、及び、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される、< 6 >に記載のインクジェット記録方法、
- < 8 > 前記成分A - 2として、(成分A - 2 - 1)炭素数9~10の炭化水素基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物、(成分A - 2 - 2)芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物、及び、(成分A - 2 - 3)炭素数12~18の長鎖アルキル基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する、< 1 > ~ < 7 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、
- < 9 > 前記成分A - 2 - 1が $t$ -ブチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート及びイソボルニルアクリレートよりなる群から選択される、< 8 >に記載のインクジェット記録方法、
- < 10 > 前記成分A - 2 - 2がフェノキシエチルアクリレートである< 8 >又は< 9 >に記載のインクジェット記録方法、
- < 11 > 前記成分A - 3として、N-ビニルカプロラクタムを含有する、< 1 > ~ < 10 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

20

30

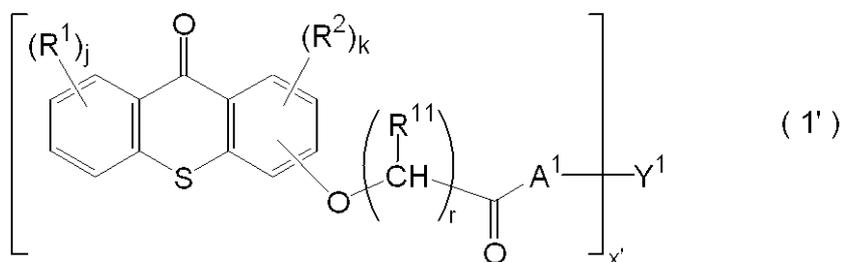
40

50

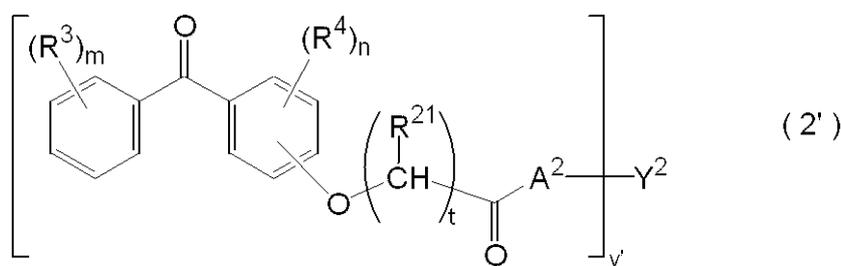
< 1 2 > 前記式 ( 1 ) で表される化合物が式 ( 1' ) で表される化合物であり、前記式 ( 2 ) で表される化合物が式 ( 2' ) で表される化合物である、< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録方法、

【 0 0 0 8 】

【化 2】



10



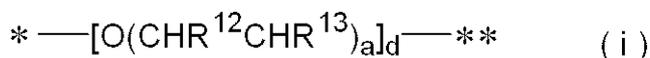
20

(式 ( 1' ) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $j$  及び  $k$  は式 ( 1 ) における  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $j$  及び  $k$  とそれぞれ同義であり、 $R^{11}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $r$  はそれぞれ独立に 1 ~ 6 の整数を表し、 $x'$  は 2 ~ 4 の整数を表し、 $Y^1$  は少なくとも  $x'$  個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から  $x'$  個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、 $A^1$  は下記 ( i ) ~ ( iii ) よりなる群から選択される基を表し、式 ( 2' ) 中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$  及び  $n$  は式 ( 2 ) における  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$  及び  $n$  とそれぞれ同義であり、 $R^{21}$  はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $t$  はそれぞれ独立に 1 ~ 6 の整数を表し、 $y'$  は 2 ~ 4 の整数を表し、 $Y^2$  は少なくとも  $y'$  個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から  $y'$  個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、 $A^2$  は下記 ( i ) ~ ( iii ) よりなる群から選択される基を表す。)

30

【 0 0 0 9 】

【化 3】



(式 ( i ) ~ 式 ( iii ) 中、 $R^{12}$  及び  $R^{13}$  のいずれか一方は水素原子を表し、他方は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $a$  は 1 又は 2 の整数を表し、 $b$  は 4 又は 5 の整数を表し、 $d$  は 1 ~ 2 0 の整数を表す。なお、\* はカルボニル炭素との結合位置を示し、\*\* は  $Y^1$  との結合位置を示す。)

40

【 0 0 1 0 】

< 1 3 > インク組成物が成分 B - 3 を含有する、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録方法、

< 1 4 > 成分 B - 1 として、ビス ( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル ) - フェニルホスフィンオキサイドを含有する、< 1 > ~ < 1 3 > のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録方法、

< 1 5 > 分子量が 3 4 0 以上の - アミノケトン化合物として、2 - ベンジル - 2 -

50

ジメチルアミノ - 1 - ( 4 - モルフォリノフェニル ) - ブタノン - 1 及び / 又は 2 - ジメチルアミノ - 2 - ( 4 - メチルベンジル ) - 1 - ( 4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル ) - ブタン - 1 - オンを含有する、 < 1 > ~ < 1 4 > のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録方法、

< 1 6 > パッケージ印刷用である、 < 1 > ~ < 1 5 > のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録方法、

< 1 7 > < 1 > ~ < 1 6 > のいずれか 1 つに記載のインクジェット記録方法により得られた印刷物。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、膜中成分の外部への溶出量（マイグレーション）が少なく、支持体が収縮（シュリンク）し難く、臭気が抑制され、硬化性に優れ、耐ブロッキング性に優れた印刷物が得られるインクジェット記録方法及び印刷物を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本発明に好適に使用されるインクジェット記録装置の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

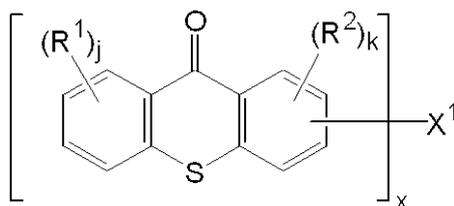
【 0 0 1 3 】

以下、本発明を詳細に説明する。

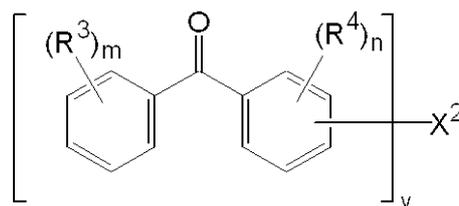
本発明のインクジェット記録方法は、（工程 a）インク組成物（以下、本発明のインク組成物、又は、単にインクともいう。）を支持体上に吐出する工程、及び、（工程 b）該インク組成物に酸素分圧 0 . 1 5 a t m 以下にて活性線を照射して前記インク組成物を硬化する工程を含み、前記支持体は、膜厚が 1 0 μ m 以上 9 0 μ m 以下であり、かつ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分を少なくとも 1 つ含有する樹脂フィルムであり、前記インク組成物は、（成分 A）重合性化合物、及び、（成分 B）重合開始剤を含有し、前記成分 A として、（成分 A - 1）多官能（メタ）アクリレート化合物、（成分 A - 2）単官能（メタ）アクリレート化合物、及び（成分 A - 3）N - ビニルラクタム類を合計してインク組成物全体の 6 0 質量 % 以上含有し、前記成分 B として、（成分 B - 1）分子量が 3 4 0 以上のビスアシルホスフィン化合物、（成分 B - 2）分子量が 3 4 0 以上の - アミノケトン化合物、（成分 B - 3）下記式（ 1 ）で表される化合物、及び、（成分 B - 4）下記式（ 2 ）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 つを含有し、前記成分 B として、分子量が 3 4 0 未満の重合開始剤を含有しないか、又は、分子量が 3 4 0 未満の重合開始剤の含有量がインク組成物全体の 1 質量 % 以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

【化 4】



( 1 )



( 2 )

（式（ 1 ）及び式（ 2 ）中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $x$ 及び $y$ は、それぞれ独立に 2 ~ 4 の整数を表し、 $j$ 及び $m$ はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、 $k$ 及び $n$ はそれぞれ独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ 及び $n$ が 2 以上の整数のとき、複数存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、 $X^1$ はエーテル結合及び / 又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数 2 ~ 3 0 0 の  $x$  価の炭化水素鎖を表し、 $X^2$ はエーテル結合及び / 又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数 2 ~ 3 0 0 の  $y$  価の炭化水素鎖を表す。

10

20

30

40

50

)

## 【0015】

なお、明細書中、数値範囲を表す「A～B」の記載は「A以上B以下」と同義である。また、前記「(成分A)重合性化合物」等を単に「成分A」等ともいう。また、「質量%」及び「質量部」は、それぞれ「重量%」及び「重量部」と同義である。

更に、本発明においては、「アクリレート」、「メタクリレート」の双方あるいはいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」と、「アクリル」、「メタクリル」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。

## 【0016】

従来の活性線硬化型のインクジェット記録方法により得た印刷物は、硬化膜から未反応のモノマー、重合開始剤、重合開始剤残渣等が移動するという問題があり、特に、食品包装用等のパッケージ印刷に使用する場合には、パッケージ内包物に転写する量、所謂マイグレーション(溶出、転移)量が多いという問題があった。また、硬化膜の臭気が強く、内包物や周囲の食品に臭いが移るといった問題もあった。

更に、活性線硬化型のインクジェット印刷では、硬化時に印刷物の一部が収縮(シュリンク)しやすいとの問題があり、特に、食品包装用の比較的薄い(例えば、10～90μm)の記録媒体(支持体)に印刷した場合に、シュリンクの問題が顕著であった。

また、パッケージ印刷に求められる高生産性に適した高い硬化感度が求められている。

本発明は、上記の構成を採用することにより、膜中成分の外部への溶出量(マイグレーション)が少なく、支持体が収縮(シュリンク)し難く、印刷物の臭気が抑制され、硬化性に優れ、更に、耐ブロッキング性に優れる印刷物が得られるインクジェット記録方法を提供することができる。

## 【0017】

詳細な機構は不明であるが、成分Aとして特定組成を採用することにより、硬化膜に架橋構造が形成され、マイグレーションが抑制され、基材への密着性に優れる印刷物が得られるものと推定される。また、成分Bとして、分子量が大きい重合開始剤を使用することにより、重合開始剤が膜内を移動し難く、また、揮発し難いと考えられる。特に、成分B-1及び/又は成分B-2と、成分B-3及び/又は成分B-4という特定の組み合わせで重合開始剤を併用することにより、良好な硬化性が得られる結果、生成する硬化膜中のポリマー分子量が大きく、かつ、成分Aの架橋率が高まり、膜中に残存する重合開始剤の分解物、モノマーなどの残渣が膜外に溶出し難くなる。この結果、硬化膜からのマイグレーション、臭気、及び、ブロッキングが抑制される、と考えられる。更に、成分B-1～成分B-4よりなる群から選択される重合開始剤を使用することにより、高感度となることが分かった。

また、本発明では、支持体上に吐出したインク組成物に対する活性線の照射を、低酸素分圧下で行う。これにより、酸素により重合阻害が抑制され、硬化性が高まると考えられる。更に、その機構は不明であるが、低酸素分圧下で活性線を照射することにより、膜厚が薄い支持体を使用した場合であっても、シュリンク(収縮)が抑制されることを見いだした。

以下、本発明のインク組成物について、詳細に説明する。

## 【0018】

## 1. インク組成物

本発明のインク組成物は、(成分A)重合性化合物、及び、(成分B)重合開始剤を含有し、前記成分Aとして、(成分A-1)多官能(メタ)アクリレート化合物、(成分A-2)単官能アクリレート化合物、及び(成分A-3)N-ビニル化合物を合計してインク組成物全体の60質量%以上含有し、前記成分Bとして、(成分B-1)分子量が340以上のビスアシルホスフィン化合物、(成分B-2)分子量が340以上の-アミノケトン化合物、(成分B-3)前記式(1)で表される化合物、及び、(成分B-4)前記式(2)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つを含有し、前記成分Bとして、分子量が340未満の重合開始剤を含有しないか、又は、分子量が340未

10

20

30

40

50

満の重合開始剤の含有量がインク組成物全体の1質量%以下であることを特徴とする。

【0019】

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

【0020】

(成分A)重合性化合物

本発明のインク組成物は、(成分A)重合性化合物を含有し、成分Aとして(成分A-1)多官能(メタ)アクリレート化合物、(成分A-2)単官能(メタ)アクリレート化合物、及び(成分A-3)N-ビニル化合物を含有してインク組成物全体の60質量%以上含有する。なお、成分A-1~成分A-3のうち、1種のみを含有していてもよく、複数種を含有していてもよいが、少なくとも、成分A-1、成分A-2及び成分A-3を含有することが好ましい。また、成分A-1~成分A-3以外の重合性化合物を含有してもよい。

10

成分A-1~成分A-3の合計は、インク組成物全体の60質量%以上であり、60~97質量%であることが好ましく、70~95質量%であることがより好ましく、80~95質量%であることが更に好ましい。

インク組成物中の成分A-1~A-3の合計量が前記範囲内であると、硬化性に優れ、マイグレーションが抑制されると共に、基材密着性に優れ、また、基材のシュリンクが抑制される。

20

【0021】

(成分A-1)多官能(メタ)アクリレート化合物

本発明のインク組成物は、(成分A-1)多官能(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Aを含有することにより、硬化膜に架橋構造が形成され、マイグレーションが抑制される。

成分A-1としては、多官能(メタ)アクリレートモノマー、及び多官能(メタ)アクリレートオリゴマーが例示される。すなわち、(成分A-1)多官能(メタ)アクリレート化合物は、多官能(メタ)アクリレートモノマー及び/又は多官能(メタ)アクリレートオリゴマーであることが好ましく、少なくとも2官能(メタ)アクリレート化合物を含有することがより好ましい。

30

また、2官能(メタ)アクリレート化合物は、2官能アクリレート化合物であることが好ましく、少なくともジアクリレートモノマーを含有することが特に好ましい。

【0022】

(成分A-1)多官能(メタ)アクリレート化合物としては、(成分A-1-1)主鎖の原子数が8~12のジ(メタ)アクリレート化合物(ジ(メタ)アクリレートモノマー)が好ましく例示される。

なお、本発明において、モノマーとは分子量が1,000未満の化合物であり、オリゴマーとは、一般に有限個(一般的には5~100個)のモノマーが結合した重合体であり、重量平均分子量が1,000以上である。

40

また、本発明において、(メタ)アクリレートモノマーとは、分子内に(メタ)アクリロイルオキシ基を1つ以上含有し、かつ、分子量が1,000未満の化合物を意味する。

本発明において、(メタ)アクリレートモノマーの分子量は700以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、226~358であることが更に好ましく、242~300であることが特に好ましい。分子量が上記範囲内であると、印刷物のマイグレーション及び臭気の抑制と、反応性とを両立できる。

【0023】

(成分A-1-1)主鎖の原子数が8~12のジ(メタ)アクリレート化合物

本発明において、成分Aとして、(成分A-1-1)主鎖の原子数が8~12のジ(メ

50

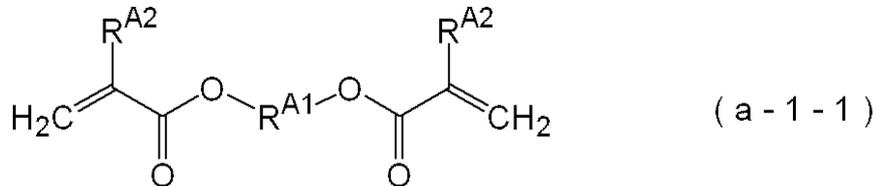
タ) アクリレート化合物(モノマー)を含有することが好ましい。成分 A - 1 - 1 を含有することにより、架橋性に優れ、膜成分の外部へのマイグレーションが抑制され、基材との密着性に優れた印刷物を得ることができる。また、前記成分 A - 1 - 1 は、硬化膜に適度な柔軟性を与えると共に、モノマーとしての粘度が低く、吐出性に優れたインク組成物を与える。

【0024】

成分 A - 1 - 1 は、以下の式 ( a - 1 - 1 ) で表される化合物であることが好ましい。

【0025】

【化5】



10

(式 ( a - 1 - 1 ) 中、 $\text{R}^{\text{A}1}$  は、主鎖の原子数が 8 ~ 12 の 2 価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{A}2}$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

【0026】

式 ( a - 1 - 1 ) 中、 $\text{R}^{\text{A}1}$  は、主鎖の原子数が 8 ~ 12 の 2 価の連結基を表し、主鎖の原子数とは、 $\text{R}^{\text{A}1}$  の 2 箇所のアクリレート基との連結部分を結ぶ主鎖を構成する最短の原子数が 8 ~ 12 であることを意味する。主鎖がエーテル結合 ( - O - ) を有する場合には、エーテル結合を構成する酸素原子もカウントされる。主鎖の原子は、炭素原子又は酸素原子であることが好ましい。

20

より具体的には、式 ( a - 1 - 1 ) で表される化合物が、ジエチレングリコールジアクリレートである場合には、主鎖の原子数は 5 であり、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジアクリレート (両末端エチレンオキシド 1 モル変性ネオペンチルグリコールジアクリレート) の場合には、主鎖の原子数は 9 である。

【0027】

式 ( a - 1 - 1 ) 中、 $\text{R}^{\text{A}2}$  は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。また、式 ( a - 1 - 1 ) 中、2 つある  $\text{R}^{\text{A}2}$  は同一でも異なってもよいが、合成上の観点から同一であることが好ましい。

30

【0028】

成分 A - 1 - 1 としては、エチレンオキシド ( E O ) 変性ネオペンチルグリコールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 9 )、プロピレンオキシド ( P O ) 変性ネオペンチルグリコールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 9 )、E O 変性ヘキサンジオールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 9 )、P O 変性ヘキサンジオールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 9 )、オクタンジオールジ ( メタ ) アクリレート、ノナンジオールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 9 )、デカンジオールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 10 )、ドデカンジオールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 12 )、トリプロピレングリコールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 8 )、トリエチレングリコールジ ( メタ ) アクリレート ( 主鎖の原子数 = 8 ) 等が挙げられ、マイグレーション、臭気、シュリンクの抑制及び硬化膜の柔軟性の観点から、より好ましくはトリエチレングリコールジアクリレート及び P O 変性ネオペンチルグリコールジアクリレートである。

40

【0029】

成分 A - 1 - 1 は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

成分 A - 1 - 1 の含有量は、インク組成物全体の 10 ~ 80 質量%であることが好ましく、15 ~ 75 質量%であることがより好ましく、20 ~ 45 質量%であることが特に好ましい。

【0030】

本発明において、(成分 A - 1) 多官能 ( メタ ) アクリレート化合物として、成分 A -

50

1 - 1に加え、更に、(成分A - 1 - 2)その他の多官能(メタ)アクリレートモノマーを含有していてもよい。

(成分A - 1 - 2)その他の多官能(メタ)アクリレートモノマー

その他の2官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、具体的には、ジプロピレングリコールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3 - メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、が好ましく挙げられる。

【0031】

また、3官能以上の(メタ)アクリレート化合物としては、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、トリメチロールエタントリ(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、オリゴエステル(メタ)アクリレートが例示できる。

10

【0032】

多官能(メタ)アクリレートモノマーは、インク粘度を低粘度に保持する観点から、モノマー単体での25における粘度が3 ~ 20 mPa · secであることが好ましく、より好ましくは6 ~ 15 mPa · secである。また、2官能(メタ)アクリレートモノマーの25における粘度が上記の範囲内であることがより好ましく、2官能アクリレートモノマーの25における粘度が上記の範囲内であることが特に好ましい。

20

【0033】

本発明において、多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、硬化膜に架橋構造を形成し、マイグレーション、臭気、ブロッキングを抑制しつつ、印刷物のシュリンクを抑制し、また、インク組成物をインクジェットに適した低粘度に保持する観点から、2官能アクリレートモノマーを使用することが好ましい。

2官能アクリレートモノマーの含有量は、インク組成物の全質量に対し、10質量%以上80質量%以下であることが好ましく、15質量%以上75質量%以下であることがより好ましく、20質量%以上45質量%以下であることが更に好ましい。

3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーを含有する場合、印刷物のシュリンクを抑制し、インク粘度を低粘度に保持する観点から、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーの含有量は、インク組成物全体の30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下が更に好ましい。

30

また、後述する単官能(メタ)アクリレートモノマーを含有する場合、マイグレーション、臭気及びブロッキングを抑制する観点から、インク組成物全体の60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

【0034】

(成分A - 1 - 3)多官能(メタ)アクリレートオリゴマー

本発明のインク組成物は、成分A - 1として、(成分A - 1 - 3)多官能(メタ)アクリレートオリゴマーを含有してもよい。

オリゴマーは、一般に有限個(一般的には5 ~ 100個)のモノマーが結合した重合体であり、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する公知のオリゴマーを任意に選択可能であるが、本発明においては、多官能(メタ)アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は1,000以上であり、1,000 ~ 5,000であることが好ましく、1,500 ~ 4,500であることがより好ましく、2,000 ~ 4,000であることが特に好ましい。重量平均分子量が上記範囲内であると、硬化膜のマイグレーション、臭気及びブロッキングを抑制しつつ、インクの粘度をインクジェットに適した粘度範囲にすることができる。

40

また、重量平均分子量は1,000以上であるが、オリゴマーが分子量分布を有する場合、分子量が1,000以下の成分が多官能(メタ)アクリレートオリゴマー全体に対して5質量%以下であることが、マイグレーション抑制の観点から好ましい。

50

前記ジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ有し、2～6官能であることが好ましく、2～4官能であることがより好ましく、2又は3官能であることが更に好ましく、2官能であることが特に好ましい。また、多官能(メタ)アクリレートオリゴマーは、多官能アクリレートオリゴマーであることが好ましい。

【0035】

本発明における多官能(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、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(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートがより好ましく、ウレタン(メタ)アクリレートが更に好ましい。

ウレタン(メタ)アクリレートとしては、脂肪族ウレタン(メタ)アクリレート、芳香族ウレタン(メタ)アクリレートが好ましく挙げられるが、脂肪族ウレタン(メタ)アクリレートがより好ましく挙げられる。

また、ウレタン(メタ)アクリレートは、4官能以下のウレタン(メタ)アクリレートであることが好ましく、2官能のウレタン(メタ)アクリレートであることがより好ましい。

ウレタン(メタ)アクリレートを含有することにより、基材の密着性に優れ、硬化性に優れたインク組成物が得られる。

成分A-2について、オリゴマーハンドブック(古川淳二監修、(株)化学工業日報社)も参照することができる。

【0036】

また、多官能(メタ)アクリレートオリゴマーの市販品としては、以下に示すものが例示できる。

ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、第一工業製薬(株)製のR1204、R1211、R1213、R1217、R1218、R1301、R1302、R1303、R1304、R1306、R1308、R1901、R1150等や、ダイセル・サイテック(株)製のEBECRYLシリーズ(例えば、EBECRYL230、270、4858、8402、8804、8807、8803、9260、1290、1290K、5129、4842、8210、210、4827、6700、4450、220)、新中村化学工業(株)製のNKオリゴU-4HA、U-6HA、U-15HA、U-108A、U200AX等、東亜合成(株)製のアロニックスM-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-1960等が挙げられる。

ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、ダイセル・サイテック(株)製のEBECRYLシリーズ(例えば、EBECRYL770、IRR467、81、84、83、80、675、800、810、812、1657、1810、IRR302、450、670、830、870、1830、1870、2870、IRR267、813、IRR483、811等)、東亜合成(株)製のアロニックスM-6100、M-6200、M-6250、M-6500、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050等が挙げられる。

また、エポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ダイセル・サイテック(株)製のEBECRYLシリーズ(例えば、EBECRYL600、860、2958、3411、3600、3605、3700、3701、3703、3702、3708、RD X63182、6040等)等が挙げられる。

【0037】

多官能(メタ)アクリレートオリゴマーは、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明のインク組成物における成分A-2の含有量としては、インク組成物の全質量に対し、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

【0038】

(成分A-2)単官能(メタ)アクリレート化合物

10

20

30

40

50

本発明のインク組成物は、(成分A)重合性化合物として、(成分A-2)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く、成分A-2は、単官能(メタ)アクリレートモノマーであることが好ましい。

成分A-2としては、(成分A-2-1)炭素数9~10の炭化水素基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物、及び、(成分A-2-2)芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物よりなる群から選択される少なくとも1つを含有することが好ましい。

【0039】

(成分A-2-1)炭素数9~10の炭化水素基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物

10

本発明において、(成分A-2)単官能(メタ)アクリレート化合物として、(成分A-2-1)炭素数9~10の炭化水素基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物を含有することが好ましく、成分A-2-1は、炭素数9~10の炭化水素基を分子内に有する単官能アクリレート化合物であることがより好ましい。

成分A-2-1は、膜の硬度を向上させ、硬化膜中の低分子成分の移動を抑制することから、マイグレーション及び臭気の抑制に優れる印刷物が得られるものと推定される。

一般に、炭素数9~10の炭化水素基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物は、酸素重合阻害を受けやすく、大気中では硬化性の点で問題を生じる場合がある。本発明では、低酸素分圧の雰囲気にて活性線を照射するため、酸素重合阻害の程度が低く、良好な硬化特性を得ることができる。また、成分A-2-1は、モノマーの粘度が低く、成分A-2-1を含有することでインクジェットに適した粘度が得られるので好ましい。

20

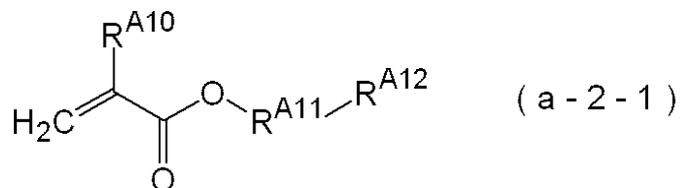
ここで、成分A-2は、(メタ)アクリロイルオキシ基を分子内に1つのみ有し、他に重合性基を有していない化合物を意味する。なお、例えば、後述するジシクロペンテニル基は、脂肪族環に不飽和結合を有しているが、このような不飽和結合は重合性が極めて低く、本発明において重合性基には該当しない。

【0040】

成分A-2-1は、下記式(a-2-1)で表される化合物であることが好ましい。

【0041】

【化6】



30

【0042】

式(a-2-1)中、 $\text{R}^{\text{A}10}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{A}11}$ は、単結合又は(ポリ)アルキレンオキシ基を表し、 $\text{R}^{\text{A}12}$ は炭素数9~10の炭化水素基を表す。

【0043】

式(a-2-1)中、 $\text{R}^{\text{A}10}$ は、水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

40

式(a-2-1)中、 $\text{R}^{\text{A}11}$ は、単結合又は(ポリ)アルキレンオキシ基を表し、「(ポリ)アルキレンオキシ基」とは、アルキレンオキシ基又は2以上のアルキレンオキシ基が結合したポリアルキレンオキシ基を表す。該アルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基が好ましく、エチレンオキシ基がより好ましい。 $\text{R}^{\text{A}11}$ は、単結合又はエチレンオキシ基であることが特に好ましい。

式(a-2-1)中、 $\text{R}^{\text{A}12}$ は、炭素数9~10の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、環状炭化水素基であることが好ましい。環状炭化水素基は、単環でも多環でもよいが、多環構造を有していることが好ましい。また、飽和炭化水素環でもよく、不飽和結合を有する不飽和炭化水素環でもよく、特に限定されない。なお、炭素数9~10の炭化水素基は、環を形成する炭素のみではなく、 $\text{R}^{\text{A}12}$ の全体の炭素数を意味する。

50

## 【0044】

成分A-2-1としては、イソボルニル(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)エチルアクリレート等が例示され、臭気及び低揮発性の観点から、4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレートがより好ましい。

## 【0045】

成分A-2-1のインク組成物全体に対する含有量は、5~50質量%であることが好ましく、10~45質量%であることがより好ましく、15~35質量%であることが更に好ましい。成分A-2-1の含有量が上記範囲内であると、マイグレーション及び臭気が抑制された印刷物が得られる。

10

## 【0046】

(成分A-2-2)芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物

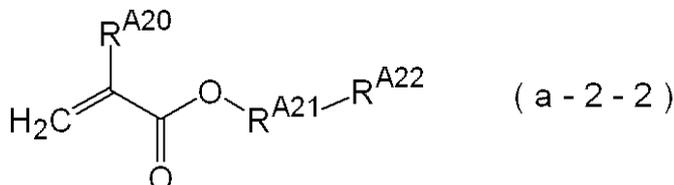
本発明において、(成分A-2)単官能(メタ)アクリレート化合物として、(成分A-2-2)芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物を好ましく使用できる。芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物の芳香族基の環状構造には、O、N、S等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

成分A-2-2は、下記式(a-2-2)で表される化合物であることが好ましい。

20

## 【0047】

## 【化7】



## 【0048】

上記式(a-2-2)において、R<sup>A20</sup>は水素原子、又は、メチル基を表す。

R<sup>A21</sup>は、単結合、エーテル結合(-O-)、エステル結合(-C(O)O-又は-O C(O)-)、アミド結合(-C(O)NH-、又は、-NH C(O)-)、カルボニル結合(-C(O)-)、分岐を有していてもよい炭素数20以下のアルキレン基、又はこれらを組み合わせた連結基であり、単結合、又は、エーテル結合、エステル結合及び炭素数20以下のアルキレン基よりなる群から選択された基又は結合を有するものが好ましい。

30

R<sup>A22</sup>は単環芳香族基及び多環芳香族基を含む芳香族基を表し、前記芳香族基の環状構造には、O、N、S等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

## 【0049】

R<sup>A22</sup>における芳香族基として好ましいものは、単環芳香族であるフェニル基のほか、2~4つの環を有する多環芳香族基が例示できる。

40

前記多環芳香族基として具体的には、ナフチル基、アントリル基、1H-インデニル基、9H-フルオレニル基、1H-フェナレニル基、フェナントレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、ナフタセニル基、テトラフェニル基、ピフェニレニル基、as-インダセニル基、s-インダセニル基、アセナフチレニル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、クリセニル基、プレイアデニル基等が好ましく挙げられる。

## 【0050】

これらの芳香族基は、O、N、S等のヘテロ原子を含む芳香族複素環基であってもよい。具体的には、フリル基、チエニル基、1H-ピロリル基、2H-ピロリル基、1H-ピラゾリル基、1H-イミダゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル

50

基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアゾイル基、テトラゾイル基等の単環芳香族複素環基が挙げられる。

また、チアントレニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、イソクロメニル基、キサントニル基、フェノキサチニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、 $\beta$ -カルボリイル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、ピロリジニル (pyrroliziny) 基等の多環芳香族複素環基が挙げられる。

10

## 【0051】

上記の芳香族基は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、チオール基、シロキサン基、炭素数30以下の置換基を1又は2以上有していてもよい。例えば無水フタル酸や無水フタルイミドのように芳香族基が有する2以上の置換基でO、N、S等のヘテロ原子を含む環状構造を形成してもよい。

## 【0052】

これらの中でも、芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましく、フェノキシエチルアクリレートが最も好ましい。

## 【0053】

(成分A-2-3)炭素数12~18の長鎖アルキル基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物

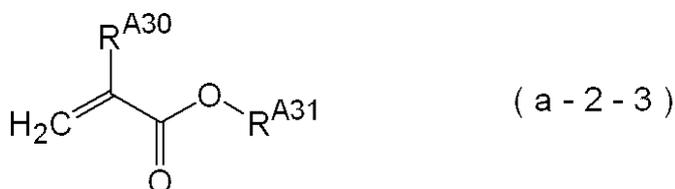
20

本発明において、前記成分A-2-1及び成分A-2-2に加え、(成分A-2-3)炭素数12~18の長鎖アルキル基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物を含有していてもよい。炭素数12以上の長鎖アルキル基を分子内に有することにより、マイグレーション及び臭気が抑制され、炭素数が18以下であることにより、インクを低粘度に保持することができる。

成分A-2-3は、下記式(a-2-3)で表される化合物であることが好ましい。

## 【0054】

## 【化8】



30

## 【0055】

式(a-2-3)中、 $\text{R}^{\text{A}30}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{A}31}$ は、炭素数12~18のアルキル基を表す。

## 【0056】

式(a-2-3)中、 $\text{R}^{\text{A}30}$ は、水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが好ましい。

40

式(a-2-3)中、 $\text{R}^{\text{A}31}$ は、炭素数12~18のアルキル基を表し、該アルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよいが、直鎖状であることが好ましい。

## 【0057】

成分A-2-3としては、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートが例示される。

## 【0058】

成分A-2-3は1種単独で使用してもよく、複数種を併用してもよい。

成分A-2-3のインク組成物全体に対する含有量は、2~20質量%であることが好ましく、3~15質量%であることがより好ましい。

50

## 【 0 0 5 9 】

なお、本発明において、前記成分 A - 2 - 1 ~ A - 2 - 3 以外のその他の単官能（メタ）アクリレート化合物を含有してもよい。

## 【 0 0 6 0 】

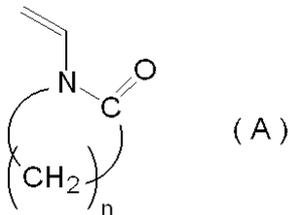
（成分 A - 3）N - ビニルラクタム類

本発明のインク組成物は、成分 A として、（成分 A - 3）N - ビニルラクタム類を含有することが好ましい。

成分 A - 3 としては、式（A）で表される化合物が好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

## 【化 9】



## 【 0 0 6 2 】

式（A）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、上記 N - ビニルラクタム類は、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ていてもよく、飽和又は不飽和環構造を連結していてもよい。

成分 A - 3 は、1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 3 】

成分 A - 3 の含有量は、インク組成物の全質量に対し、5 質量% 以上 40 質量% 以下であることが好ましく、10 質量% 以上 35 質量% 以下であることがより好ましく、15 質量% 以上 30 質量% 以下であることが更に好ましい。上記範囲であると、柔軟性に優れた印刷物が得られる。

## 【 0 0 6 4 】

本発明において、インク組成物は、（成分 A - 1）多官能（メタ）アクリレート化合物、（成分 A - 2）単官能（メタ）アクリレート化合物、及び（成分 A - 3）N - ビニルラクタム類を合計してインク組成物全体の 60 質量% 以上含有し、60 ~ 97 質量% であることが好ましく、70 ~ 95 質量% であることがより好ましく、80 ~ 95 質量% であることが更に好ましい。本発明において、インク組成物は、少なくとも成分 A - 1 を含有することが好ましく、少なくとも成分 A - 1 及び成分 A - 2 を含有することがより好ましく、成分 A - 1、成分 A - 2 及び成分 A - 3 を含有することが更に好ましい。

また、ジ（メタ）アクリレート化合物、単官能（メタ）アクリレート化合物、及び、N - ビニルラクタム類を合計してインク組成物全体の 60 質量% 以上含有することが好ましく、60 ~ 97 質量% であることがより好ましく、70 ~ 95 質量% であることが更に好ましく、80 ~ 95 質量% であることが特に好ましい。

更に、ジアクリレートモノマー、単官能アクリレートモノマー、及び、N - ビニルラクタム類を合計して、インク組成物全体の 60 質量% 以上含有することが好ましく、60 ~ 97 質量% であることがより好ましく、70 ~ 95 質量% であることが更に好ましく、80 ~ 95 質量% であることが更に好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

本発明においてインク組成物は、（成分 A）重合性化合物として、（成分 A - 1 - 1）主鎖の原子数が 8 ~ 12 のジ（メタ）アクリレート化合物、（成分 A - 2 - 1）炭素数 9

10

20

30

40

50

～ 10 の炭化水素基を分子内に有する単官能（メタ）アクリレート化合物、（成分 A - 2 - 2）芳香族基を有する単官能（メタ）アクリレート化合物、（成分 A - 2 - 3）炭素数 12 ～ 18 の長鎖アルキル基を分子内に有する単官能（メタ）アクリレート化合物、及び、（成分 A - 3）N - ビニルラクタム類よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含有することが好ましく、（成分 A - 1 - 1）主鎖の原子数が 8 ～ 12 のジアクリレート化合物、（成分 A - 2 - 1）炭素数 9 ～ 10 の炭化水素基を分子内に有する単官能アクリレート化合物、及び、（成分 A - 3）N - ビニルカプロラクタムよりなる群から選択される少なくとも 1 種を含有することがより好ましい。

また、少なくとも成分 A - 1 - 1 及び成分 A - 2 - 1 を含有することが好ましく、少なくとも成分 A - 1 - 1、成分 A - 2 - 1 及び成分 A - 3 を含有することがより好ましく、成分 A - 1 - 1、成分 A - 2 - 1、成分 A - 2 - 3 及び成分 A - 3 を含有することが更に好ましい。

10

#### 【 0 0 6 6 】

（成分 A - 4）その他の重合性化合物

本発明のインク組成物は、前記成分 A - 1 ～ 成分 A - 3 に加え、（成分 A - 4）その他の重合性化合物を含有してもよい。

その他の重合性化合物としては、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、（メタ）アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

20

#### 【 0 0 6 7 】

更に、その他の重合性化合物としては、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、（株）シーエムシー出版）；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）等に記載の市販品又は業界で公知のラジカル重合性又は架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

他の重合性化合物の分子量は、80 ～ 2,000 であることが好ましく、80 ～ 1,000 であることがより好ましく、80 ～ 800 であることが更に好ましい。

30

#### 【 0 0 6 8 】

本発明のインク組成物が他の重合性化合物を含有する場合、本発明のインク組成物における他の重合性化合物の含有量は、インク組成物の全質量に対し、1 ～ 40 質量% が好ましく、3 ～ 30 質量% がより好ましく、5 ～ 25 質量% が特に好ましい。

#### 【 0 0 6 9 】

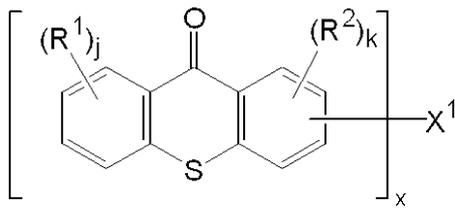
（成分 B）重合開始剤

本発明のインク組成物は、（成分 B）重合開始剤として、（成分 B - 1）分子量が 340 以上のビスアシルホスフィン化合物、（成分 B - 2）分子量が 340 以上の - アミノケトン化合物、（成分 B - 3）下記式（1）で表される化合物、及び、（成分 B - 4）下記式（2）で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 つを含有する。また、分子量 340 未満の重合開始剤を含有しないか、分子量が 340 未満の重合開始剤の含有量が、インク組成物全体の 1 質量% 以下である。

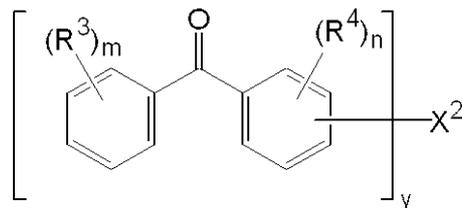
40

#### 【 0 0 7 0 】

## 【化10】



(1)



(2)

(式(1)及び式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $x$ 及び $y$ は、それぞれ独立に2~4の整数を表し、 $j$ 及び $m$ はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 $k$ 及び $n$ はそれぞれ独立に0~3の整数を表し、 $j$ 、 $k$ 、 $m$ 及び $n$ が2以上の整数のとき、複数存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、 $X^1$ はエーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300の $x$ 価の炭化水素鎖を表し、 $X^2$ はエーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300の $y$ 価の炭化水素鎖を表す。)

10

## 【0071】

なお、本発明における重合開始剤は、活性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。また、重合開始剤のラジカル発生効率を高める機能を有する化合物(いわゆる、共開始剤)も含まれる。

20

## 【0072】

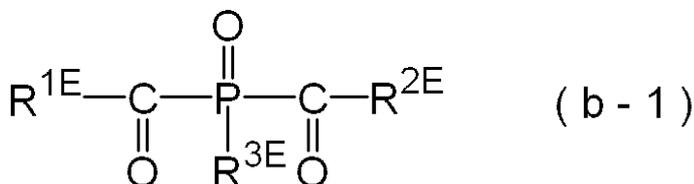
(成分B-1)分子量340以上のビスアシルホスフィン化合物

成分B-1としては、分子量340以上のビスアシルホスフィンオキシド化合物であることが好ましく、分子量340以上のビスアシルホスフィンオキシド化合物としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、下記式(b-1)で表される化合物のうち、分子量が340以上の化合物であることが好ましい。

成分B-1は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0073】

## 【化11】



(式(b-1)中、 $R^{1E}$ 、 $R^{2E}$ 及び $R^{3E}$ はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、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。)

## 【0074】

成分B-1としては、公知のビスアシルホスフィンオキシド化合物の中で、分子量が340以上のものが使用できる。例えば、特開平3-101686号公報、特開平5-345790号公報、特開平6-298818号公報に記載のビスアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられる。

40

具体例としては、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-クロロフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジクロ

50

ロベンゾイル) デシルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロロベンゾイル) - 4 - オクチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロロ - 3, 4, 5 - トリメトキシベンゾイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジクロロ - 3, 4, 5 - トリメトキシベンゾイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2 - ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 4 - プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - メトキシ - 1 - ナフトイル) - 4 - エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2 - クロロ - 1 - ナフトイル) - 2, 5 - ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

10

## 【0075】

これらの中でも、成分B - 1としては、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (IRGACURE 819、BASFジャパン社製)、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキサイドが好ましく、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイドが特に好ましい。

20

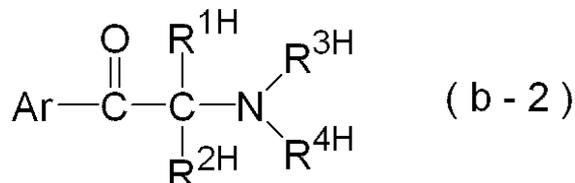
## 【0076】

(成分B - 2) 分子量340以上の - アミノケトン化合物

成分B - 2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、以下の式 (b - 2) で表される化合物のうち、分子量が340以上の化合物であることが好ましい。なお、成分B - 2は、1種単独で使用してもよく、複数種を併用してもよい。

## 【0077】

## 【化12】



30

## 【0078】

前記式 (b - 2) 中、Arは、-SR<sup>5H</sup>あるいは-N(R<sup>7H</sup>)(R<sup>8H</sup>)で置換されているフェニル基を表し、R<sup>5H</sup>は水素原子又はアルキル基を表し、R<sup>1H</sup>及びR<sup>2H</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基を表し、R<sup>3H</sup>及びR<sup>4H</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ置換された炭素数2~4のアルキル基又は炭素数3~5のアルケニル基を表す。R<sup>1H</sup>とR<sup>2H</sup>とは互いに結合して炭素数2~9のアルキレン基を構成してもよい。R<sup>3H</sup>とR<sup>4H</sup>とは互いに結合して炭素数3~7のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に-O-又は-N(R<sup>6H</sup>)-を含むものであってもよい。R<sup>6H</sup>は、炭素数1~4のアルキル基を表す。R<sup>7H</sup>及びR<sup>8H</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ置換された炭素数2~4のアルキル基又は炭素数3~5のアルケニル基を表す。R<sup>7H</sup>とR<sup>8H</sup>とは互いに結合して炭素数3~7のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に-O-又は-N(R<sup>6H</sup>)-を含むものであってもよい。ここで、R<sup>6H</sup>は前記したものと同義である。

40

## 【0079】

前記 - アミノケトン化合物の例としては、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) - ブタノン - 1 (Irgacure 369、BASFジ

50

ヤパン製)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(Irgacure 379)が挙げられる。

また、成分B-1-2として、高分子の-アミノケトン化合物も好ましく、具体的には、ポリエチレングリコールジ{-4-[4-(2-ジメチルアミノ-2-ベンジル)ブタノイルフェニル]ピペラジン}(Omni pol 910、平均分子量1,032、Insight High Technology製)が挙げられる。

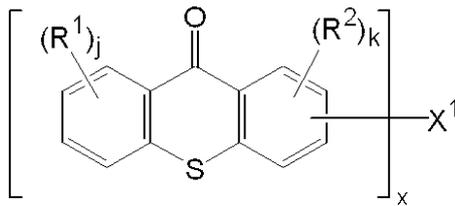
【0080】

(成分B-3)式(1)で表される化合物

本発明のインク組成物は、成分Bとして(成分B-3)式(1)で表される化合物を含むことが好ましい。

【0081】

【化13】



(1)

(式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、jは0~4の整数を表し、kは0~3の整数を表し、xは2~4の整数を表し、j及びkが2以上の整数のとき、複数存在するR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよく、X<sup>1</sup>はエーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300のx個の炭化水素鎖を表す。)

【0082】

式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、前記炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、炭素数2~3のアルキル基であることがより好ましく、エチル基又はイソプロピル基であることが更に好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が例示され、塩素原子であることが好ましい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、エチル基、イソプロピル基又は塩素原子であることが特に好ましい。

式(1)中、jは0~4の整数を表し、0~2であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。jが2以上の整数の場合、複数存在するR<sup>1</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。

式(1)中、kは0~3の整数を表し、0~2であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。kが2以上の整数の場合、複数存在するR<sup>2</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。

式(1)中、xは2~4の整数を表し、3又は4であることがより好ましく、4であることが更に好ましい。

【0083】

式(1)中、X<sup>1</sup>はエーテル結合(-O-)及び/又はエステル結合(-(C=O)-O-)を含んでいてもよい炭素数2~300のx個の炭化水素鎖からなる、x個の連結基を表す。

なお、式(1)において、連結基であるX<sup>1</sup>を除いたチオキサントン構造(式(1)中、[ ]にて表された構造)を複数(x個)有するが、それらは互いに同一でも異なってもよく特に限定されない。合成上の観点からは、同一であることが好ましい。

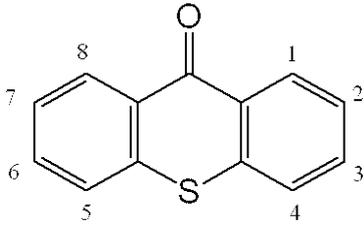
【0084】

前記式(1)で表される化合物において、チオキサントンへの置換位置を以下のように

表すこととする。

【0085】

【化14】



【0086】

$X^1$ の置換位置は、1～4位であり、2位、3位又は4位であることが好ましく、2位又は4位であることがより好ましく、4位であることが更に好ましい。

$R^1$ の置換位置は、5～8位であり、6位、7位であることが好ましく、6位であることがより好ましい。

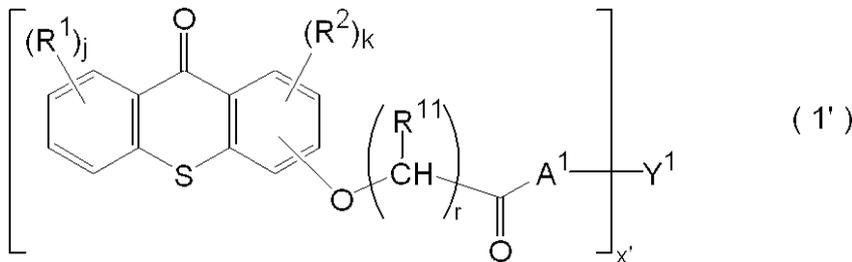
また、 $R^2$ の置換位置は、1～4位であり、1位、2位又は3位であることが好ましく、1位であることがより好ましい。

【0087】

式(1)で表される化合物は、下記式(1')で表される化合物であることが好ましい。

【0088】

【化15】



【0089】

式(1')中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $j$ 及び $k$ は式(1)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $j$ 及び $k$ とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

式(1')中、 $R^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

式(1')中、 $r$ はそれぞれ独立に1～6の整数を表し、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。また、 $r$ が2以上のとき、複数存在する $R^{11}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

$x'$ は2～4の整数を表し、2又は3であることが好ましく、2であることが更に好ましい。

$Y^1$ は少なくとも $x'$ 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から $x'$ 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、 $x'$ 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から全て( $x'$ 個)のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールよりなる群から選択されたポリヒドロキシ化合物から $x'$ 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましく、また、全てのヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。

式(1')中、 $A^1$ は下記(i)～(iii)よりなる群から選択される基を表す。

【0090】

10

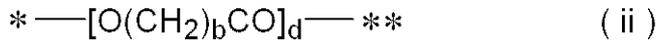
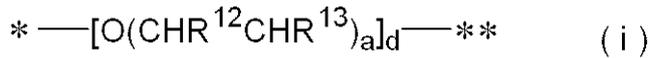
20

30

40

50

## 【化16】



## 【0091】

式(i)~式(iii)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ のいずれか一方は水素原子を表し、他方は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $a$ は1又は2の整数を表し、 $b$ は4又は5の整数を表し、 $d$ は1~20の整数を表す。なお、\*はカルボニル炭素との結合位置を示し、\*\*は $Y^1$ との結合位置を示す。

10

## 【0092】

$A^1$ は、式(i)で表される基であることが好ましく、\*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) $_d$ -\*\*、\*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) $_d$ -\*\*、又は、\*-( $\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)$ ) $_d$ -\*\*であることがより好ましい。この場合、 $d$ は3~10の整数であることがより好ましい。

## 【0093】

成分B-3の分子量は、500~3,000であることが好ましく、800~2,500であることがより好ましく、1,000~2,000であることが更に好ましい。

20

分子量が500以上であると、硬化膜からの化合物の溶出が抑制され、マイグレーション、臭気及びブロッキングが抑制されたインク組成物が得られる。一方、3,000以下であると、分子の立体障害が少なく、また、分子の液/膜中での自由度が維持され、高い感度を得られる。

なお、成分B-3が、炭素数等が異なる複数の化合物の混合物である場合、重量平均分子量が上記の範囲であることが好ましい。

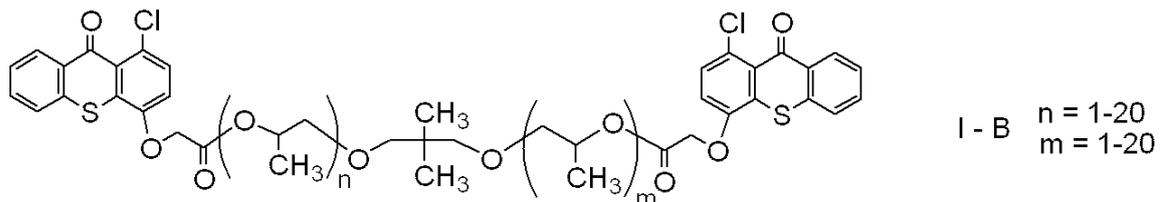
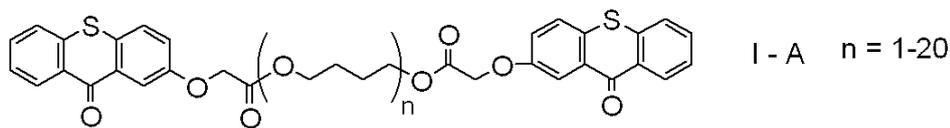
## 【0094】

以下に成分B-3の具体例を示すが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

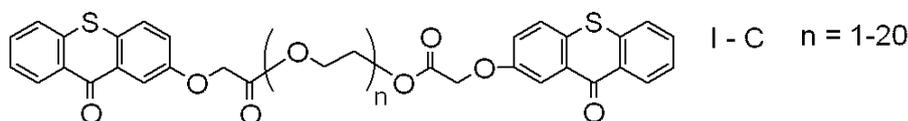
## 【0095】

30

## 【化17】

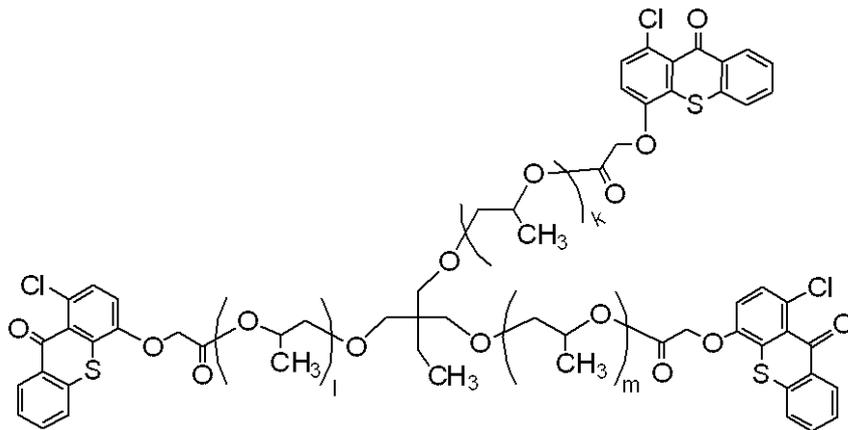


40



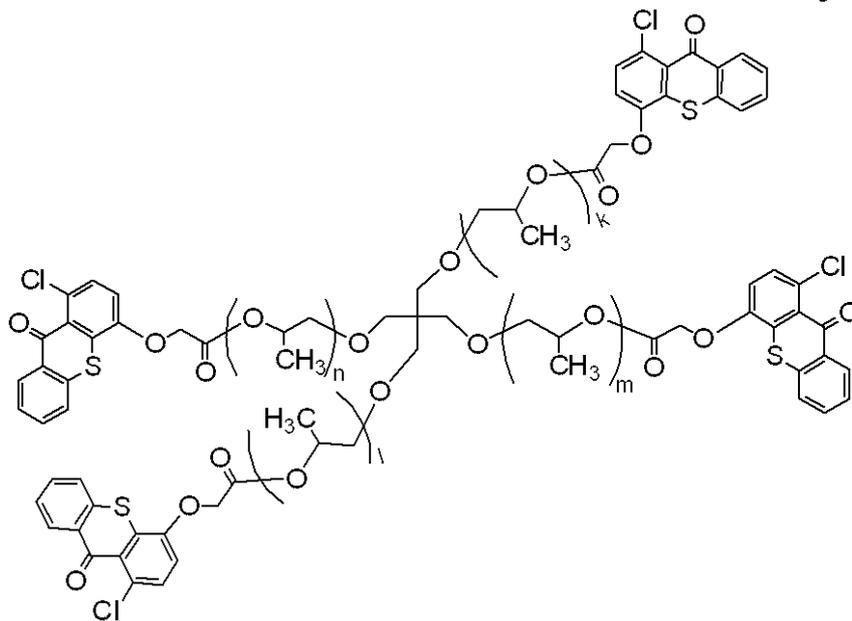
## 【0096】

## 【化 1 8】



I - D  $k = 1-20$   
 $l = 1-20$   
 $m = 1-20$

10



I - E  $k = 1-20$   
 $l = 1-20$   
 $m = 1-20$   
 $n = 1-20$

20

## 【 0 0 9 7】

これらの中でも化合物 ( I - A ) 又は ( I - E ) が好ましく、化合物 ( I - E ) がより好ましい。

## 【 0 0 9 8】

式 ( 1 ) で表される化合物として、上市されている化合物を使用することもできる。具体的には、Speedcure 7010 (1,3-di({ -[1-chloro-9-oxo-9H-thioxanthene-4-yl]oxy}acetyl)poly[oxy(1-methylethylene)])oxy)-2,2-bis({ -[1-chloro-9-oxo-9H-thioxanthene-4-yl]oxy}acetyl)poly[oxy(1-methylethylene)]oxymethyl)propane、CAS No. 1003567-83-6)、OmniPol TX (Polybutyleneglycol bis(9-oxo-9H-thioxanthenyloxy)acetate、CAS No. 813452-37-8) が例示される。

30

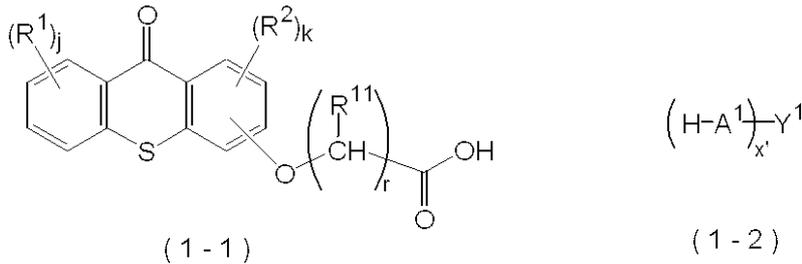
40

## 【 0 0 9 9】

式 ( 1 ) で表される化合物は、公知の反応により製造することができ、特に限定されないが、例えば、上記の式 ( 1 ' ) で表される化合物は、下記式 ( 1 - 1 ) で表される化合物と、下記式 ( 1 - 2 ) で表される化合物とを反応させることにより調製することができる。

## 【 0 1 0 0】

## 【化19】



## 【0101】

式(1-1)及び式(1-2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{11}$ 、 $A^1$ 、 $Y^1$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $r$ 及び $x'$ は式(1')と同義であり、好ましい範囲も同様である。 10

## 【0102】

上記の反応は溶媒の存在下で行うことが好ましく、適当な溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が例示される。

また、触媒下で行うことが好ましく、触媒としては、スルホン酸(例えば、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸)、無機酸(例えば、硫酸、塩酸、リン酸)、ルイス酸(塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、オルガノチタネート)等が例示できる。

反応温度及び反応時間は特に限定されない。

## 【0103】

反応終了後、反応混合物から公知の手段によって単離し、必要に応じて洗浄し、乾燥することによって、生成物を分離することができる。 20

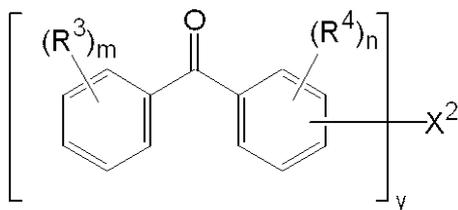
## 【0104】

(成分B-4)式(2)で表される化合物

本発明のインク組成物は、成分B-4として(成分B-4)式(2)で表される化合物を含有することが好ましい。

## 【0105】

## 【化20】



(式(2)中、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、 $m$ は0~4の整数を表し、 $n$ は0~3の整数を表し、 $y$ は2~4の整数を表し、 $m$ 及び $n$ が2以上の整数のとき、複数存在する $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $X^2$ はエーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300の $y$ 価の炭化水素鎖を表す。) 30

## 【0106】

式(2)中、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表し、前記炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、炭素数2~3のアルキル基であることがより好ましく、エチル基又はイソプロピル基であることが更に好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が例示され、塩素原子であることが好ましい。 $R^3$ 及び $R^4$ は、エチル基、イソプロピル基又は塩素原子であることが特に好ましい。 40

式(2)中、 $m$ は0~4の整数を表し、0~2であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。 $m$ が2以上の整数の場合、複数存在する $R^3$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。 50

式(2)中、 $n$ は0～3の整数を表し、0～2であることが好ましく、0又は1であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。 $n$ が2以上の整数の場合、複数存在する $R^4$ は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

式(2)中、 $y$ は2～4の整数を表し、2又は3であることがより好ましく、2であることが更に好ましい。

【0107】

式(2)中、 $X^1$ はエーテル結合(-O-)及びノ又はエステル結合(-(C=O)-O-)を含んでいてもよい炭素数2～300の $x$ 個の炭化水素鎖からなる、 $x$ 個の連結基を表す。

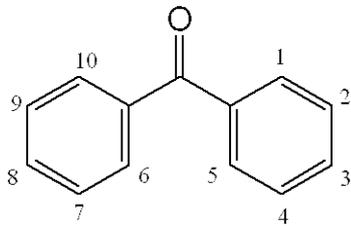
なお、式(2)において、連結基である $X^2$ を除いたベンゾフェノン構造(式(2)中、[ ]にて表された構造)を複数( $y$ 個)有するが、それらは互いに同一でも異なっていてもよく特に限定されない。合成上の観点からは、同一であることが好ましい。

【0108】

前記式(2)で表される化合物において、ベンゾフェノンへの置換位置を以下のように表すこととする。

【0109】

【化21】



【0110】

$X^1$ の置換位置は、1～4位であり、2位、3位又は4位であることが好ましく、2位又は4位であることがより好ましく、4位であることが更に好ましい。

$R^1$ の置換位置は、5～8位であり、6位、7位であることが好ましく、6位であることがより好ましい。

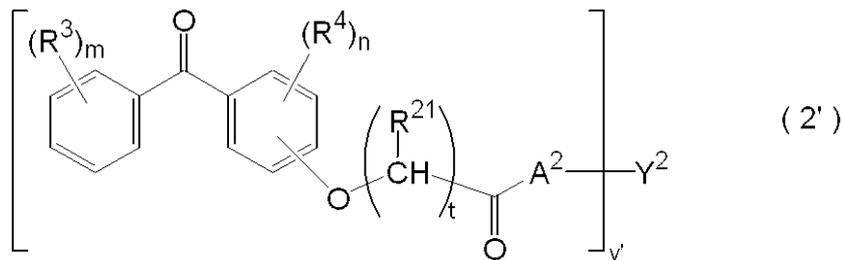
また、 $R^2$ の置換位置は、1～4位であり、1位、2位又は3位であることが好ましく、1位であることがより好ましい。

【0111】

式(2)で表される化合物は、下記式(2')で表される化合物であることが好ましい。

【0112】

【化22】



【0113】

式(2')中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 及び $n$ は式(2)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $m$ 及び $n$ とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

式(2')中、 $R^{21}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、水素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

式(2')中、 $t$ はそれぞれ独立に1～6の整数を表し、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。また、 $t$ が

10

20

30

40

50

2以上のとき、複数存在する $R^{21}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

$y'$ は2~4の整数を表し、2又は3であることが好ましく、2であることが更に好ましい。

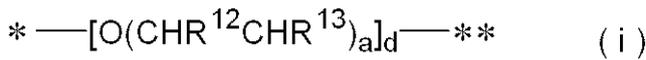
$Y^2$ は少なくとも $y'$ 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から $y'$ 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、 $y'$ 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から全て( $y'$ 個)のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールよりなる群から選択されたポリヒドロキシ化合物から $x'$ 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましく、また、全てのヒドロキシ基の水素原子を除いた残基

10

式(2')中、 $A^2$ は下記(i)~(iii)よりなる群から選択される基を表す。

【0114】

【化23】



20

(式(i)~式(iii)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ のいずれか一方は水素原子を表し、他方は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $a$ は1又は2の整数を表し、 $b$ は4又は5の整数を表し、 $d$ は1~20の整数を表す。なお、\*はカルボニル炭素との結合位置を示し、\*\*は $Y^1$ との結合位置を示す。)

【0115】

$A^2$ は、式(i)で表される基であることが好ましく、\*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) $_d$ -\*\*、\*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) $_d$ -\*\*、又は、\*-( $\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)$ ) $_d$ -\*\*であることがより好ましい。この場合、 $d$ は3~10の整数であることがより好ましい。

【0116】

成分B-4の分子量は、500~3,000であることが好ましく、800~2,500であることがより好ましく、1,000~2,000であることが更に好ましい。

分子量が500以上であると、硬化膜からの化合物の溶出が抑制され、マイグレーション、臭気及びブロッキングが抑制されたインク組成物が得られる。一方、3,000以下であると、分子の立体障害が少なく、また、分子の液/膜中での自由度が維持され、高い感度を得られる。

なお、成分B-4が、炭素数等異なる複数の化合物の混合物である場合、重量平均分子量が上記の範囲であることが好ましい。

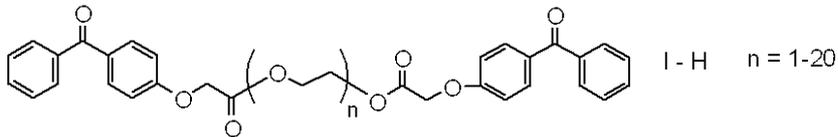
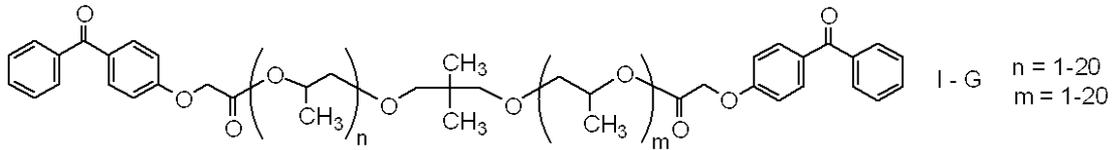
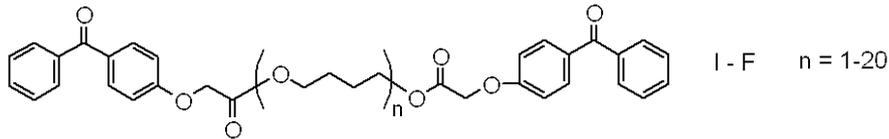
【0117】

以下に成分B-4の具体例を示すが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない

40

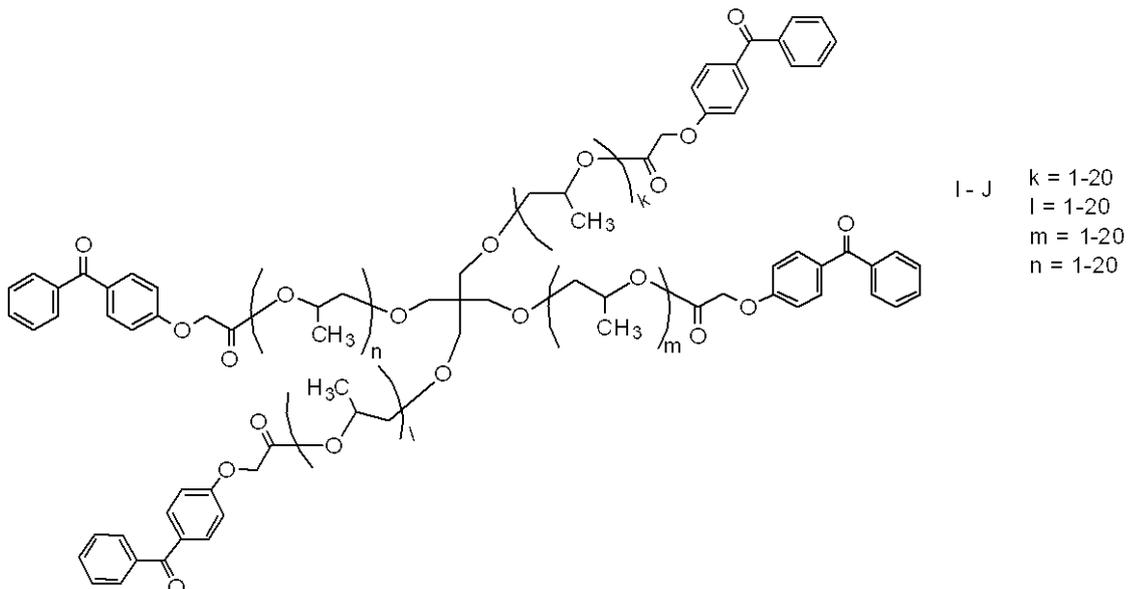
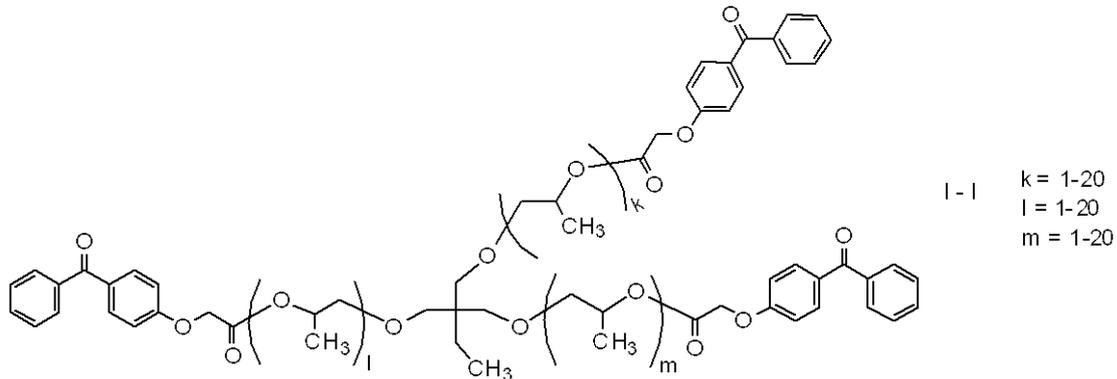
【0118】

## 【化24】



## 【0119】

## 【化25】



## 【0120】

式(2)で表される化合物として、上市されている化合物を使用することもできる。具体的には、Omni pol BP (Polybutyleneglycol bis(4-benzoylphenoxy)acetate、CAS No. 515136-48-8) が例示される。

## 【0121】

式(2)で表される化合物は、公知の反応により製造することができ、特に限定されな

10

20

30

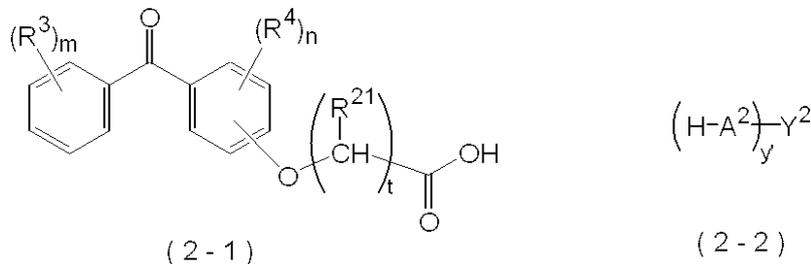
40

50

いが、例えば、上記の式(2')で表される化合物は、下記式(2-1)で表される化合物と、下記式(2-2)で表される化合物とを反応させることにより調製することができる。

【0122】

【化26】



10

(式(2-1)及び式(2-2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{21}$ 、 $A^2$ 、 $Y^2$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $t$ 及び $y$ は式(2')と同義であり、好ましい範囲も同様である。)

【0123】

上記の反応は溶媒の存在下で行うことが好ましく、適当な溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が例示される。

また、触媒下で行うことが好ましく、触媒としては、スルホン酸(例えば、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸)、無機酸(例えば、硫酸、塩酸、リン酸)、ルイス酸(塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、オルガノチタネート)等が例示できる。

20

反応温度及び反応時間は特に限定されない。

【0124】

反応終了後、反応混合物から公知の手段によって単離し、必要に応じて洗浄し、乾燥することによって、生成物を分離することができる。

【0125】

本発明において、(成分B)重合開始剤として、成分B-1~成分B-4よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する。成分Bとして、少なくとも成分B-3及び/又は成分B-4を含有することが好ましく、成分B-3及び/又は成分B-4、並びに、成分B-1及び/又は成分B-2を含有することが更に好ましい。すなわち、成分B-3及び成分B-4よりなる群から選択される少なくとも1つと、成分B-1及び成分B-2よりなる群から選択される少なくとも1つとを併用することが好ましい。

30

これらの中でも、成分B-3を含有することが好ましく、成分B-3及び成分B-1を含有することが特に好ましい。

【0126】

成分B-3及び成分B-4の総含有量は、高感度化、並びに、マイグレーション、臭気及びブロッキングを抑制する観点から、インク組成物全体の1~5質量%であることが好ましく、2~4質量%であることがより好ましい。

成分B-1及び成分B-2の総含有量は、インク組成物全体の1~5質量%であることが好ましく、2~4質量%であることがより好ましい。

【0127】

また、成分B-1~成分B-4の合計の含有量は、インク組成物全体の0.3~5.0質量%であることが好ましく、0.5~2.5質量%であることがより好ましい。上記範囲内であると、硬化性に優れるので好ましい。

40

【0128】

(成分B-5)その他の重合開始剤

本発明において、インク組成物は、上記成分B-1~成分B-4に加え、(成分B-5)その他の重合開始剤を含有してもよい。

なお、その他の重合開始剤のうち、特に分子量が340未満の重合開始剤に関しては、マイグレーション、臭気及びブロッキングを抑制する観点から、インク組成物が含有しないか、又は、含有量がインク組成物全体の1質量%以下であり、含有しないか、又は、0

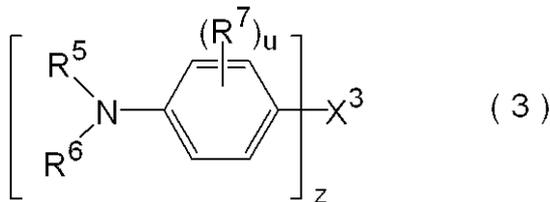
50

．5質量%以下であることが好ましく、含有しないか、又は、0.3質量%以下であることがより好ましく、含有しないことが最も好ましい。

本発明のインク組成物は、他の重合開始剤として、式(3)で表される化合物を含有することが好ましい。式(3)で表される化合物を添加することにより、式(3)で表される化合物が水素原子を供与して、共開始剤として機能し、感度が向上すると推定される。特に、励起状態の式(1)又は式(2)で表される化合物に水素原子を供与して、高感度化すると推定されると推定される。また、低分子のアミン化合物を使用する場合に比して、式(3)で表される化合物を使用することにより、マイグレーション及び臭気が抑制される。

【0129】

【化27】



(式(3)中、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~5のアルキル基を表し、zは、2~4の整数を表し、uは4であり、X<sup>3</sup>は、エーテル結合及び/又はエステル結合を含んでいてもよい、炭素数2~300のz価の炭化水素鎖を表す。)

【0130】

式(3)中、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、炭素数1~5のアルキル基であることが好ましい。前記炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状であることが好ましく、また、炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることがより好ましく、メチル基であることが最も好ましい。

式(3)中、R<sup>7</sup>は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基を表し、前記炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~2のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが最も好ましい。これらの中でも、R<sup>7</sup>のうち、2つ以上が水素原子であることが好ましく、3つが水素原子であることがより好ましく、4つが水素原子であることが更に好ましい。

式(3)中、uは4を表す。

式(3)中、zは2~4の整数を表し、2又は3であることがより好ましく、2であることが更に好ましい。

【0131】

式(3)中、X<sup>3</sup>はエーテル結合(-O-)及び/又はエステル結合(-(C=O)-O-)を含んでいてもよい、炭素数2~300のz価炭化水素鎖よりなる、z価の連結基を表す。

なお、式(3)において、連結基であるX<sup>3</sup>を除いた構造(式(3)中、[ ]にて表された構造)を複数(z個)有するが、それらは互いに同一でも異なってもよく特に限定されない。合成上の観点からは、同一であることが好ましい。

式(3)で表される化合物は、下記式(3')で表される化合物であることが好ましい。

【0132】

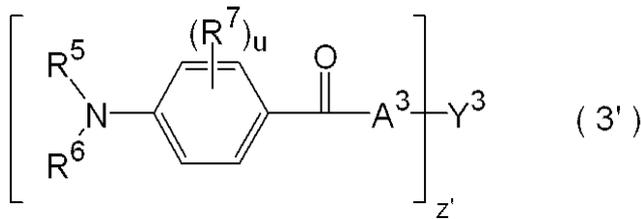
10

20

30

40

## 【化28】



## 【0133】

式(3')中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 及び $u$ は、式(3)における $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ 及び $u$ とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同じである。

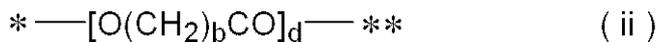
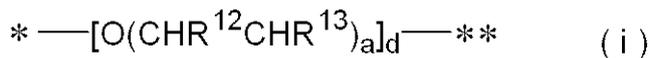
$z'$ は2~4の整数を表し、2又は3であることが好ましく、2であることが更に好ましい。

$\text{Y}^3$ は単結合、エーテル結合、又は、少なくとも $z'$ 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から $z'$ 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、 $z'$ 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から全て( $z'$ 個)のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールよりなる群から選択されたポリヒドロキシ化合物から $z'$ 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましく、また、全てのヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることがより好ましい。

式(3')中、 $\text{A}^3$ はそれぞれ独立に下記(i)~(iii)よりなる群から選択される基を表す。

## 【0134】

## 【化29】



(式(i)~式(iii)中、 $\text{R}^{12}$ 及び $\text{R}^{13}$ のいずれか一方は水素原子を表し、他方は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 $a$ は1又は2の整数を表し、 $b$ は4又は5の整数を表し、 $d$ は0~20の整数を表す。なお、\*はカルボニル炭素との結合位置を示し、\*\*は $\text{Y}^3$ との結合位置を示す。なお、 $z'$ 個存在する $\text{A}^3$ のうち、少なくとも1つは、 $d$ が1~20の整数を表す。)

## 【0135】

$\text{A}^3$ は、式(i)で表される基であることが好ましく、\*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) $_z$ -\*\*、\*-( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) $_z$ -\*\*、又は、\*-( $\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ ) $_z$ -\*\*であることがより好ましい。この場合、 $d$ は3~10の整数であることがより好ましい。

## 【0136】

式(3)で表される化合物の分子量は、500~3,000であることが好ましく、800~2,500であることがより好ましく、1,000~2,000であることが更に好ましい。

分子量が500以上であると、硬化膜からの化合物の溶出が抑制され、マイグレーション、臭気及びブロッキングが抑制されたインク組成物が得られる。一方、3,000以下であると、分子の立体障害が少なく、また、分子の液/膜中での自由度が維持され、高い感度を得られる。

なお、式(3)で表される化合物が、炭素数等が異なる複数の化合物の混合物である場合、重量平均分子量が上記の範囲であることが好ましい。

10

20

30

40

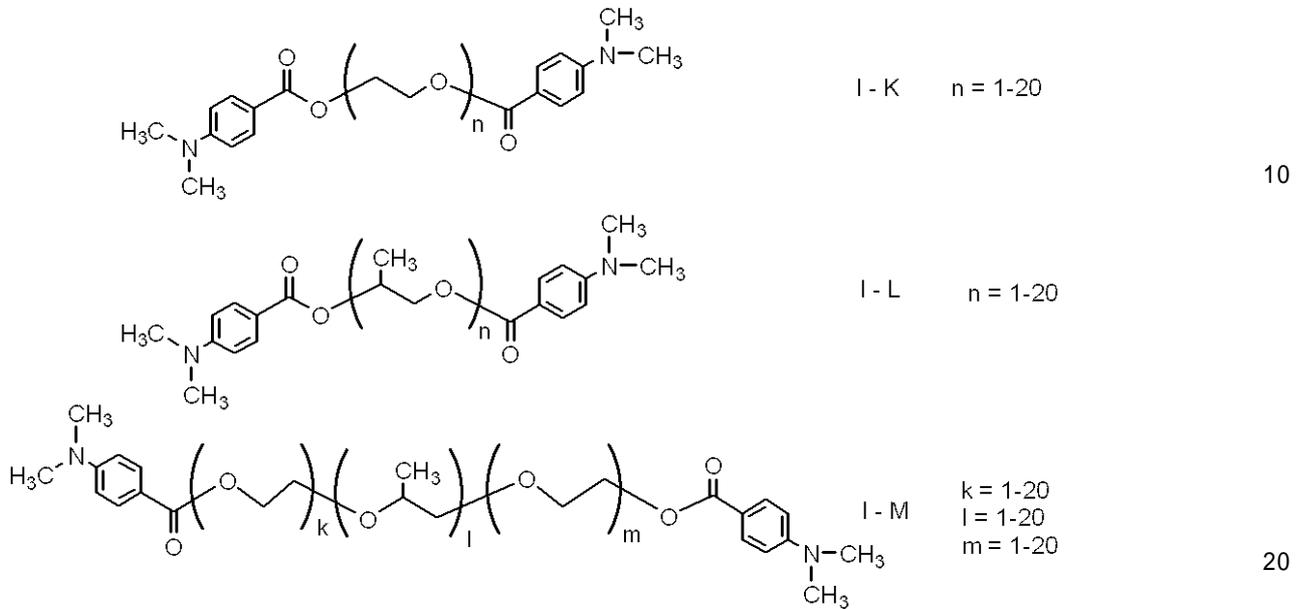
50

## 【 0 1 3 7 】

以下に式(3)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

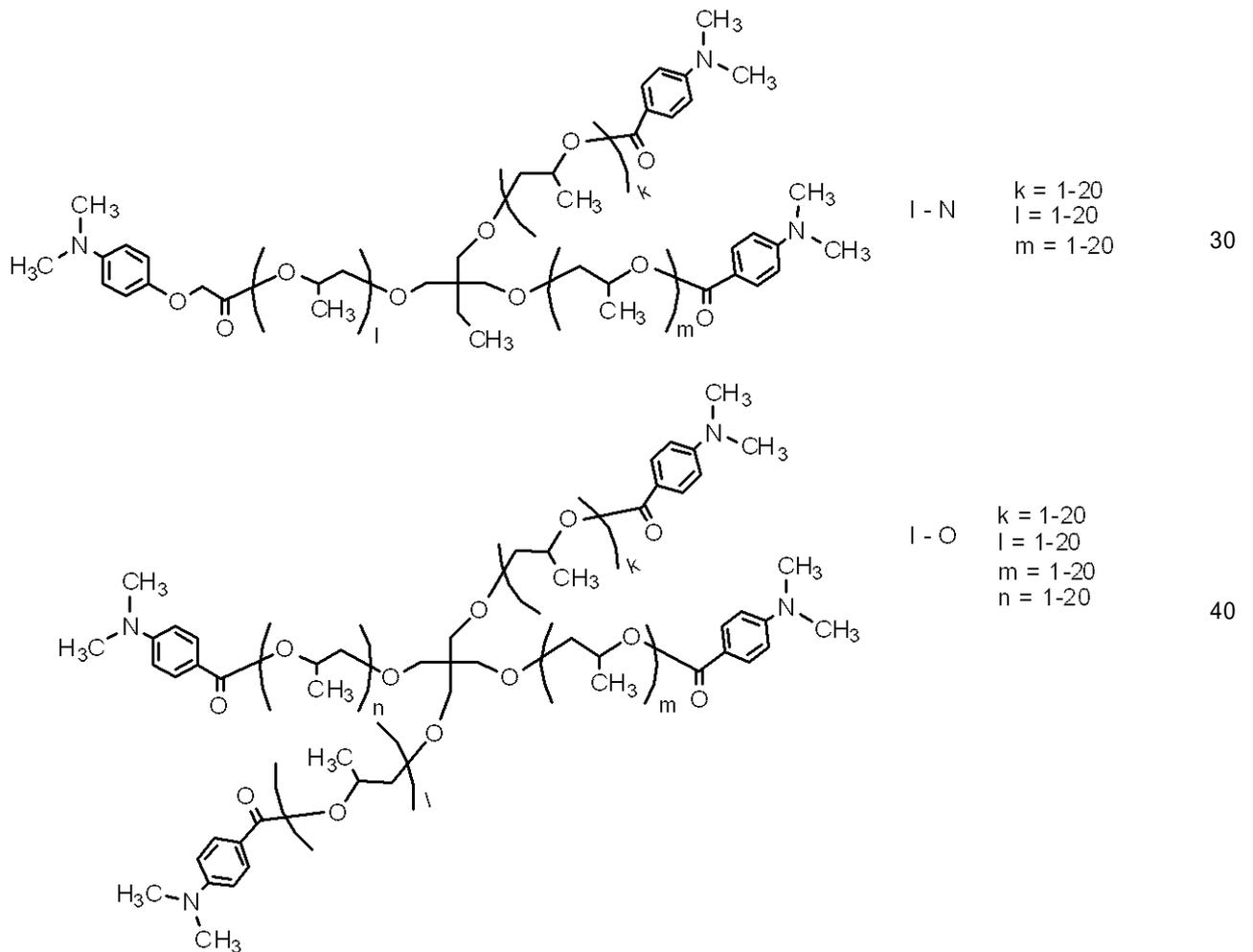
## 【 0 1 3 8 】

## 【 化 3 0 】



## 【 0 1 3 9 】

## 【 化 3 1 】



## 【 0 1 4 0 】

式(3)で表される化合物としては、上市されている製品を使用してもよく、例えば、SPEEDCURE 7040(Lambson社製)が例示される。

【0141】

式(3)で表される化合物の合成方法は特に限定されないが、例えば、式(I-K)で表される化合物は、p-ジメチルアミノ安息香酸クロリドと、ポリエチレングリコールとの脱塩化水素反応(脱HCl反応)の後、塩基にて中和することで得られる。

【0142】

式(3)で表される化合物は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

また、式(3)で表される化合物の含有量は、インク組成物全体の1.0~15.0質量%であることが好ましく、2.0~10.0質量%であることがより好ましく、2.0~6.0質量%であることが更に好ましい。上記範囲内であると、硬化性に優れる。

【0143】

その他の重合開始剤としては、BASF社製のSpeedcure ITX、LucirintPO、IRGACURE 184、IRGACURE 907等が例示される。

【0144】

本発明のインク組成物は、重合開始剤として、特定の活性線を吸収して重合開始剤の分解を促進させるため、増感剤として機能する化合物(以下、単に「増感剤」ともいう。)を含有してもよい。

増感剤としては、例えば、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン等)、キサントゲン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル等)、シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン等)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン等)、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン等)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン等)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム等)、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等)等が挙げられる。

また、増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0145】

その他の重合開始剤を合わせた(成分B)重合開始剤の総量は、インク組成物全体の1~15.0質量%であることが好ましく、2.0~10.0質量%であることがより好ましく、2.5~7.0質量%であることが更に好ましい。含有量が上記範囲内であると硬化性に優れる。

【0146】

(成分C)界面活性剤

本発明のインク組成物には、長時間安定した吐出性を付与するため、界面活性剤を添加してもよい。

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、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例えば、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例えば、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。

本発明のインク組成物中における界面活性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質量に対し、0.0001～1質量%であることが好ましい。

【0147】

(成分D)着色剤

本発明のインク組成物は、形成された画像部の視認性を向上させるため、好ましくは着色剤を含有する。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、溶解性染料等の公知の着色剤から任意に選択して使用できる。着色剤は、活性線による硬化反応の感度を低下させないという観点から、重合禁止剤として機能しない化合物を選択することが好ましい。

【0148】

本発明に使用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、黄顔料としては、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, 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。

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

分散染料の好ましい具体例としては、C.I.ディスパースイエロー 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C.I.ディスパースオレンジ 13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C.I.ディスパースレッド 54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C.I.ディスパースバイオレット 33; C.I.ディスパースブルー 56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368;並びにC.I.ディスパースグリーン 6:1及び9;等が挙げられる。

【0149】

着色剤は、インク組成物に添加された後、適度に当該インク組成物内で分散することが好ましい。着色剤の分散には、例えば、ポールミル、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。

【0150】

10

20

30

40

50

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

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

#### 【0151】

なお、インク組成物中において固体のまま存在する顔料などの着色剤を使用する際には、着色剤粒子の平均粒径は、好ましくは0.005~0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.01~0.45 $\mu$ m、更に好ましくは0.015~0.4 $\mu$ mとなるよう、着色剤、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インク組成物の保存安定性、透明性及び硬化感度を維持することができるので好ましい。

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

#### 【0152】

##### (成分E)分散剤

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

#### 【0153】

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

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質量に対し、0.05~15質量%であることが好ましい。

#### 【0154】

##### <その他の成分>

本発明のインク組成物には、必要に応じて、前記各成分以外に、紫外線吸収剤、酸化防

10

20

30

40

50

止剤、褪色防止剤、導電性塩類、溶剤、高分子化合物、塩基性化合物等を含む。これらその他の成分としては、公知のものを用いることができ、例えば、特開2009-221416号公報に記載されているものが挙げられる。

【0155】

また、本発明のインク組成物は、保存性、及び、ヘッド詰まりの抑制という観点から、重合禁止剤を含有することが好ましい。

重合禁止剤の含有量は、本発明のインク組成物の全質量に対し、200～20,000ppmであることが好ましい。

重合禁止剤としては、ニトロソ系重合禁止剤や、ヒンダードアミン系重合禁止剤、ヒドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、TEMPO、TEMPOL、クペロンA1等が挙げられる。

【0156】

<インク物性>

本発明においては、吐出性を考慮し、25における粘度が40mPa・s以下であるインク組成物を使用することが好ましい。より好ましくは5～40mPa・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（25）での粘度を高く設定することにより、多孔質な記録媒体（支持体）を用いた場合でも、記録媒体中へのインク組成物の浸透を回避し、未硬化モノマーの低減が可能となる。更にインク組成物の液滴着弾時のインク滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善されるので好ましい。

【0157】

本発明のインク組成物の25における表面張力は、20mN/m以上40mN/m以下であることが好ましく、20.5mN/m以上35.0mN/m以下であることがより好ましく、21mN/m以上30.0mN/m以下であることが更に好ましく、21.5mN/m以上28.0mN/m以下であることが特に好ましい。上記範囲であると、耐ブロッキング性に優れた印刷物が得られる。

なお、インク組成物の25における表面張力の測定方法としては、公知の方法を用いることができるが、吊輪法、又は、ウィルヘルミー法で測定することが好ましい。例えば、協和界面科学（株）製自動表面張力計CBVP-Zを用いて測定する方法、又は、KSVINSTRUMENTS LTD社製SIGMA702を用いて測定する方法が好ましく挙げられる。

【0158】

（インクジェット記録方法、インクジェット記録装置及び印刷物）

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インク組成物をインクジェット記録用として記録媒体（支持体、記録材料等）上に吐出し、記録媒体上に吐出されたインクジェットインク組成物に低酸素分圧下で活性エネルギー線を照射し、インクジェットインク組成物を硬化して画像を形成する方法である。

【0159】

より具体的には、本発明のインクジェット記録方法は、（工程a）インク組成物を支持体（以下、基材、記録媒体等ともいう。）上に吐出する工程、及び、（工程b）該インク組成物に酸素分圧0.15atm以下にて活性線を照射して前記インク組成物を硬化する工程、を含むことが好ましい。

本発明のインクジェット記録方法は、上記（工程a）及び（工程b）工程を含むことにより、記録媒体上において硬化したインク組成物により画像が形成される。

また、本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上の同一部分において、上記（工程a）及び（工程b）を2回以上行うこと、すなわち、同一部分を重ね打ちにより印刷するマルチパスモードで行ってもよい。本発明のインク組成物を用いることにより、マルチパスモードで印刷を行った場合、光沢性により優れた画像が得られる。

また、本発明の印刷物は、本発明のインクジェット記録方法によって記録された印刷物である。

なお、前記支持体として、膜厚が10 μm以上90 μm以下であり、かつ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分を少なくとも1つ含有する樹脂フィルムを使用する。

また、本発明のインク組成物は、パッケージ印刷用に好適であり、特に、食品包装用のパッケージ印刷に好適である。

#### 【0160】

本発明のインクジェット記録方法における(工程a)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。

#### 【0161】

<インクジェット記録装置>

本発明のインクジェット記録方法に用いることができ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。すなわち、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(工程a)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。

#### 【0162】

本発明で用いることが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、活性エネルギー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1~100 pl、より好ましくは8~30 pl のマルチサイズドットを、好ましくは320×320~4,000×4,000 dpi、より好ましくは400×400~1,600×1,600 dpi、更に好ましくは720×720 dpi の解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明という dpi とは、2.54 cm 当たりのドット数を表す。

#### 【0163】

上述したように、本発明のインク組成物は、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、インクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク(中間タンクがある場合は中間タンク)からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。すなわち、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、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、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。

#### 【0164】

本発明のインク組成物のような活性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で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必要である。よって、本発明において、インク組成物の温度の制御幅は、好ましくは設定温度の±5、より好ましくは設定温度の±2、更に好ましくは設定温度±1 とすることが適当である。

#### 【0165】

次に、(工程b)について説明する。

記録媒体上に吐出されたインク組成物は、活性線を照射することによって硬化する。これは、本発明のインク組成物に含まれる重合開始剤が活性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、インク組成物において重合開始剤と共に増感剤が存在すると、系中の増感剤が活性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。

【0166】

ここで、使用される活性線は、線、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、320～420nmであることが更に好ましく、活性線が、ピーク波長が340～400nmの範囲の紫外線であることが特に好ましい。

【0167】

また、本発明のインク組成物の、重合開始系は、低出力の活性線であっても十分な感度を有するものである。したがって、露光面照度が、好ましくは10～4,000mW/cm<sup>2</sup>、より好ましくは20～2,500mW/cm<sup>2</sup>で硬化させることが適当である。

【0168】

活性線源としては、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組成物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。

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線源はUV-LEDであり、特に好ましくは340～400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

なお、LEDの記録媒体上での最高照度は、10～2,000mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、20～1,000mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、50～800mW/cm<sup>2</sup>であることが特に好ましい。

【0169】

本発明のインク組成物は、このような活性エネルギー線に、好ましくは0.01～120秒、より好ましくは0.1～90秒照射されることが適当である。

活性エネルギー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。活性エネルギー線の照射は、インク組成物の着弾後、一定時間(好ましくは0.01～0.5秒、より好ましくは0.01～0.3秒、更に好ましくは0.01～0.15秒)をおいて行われることになる。このようにインク組成物の着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、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99/54

10

20

30

40

50

415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。

【0170】

また、本発明においては、活性線を照射する際に、被記録媒体の表面周辺の雰囲気を貧酸素雰囲気とする。硬化雰囲気の酸素濃度を抑えることで、硬化に必要な活性線のエネルギーを小さくすることができることは公知であるが、本発明では、パッケージ印刷物特性として重要な、マイグレーション、臭気、シュリンクの改良に効果的であることが見出された。

10

一般的にラジカル重合系のインク組成物は特に空気と接する表面が酸素重合阻害を受けやすく、特に表面の硬化不良が起きやすい。この表面の硬化性劣化により、モノマーが膜中に残留したり、多官能モノマーによる膜の架橋構造形成により、低分子成分を膜中にとどめる性能が不十分となり、マイグレーション、臭気を著しく劣化させる。しかし、酸素濃度の低い環境下で露光することで、前記の酸素重合阻害の程度を低減させ、マイグレーション、臭気が改良されると推定される。

また、選択的に硬化膜表面のみが、酸素重合阻害をうけることで、良好な硬化性が得られる膜内部との硬化性の差が生じ、体積収縮率に分布ができてしまう結果、パッケージ用の薄い支持体がシュリンクを起しやすくなってしまう。これに関しても、酸素濃度の低い環境下で露光することで、膜表面と内部の体積収縮率を均一化させ、シュリンクを改良することができる

20

【0171】

本発明において、酸素分圧が0.15 atm以下の貧酸素雰囲気下にて、活性線の照射を行う。これらは詳しくは以下の通りである。

通常、大気(1気圧)下では酸素の分圧は0.21 atm(気圧)であるので、酸素の分圧を0.15 atm以下に下げるとするには、(a)露光時の大気を減圧して0.71気圧以下にするか、(b)空気と酸素以外の気体(例えば、窒素やアルゴン等の不活性ガス)を空気に対して40vol%以上混合することにより達成できる。

本発明における貧酸素雰囲気については、特に限定されず前記いずれの方法も用いることができる。

30

【0172】

前記酸素分圧は0.15 atm以下であり、0.10 atm以下が好ましく、0.08 atm以下がより好ましく、0.05 atm以下が特に好ましい。

酸素分圧の下限には特に制限はない。真空又は雰囲気を空気以外の気体(例えば窒素)で置換することにより酸素分圧を事実上0にすることができるが、これも好ましい方法である。

不活性ガス置換による酸素濃度は、0.1%~15%に制御することが好ましく(なお、このとき、酸素分圧は0.001~0.15 atmに制御される。)、0.1%~10%に制御することがより好ましい。

【0173】

40

硬化雰囲気の酸素濃度を0.1%~15%に制御する手段としては、例えば、画像形成装置を閉じた系にして、窒素雰囲気や二酸化炭素雰囲気にする方法などがある。窒素の供給手段としては、例えば、窒素ポンプを用いたり、酸素と窒素の中空糸膜に対する透過性の違いを利用し空気中から窒素ガスのみを分離する装置を用いる方法がある。二酸化炭素の供給手段としてもポンプによる供給方法がある。

【0174】

前記不活性ガスとは、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、などの一般的な気体や、He、Ne、Arなどの希ガス類をいう。この中でも、安全性や入手の容易さ、コストの問題から、N<sub>2</sub>が好適に利用される。

【0175】

50

前記減圧下とは、500 hPa (0.05 MPa) 以下、好ましくは100 hPa (0.01 MPa) 以下の状態を指す。

【0176】

本発明で特に好適に使用されるインクジェット記録装置について、更に詳述する。上記の本発明のインクジェット記録方法は、以下に説明する本発明のインクジェット記録装置により好適に実施される。

本発明のインクジェット記録装置は、被記録媒体を搬送する搬送手段と、前記被記録媒体上に付与された液体に活性エネルギーを付与するエネルギー付与手段と、前記エネルギー付与手段によるエネルギー付与時の雰囲気と酸素雰囲気とする手段と、前記液体付与部から液体を吐出させつつ、前記搬送手段と前記エネルギー付与手段とを制御する制御手段と、を有し、前記被記録媒体の記録可能領域の全幅に対応した長さのライン型の打滴ヘッドが複数配備されており、前記記録液を吐出する打滴ヘッドと、前記エネルギー付与手段とが、被記録媒体の搬送方向上流側から順に配置されていることが好ましい。

10

本発明のインクジェット記録装置は、所謂シングルパス方式のインクジェット記録装置であって、被記録媒体の搬送方向上流側から順に、処理液を吐出する打滴ヘッドと、記録液を吐出する打滴ヘッドと、エネルギー付与手段とが、配置されていることが好ましく、このような配置とすることで、処理液を付与してから記録液を打滴するまでの間において、打滴された処理液の表面を液体状に維持することができる。また、露光硬化の際に、酸素雰囲気とすることで、重合性化合物などの重合阻害を抑えて硬化反応を促進することができ、ひいては、細線など微細部の描画性を向上させることができる。

20

【0177】

図1は、本発明で好ましく使用されるインクジェット記録装置の模式図である。支持体の搬送手段である、支持体巻き取りロール5、5'に張架された支持体6は、矢印方向に搬送され、各色のインク組成物を吐出する打滴ヘッドが配備されたインクジェットヘッドユニット7にて、各色のインク組成物(K:ブラック、Y:イエロー、M:マゼンタ、C:シアン、W:ホワイト)が吐出される。

図1に示すように、LED光源ユニット1は、不活性ガスブランケット2に囲まれており、不活性ガス配管3を介して不活性ガス発生装置4に接続している。ブランケット2内の雰囲気と酸素雰囲気とする手段である不活性ガス発生装置4は、配管3を介してブランケット2の内部に不活性ガスを供給するもので、初期状態では、ブランケット2内雰囲気は空気であるが不活性ガス発生装置4稼働させると、ブランケット2内の空気は不活性ガスに置換される。不活性ガスは、既述の通り、N<sub>2</sub>などを利用することができる。

30

【0178】

本発明において、支持体としては、膜厚が10 μm以上90 μm以下であり、かつ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分を少なくとも1つ含有する樹脂フィルムを使用する。

なお、上記の「成分を少なくとも1つ含有する樹脂フィルム」とは、樹脂フィルムが多層構造を有する積層フィルムである場合に、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分からなる層を少なくとも1つ有することを意味する。なお、ポリプロピレンとポリエチレンとの積層フィルムのように、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びナイロンよりなる群から選択される成分からなる層を2つ以上有していてもよい。

40

ポリエチレンとしては、LDPE(低密度ポリエチレン)、MDPE(中密度ポリエチレン)、HDPE(高密度ポリエチレン)、ポリプロピレンとしては、CPP(無延伸ポリプロピレン)、OPP(二軸延伸ポリプロピレン)、KOP(ポリ塩化ビニリデンコートOPP)、AOP(PVAコートOPP)、PETとしては、2軸延伸ポリエステル、ナイロンとしては、ON(延伸ナイロン)、KON(延伸ナイロン)、CN(無延伸ナイロン)が好ましく用いられる。

その他、EVA(エチレン・酢酸ビニル共重合フィルム)、PVA(ビニロン)、EVOH(ポリビニルアルコール)、PVC(ポリ塩化ビニル)、PVDC(ポリ塩化ビニリ

50

デン、サラン)、セロハン(P T、M S T、Kセロ)、Z X(ゼクロン(ポリアクリロニトリル、P A N))、P S(ポリスチレン、スチロール)との組み合わせを用いることも好ましい。

パッケージの用途により、最適な素材が選択され、また、多層構造のフィルムとすることで、各素材の特徴が組み合わされたフィルムを作製することができる。

また、パッケージの強度向上、酸素遮断等の目的で、A L(アルミニウム箔)、V Mフィルム(アルミ蒸着フィルム、透明蒸着フィルム)等を多層構造に組み込むことも可能である。

#### 【0179】

本発明の印刷方法では、上記支持体上にインクジェット印刷を行った後、印刷物上部をラミネート加工することが好ましい。

ラミネート加工により、印刷物からのインク成分の溶出、ブロッキング、臭気を抑制でき、特に食品パッケージ用として、好ましく使用できる。

また、近年、樹脂を、平行した2つ以上のスリットから共に押し出し、成膜すると同時にラミネートまで行う、共押し出しフィルムも好ましく使用される。フィルム状にできないような数 $\mu\text{m}$ という薄いものでも最大5~7層まで積層可能なので、いろいろな性能・用途のフィルムがつけられている。

本発明の印刷方法は、膜厚10~90 $\mu\text{m}$ の支持体がいられる。好ましくは、20~80 $\mu\text{m}$ である。

#### 【0180】

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記録媒体に対しても、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。

このようにして、本発明のインク組成物は、活性エネルギー線の照射により高感度で硬化することで、記録媒体表面に画像を形成することができる。

#### 【0181】

本発明のインク組成物は、複数のインクジェット記録用インクからなるインクセットとして使用することが好ましい。

本発明のインクジェット記録方法において、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、明度の高い着色インク組成物から記録媒体に付与することが好ましく、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックを使用する場合には、イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で記録媒体上に付与することが好ましい。また、これにホワイトを加えて使用する場合にはホワイト イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で記録媒体上に付与することが好ましい。更に、本発明はこれに限定されず、イエロー、ライトシアン、ライトマゼンタ、シアン、マゼンタ、ブラック、ホワイトのインク組成物との計7色が少なくとも含まれる本発明のインクセットを好ましく使用することもでき、その場合には、ホワイト ライトシアン ライトマゼンタ イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で記録媒体上に付与することが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0182】

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「質量部」を示すものとする。

#### 【0183】

本発明で使用した素材は下記に示す通りである。

(着色剤)

- ・IRGALITE BLUE GLVO (シアン顔料、BASFジャパン社製)
- ・CINQUASIA MAGENTA RT-355-D (マゼンタ顔料、BASFジャパン社製)
- ・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、BASFジャパン社製)
- ・タイペークCR60-2 (ホワイト顔料、石原産業(株)製)

【0184】

(分散剤)

- ・SOLSPERSE32000 (Novelon社製分散剤)
- ・SOLSPERSE36000 (Novelon社製分散剤)

10

【0185】

(成分A) 重合性化合物

(成分A-1-1) 主鎖の原子数が8~12のジ(メタ)アクリレート化合物

- ・SR306H (トリプロピレングリコールジアクリレート、Sartomer社製)
- ・SR9003 (PO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、Sartomer社製)
- ・SR341 (3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、Sartomer社製)

20

- ・CD595 (1,10-デカンジオールジアクリレート、Sartomer社製)
- ・CD262 (1,12-ドデカンジオールジアクリレート、Sartomer社製)
- ・NKエステルA-DOD-N (1,9-ノナンジオールジアクリレート、新中村化学工業(株)製)

【0186】

(成分A-1-2) その他の多官能(メタ)アクリレートモノマー

- ・SR350 (トリメチロールプロパントリアクリレート、Sartomer社製)

【0187】

(成分A-1-3) 多官能(メタ)アクリレートオリゴマー

- ・CN964 A85 (2官能脂肪族ウレタンアクリレート・15質量%トリプロピレングリコールジアクリレート含有、Sartomer社製)

30

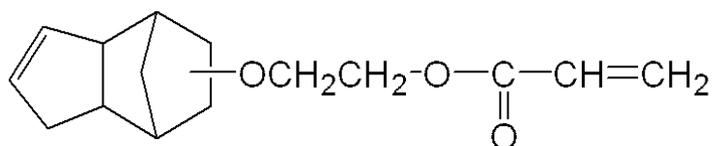
【0188】

(成分A-2-1) 炭素数9~10の炭化水素基を分子内に有する単官能(メタ)アクリレート化合物

- ・CD217 (4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレート、Sartomer社製)
- ・SR506 (イソボニルアクリレート、Sartomer社製)
- ・FA512A (ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート(ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート)、日立化成工業(株)製)

【0189】

【化32】



FA512A

40

【0190】

(成分A-2-2) 芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート

- ・SR339 (フェノキシエチルアクリレート、Sartomer社製)

【0191】

(成分A-3) N-ビニルラクタム類

- ・V-CAP (N-ビニルカプロラクタム、ISP社製)

【0192】

50

(成分 B) 重合開始剤

(成分 B - 1) 分子量が 340 以上のビスアシルホスフィン化合物

・ I R G A C U R E 819 (ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキド、BASF社製、分子量418)

【0193】

(成分 B - 2) 分子量が 340 以上の - アミノケトン化合物

・ I R G A C U R E 369 (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、BASF社製、分子量366)

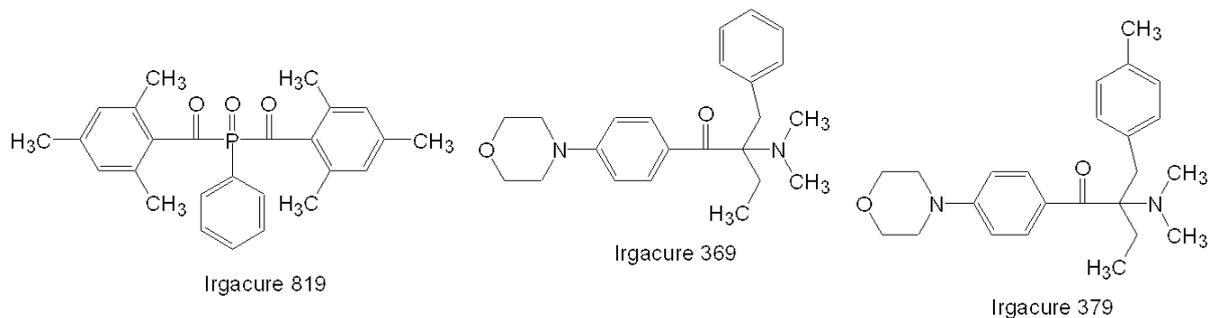
・ I R G A C U R E 379 (2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、BASF社製、分子量380)

10

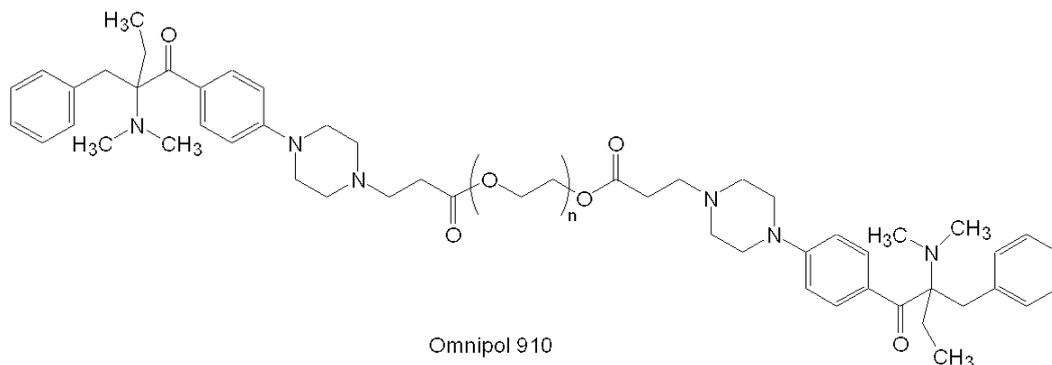
・ O m n i p o l 910 (ポリエチレングリコール200 ジ - 4 [ 4 ( 2 - ジメチルアミノ-2-ベンジル)ブタニルフェニル]ピペラジン)プロピオネート、Rahn AG社製、分子量901)

【0194】

【化33】



20



30

【0195】

(成分 B - 3) 式(1)で表される化合物

・ S p e e d c u r e 7010 (化合物 I - B、Lambson社製)

・ O m n i p o l T X (化合物 I - A、Rahn AG社製、分子量820)

・ 化合物 I - D

【0196】

40

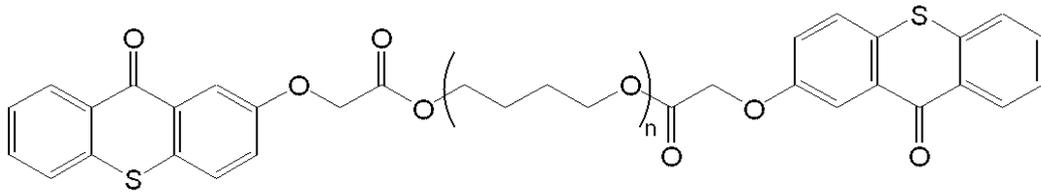
(成分 B - 4) 式(2)で表される化合物

・ O m n i p o l B P (化合物 I - F、Rahn AG社製、分子量960)

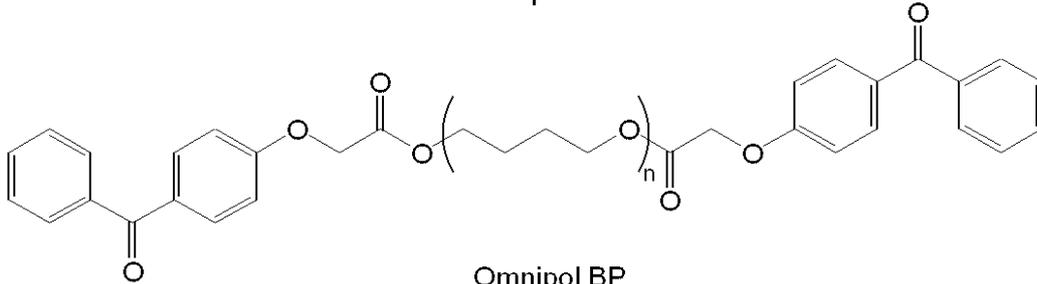
・ 化合物 I - J (k、l、m、n = 2)

【0197】

## 【化34】



Omnipol TX



Omnipol BP

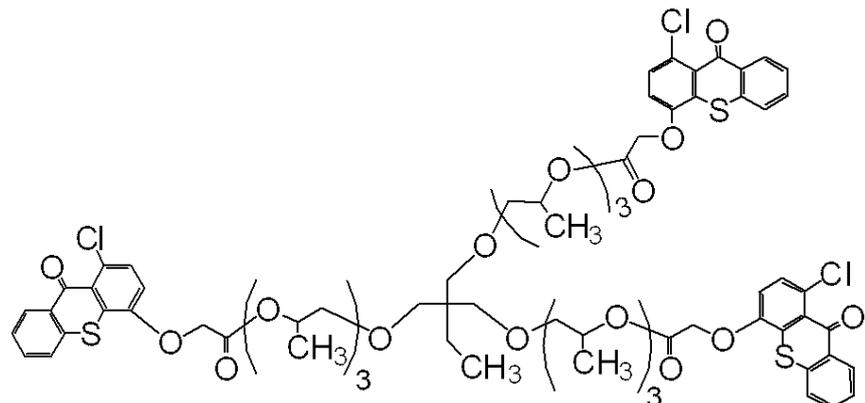
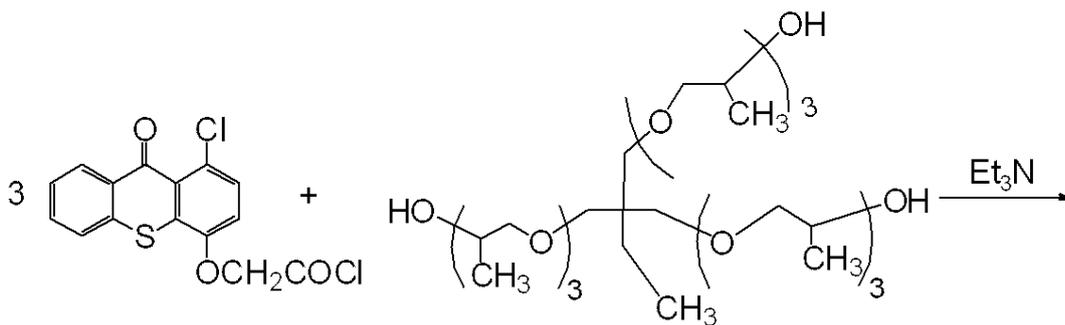
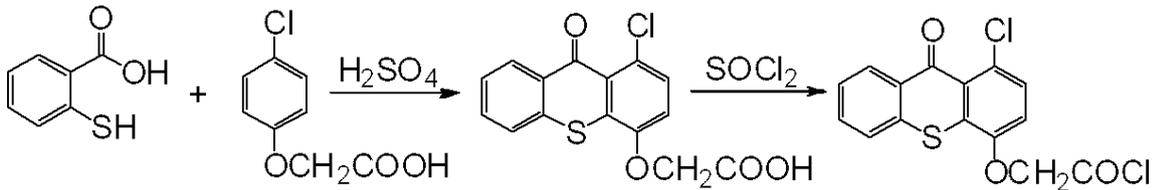
## 【0198】

<化合物I-Dの合成>

2-メルカプト安息香酸と、4-クロロフェノキシ酢酸とを硫酸中で脱水縮合反応させることで、1-クロロ-4-フェノキシアセチルチオキサントンが得られる。更に、塩化チオニルと反応させ、酸クロリドを合成した後、PO変性トリメチロールプロパン(1、  
m、n = 3)と反応させることで、化合物I-Dを得た。

## 【0199】

## 【化35】



## 【0200】

10

20

30

40

50

## &lt; 化合物 I - J の合成 &gt;

3 - フェノキシアセチルクロリドベンゾフェノンと、PO変性ペタエリスリトールとの反応により、化合物 I - J を得た。

## 【0201】

(成分 B - 5) その他の重合開始剤

・ Speedcure 7040 (高分子アミン化合物、Lambson社製、分子量1066)

・ Speedcure ITX (イソプロピルチオキサントン、LAMBSON社製、分子量254)

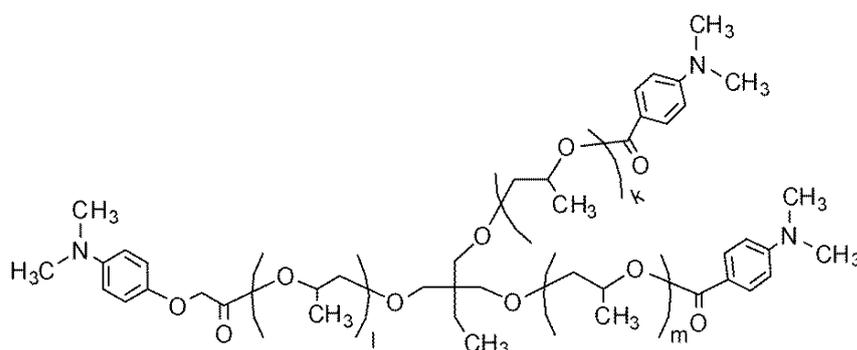
・ LUCIRIN TPO (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、BASF社製、分子量348)

・ IRGACURE 184 (1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、BASF社製、分子量204)

・ IRGACURE 907 (2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオフェニル)] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、BASF社製、分子量279)

## 【0202】

## 【化36】



Speedcure 7040

## 【0203】

(重合禁止剤)

・ FIRSTCURE ST - 1 (重合禁止剤、トリス(N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシアミン)アルミニウム塩(10質量%)とフェノキシエチルアクリレート(90質量%)との混合物、Chem First社製)

(界面活性剤)

・ BYK 307 (シリコーン系界面活性剤、BYK Chemie社製)

## 【0204】

(各ミルベースの調製)

## &lt; シアンミルベース A の調製 &gt;

IRGALITE BLUE GLVOを300質量部と、SR9003を620質量部と、SOLSPERSE 32000を80質量部とを攪拌混合し、シアンミルベース A を得た。なお、シアンミルベース A 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。

## 【0205】

< マゼンタミルベース B、イエローミルベース C、ブラックミルベース D 及びホワイトミルベース E の調製 >

シアンミルベース A と同様にして、表 1 に示す組成、分散条件でマゼンタミルベース B、イエローミルベース C、ブラックミルベース D 及びホワイトミルベース E を調製した。

## 【0206】

10

20

30

40

50

【表 1】

ミルベース		シアン ミルベースA	マゼンタ ミルベースB	イエロー ミルベースC	ブラック ミルベースD	ホワイト ミルベースE
組成 (部)	IRGALITE BLUE GLVO	300	—	—	—	—
	CINQUASIA MAGENTA RT-355-D	—	300	—	—	—
	NOVOPERM YELLOW H2G	—	—	300	—	—
	SPECIAL BLACK 250	—	—	—	400	—
	タイペークCR60-2	—	—	—	—	500
	SR9003	620	600	600	520	440
	SOLSPERSE 32000	80	100	100	80	60
分散 条件	周速(m/s)	9	9	9	9	9
	時間(時間)	4	10	10	7	4

10

## 【0207】

(実施例1～35、及び、比較例1～7)

&lt;インク組成物の作製方法&gt;

表2～表4に記載の素材を記載した量(質量部)で混合、攪拌することで、各インク組成物を得た。なお、表中「-」は、該当する成分を添加していないことを意味する。

## 【0208】

&lt;インクジェット記録方法&gt;

図1に示すインクジェット装置において、インクジェットヘッドとして、東芝テック(株)製CA3ヘッドを各色4つずつ並列に配置し、ヘッドを45℃に加熱して、42pLの打滴サイズで、描画できるように、周波数をコントロールした。光源として、ピーク波長385nmのLED光源ユニット(LEDZero Solidcure、Integration Technology社製)を不活性ガスブランケット内に配置し、不活性ガス源として、コンプレッサー付きN<sub>2</sub>ガス発生装置Maxi-Flow30(Inhouse Gas社製)を0.2MPa・sの圧力で接続し、ブランケット内のN<sub>2</sub>濃度を90～99%の範囲になるよう、2～10L/分の流量でN<sub>2</sub>をフローさせ、N<sub>2</sub>濃度を設定した。支持体として、パイレンフィルム-OTP3162(A4サイズ、ポリプロピレンシート、膜厚40μm)を30m/minの速度で操作させ、100%ベタ画像の描画を行い、以下に示す諸性能のテストを行った。

20

30

## 【0209】

&lt;マイグレーション評価方法&gt;

印刷物表面に水：エタノール＝70：30混合液10mLを滴下し、混合溶媒が揮発しないように、印刷物全体をガラス密閉容器に入れて、40℃で10日間放置した。その後、水、エタノール混合溶液中に含有する、フィルムからの全溶出量(オーバーオールマイグレーション量：OML)を算出し、1～5段階で評価を行った。なお、全溶出量の測定は、10日間放置後に、水エタノール混合液を揮発させ、残存成分の質量を測定することにより行った。

5：溶出量が50ppb以下

4：溶出量が50ppbを超え、200ppb以下

3：溶出量が200ppbを超え、1,000ppb以下

2：溶出量が1,000ppbを超え、2,000ppb以下

1：溶出量が2,000ppbを超える

40

## 【0210】

&lt;臭気評価方法&gt;

上記インクジェット画像記録方法によって得られた画像を、30cm×30cmのジップ付きビニール袋に内包し、24時間放置した。

その後、ジップを解放し、臭気の評価を行った。評価は10人の平均を採用した。

5：ほぼ無臭である

50

- 4 : わずかな臭気があるがほとんど気にならない
- 3 : ある程度の臭気があるが、不快なレベルでない
- 2 : 強い臭気がある
- 1 : 非常に強い臭気がある

## 【0211】

## &lt;耐ブロッキング性評価&gt;

上記インクジェット記録方法にて、計5枚の印刷物を作成し、得られた画像を重ね合わせ、上部に5kgの重りを載せて、30のオープンで24時間放置したのち、画像同士の張り付き具合を評価した。

- 5 : 印刷物同士の張り付き全くなし 10
- 4 : 印刷物同士の張り付きがあるが、手で簡単に引きはがれ、上部支持体背面への画像の転写はなし
- 3 : 印刷物同士の張り付きがあり、手で簡単に引きはがすと、上部支持体背面への僅かな画像の転写がある
- 2 : 印刷物同士の張り付きがあり、手で簡単に引きはがすと、上部支持体背面へのかなりの画像の転写がある
- 1 : 印刷物同士の張り付きがあり、手で引きはがすのが困難である

## 【0212】

## &lt;硬化性評価&gt;

綿棒にIPA（イソプロピルアルコール）を浸し、印刷物表面を前記の綿棒で擦り、支持体が露出するまでの回数を求めた。 20

- 5 : 50回を超える
- 4 : 30回を超え50回以下
- 3 : 10回を超え30回以下
- 2 : 5回を超え10回以下
- 1 : 5回以下

## 【0213】

## &lt;支持体シュリンク試験&gt;

印刷後、印刷物を室温下で30分放置し、カールの度合いを評価した。

- 5 : 全くカールなく平坦である 30
- 4 : わずかにカールが見られる
- 3 : カールが見られるが、手で引っ張ると平坦な印刷物になる
- 2 : カールが見られ、手で引っ張っても、印刷物が凹凸である
- 1 : 激しく印刷物がカールし、手で引っ張っても、印刷物が凹凸である

## 【0214】

## &lt;柔軟性試験&gt;

印刷後、10cm×10cmの大きさに印刷物をカットし、手で小玉状に丸めてから元に戻し、印刷物の割れのレベルを評価した。

- 5 : 10倍のルーペで観察しても全く割れない
- 4 : 10倍のルーペで観察すると僅かに割れがあるが、ルーペなしで、印刷物から10cm以内に近づいても目視ではわからない 40
- 3 : 印刷物から10cm以内に近づいても目視すると僅かに割れがあるが、40cm離れると目視ではわからない
- 2 : 40cm離れても、目視で割れが確認できる
- 1 : 激しく割れがみられ、印刷物の一部が支持体から剥がれ落ちている

## 【0215】

【表 2】

		実施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
成分A 重合性化合物	トリプロピレングリコールジアクリレート	30.0	27.8	31.8	40.8	18.8	—	—	—	—	—	20.0	—	70.8	—	—	—
	3-メチルペンタンジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—
	1,9-ノナンジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,10-デカンジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1,12-ドデカンジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	PO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	16.5	—	—
	トリメチロールプロパントリアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—
	CN964 A85 (カルタアクリレートオリゴマー)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.0	—	—	—	—
	フェノキシエチルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.0
	t-ブチルシクロヘキシルアクリレート	32.3	16.5	16.5	16.5	21.5	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	44.3	—	44.3
	イソボルニルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	44.3	—
	ラウリルアクリレート	5.0	15.0	15.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	18.0	18.0	3.0
N-ヒニルカプロラクタム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	—	25.0	25.0	
成分B-1~成分B-4 重合開始剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
成分B-5 その他の 重合開始剤	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	2.0	2.0	
Speedure 7010 (化合物E (Mw: 1,899))	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	1.0	1.0	
Speedure 7040 (Mw: 1,066)	—	—	—	—	—	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
シアンミルベースA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
マゼンタミルベースB	—	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
イエローミルベースC	—	—	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ブラックミルベースD	—	—	—	8.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ホワイトミルベースE	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
重合禁止剤	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	0.1	0.1	0.1	
表面活性剤	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	0.1	0.1	0.1	
BYK307	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
合計	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	
露光時のN <sub>2</sub> 濃度 (%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
露光時のO <sub>2</sub> 濃度 (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
露光時の酸素分圧 (atm)	4	4	4	4	4	4	3	3	3	4	4	4	4	4	3	3	
マイグレーション	5	5	5	5	5	4	4	4	3	5	5	5	5	5	4	3	
臭気	5	5	5	5	5	5	4	4	3	5	5	5	5	5	4	3	
シュリンク	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	3	4	5	5	
耐プロッキング性	5	5	5	5	5	4	4	4	4	5	5	4	4	4	4	3	
柔軟性	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	3	5	3	3	5	5	
硬化性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	

【 0 2 1 6 】

【表 3】

		実施例																		
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
成分A 重合性化合物	トリプロピレングリコールジアクリレート	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
	トープチルシクロヘキシルアクリレート	27.8	32.3	30.3	30.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	31.3	33.3	32.8	32.3	32.8	31.3	31.3	31.3	32.3	32.3
	ラウリルアクリレート	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	N-ブチルカルボラタム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	IRGACURE 369 (Mw: 366)	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IRGACURE 379 (Mw: 380)	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Omnipol 910 (Mw: 901)	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IRGACURE 819 (Mw: 418)	5.0	0.5	2.5	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5	-
	Speedure 7010(化合物I-E (Mw: 1,899))	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	-	2.0	4.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	-
	Omnipol TX(化合物I-A) (Mw: 820)	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Omnipol BP(化合物I-F) (Mw: 960)	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
化合物I-D (Mw: 2,309)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
化合物I-J (Mw: 1,629)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
成分B-5 その他の 重合開始剤	Speedure 7040 (Mw: 1,066)	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	2.0
	Speedure ITX (Mw: 254)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	0.5	-	-	-	-
ミルベース	シアニルミルベースA	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	FIRSTCURE ST-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	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤	BYK307	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	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤	露光時のN <sub>2</sub> 濃度(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
	露光時のO <sub>2</sub> 濃度(%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	露光時の酸素分圧(atm)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
評価結果	マイグレーション	3	4	4	5	4	4	4	3	4	4	4	4	3	4	4	3	3	3	3
	臭気	4	5	5	4	4	4	4	5	5	5	4	4	4	4	4	4	3	3	3
	シェリング	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	耐ブロッキング性	5	5	3	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	4	3	4
	柔軟性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化性	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	3	3	4	

【表 4】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
成分A 重合性化合物	トリプロピレングリコールジアクリレート	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	10.0	30.0
	t-ブチルシクロヘキシルアクリレート	22.8	29.8	25.8	18.8	21.8	10.0	34.3
	ラウリルアクリレート	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	テトラヒドロフルフリルアクリレート	—	—	—	—	—	38.8	—
	N-ビニルカプロラクタム	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	10.0	20.0
成分B-1~成 分B-4 重合開始剤	IRGACURE 819 (Mw: 418)	—	4.0	4.0	8.0	8.0	8.0	2.5
	Speedcure 7010(化合物I-E (Mw: 1,899))	—	—	4.0	4.0	4.0	4.0	—
成分B-5 その他の 重合開始剤	Speedcure ITX (Mw: 254)	3.0	3.0	—	—	—	—	—
	LUCIRIN TPO (Mw: 348)	8.0	—	—	3.0	—	3.0	—
	IRGACURE 184 (Mw: 204)	3.0	—	3.0	3.0	—	3.0	—
	IRGACURE 907 (Mw: 279)	—	—	—	—	3.0	—	—
ミルベース	シアンミルベースA	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
重合禁止剤	FIRSTCURE ST-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
界面活性剤	BYK307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100	100	100	100	100	100	100
露光時のN <sub>2</sub> 濃度(%)		99	99	99	99	99	99	80
露光時のO <sub>2</sub> 濃度(%)		1	1	1	1	1	1	20
露光時の酸素分圧(atm)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.20
評価結果	マイグレーション	1	2	1	2	1	2	2
	臭気	4	3	1	2	2	2	1
	シュリンク	5	5	5	5	5	5	5
	耐ブロッキング性	4	3	5	5	5	5	5
	柔軟性	5	5	5	5	5	5	5
	硬化性	5	5	4	5	5	5	5

## 【0218】

(実施例36~39、及び、比較例8)

実施例1の基材(支持体)を、表5に記載の以下の基材(支持体)に変更した以外は同様にして、実施例36~39、及び、比較例8を実施した。結果を表5に示す。

ポリプロピレン(東洋紡績(株)製、商品名バイレンフィルム1146、膜厚80μm)、ポリエチレン(東洋紡績(株)製、商品名リックスフィルムL6100、膜厚60μm)、ポリエチレンテレフタレート(東洋紡績(株)製、商品名エステルフィルムE5100、膜厚12μm)、ナイロン(東洋紡績(株)製、商品名バーデンフィルムN1100、膜厚25μm)、ポリプロピレン(東洋紡績(株)製、商品名エステルフィルムE5101、膜厚250μm)

## 【0219】

10

20

30

40

【表 5】

		実施例					比較例
		1	36	37	38	39	8
支持体	素材	ポリプロピレン	ポリプロピレン	ポリエチレン	ポリエチレンテレフタレート	ナイロン	ポリエチレンテレフタレート
	膜圧	40 $\mu$ m	80 $\mu$ m	60 $\mu$ m	12 $\mu$ m	25 $\mu$ m	250 $\mu$ m
露光時のN <sub>2</sub> 濃度(%)		99	99	99	99	99	99
露光時のO <sub>2</sub> 濃度(%)		1	1	1	1	1	1
露光時の酸素分圧(atm)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
評価結果	マイグレーション	4	4	4	4	4	4
	臭気	5	5	5	5	5	4
	シュリンク	5	5	5	4	4	5
	耐ブロッキング性	5	5	5	5	5	4
	柔軟性	5	4	5	5	5	2
	硬化性	5	5	5	5	5	5

10

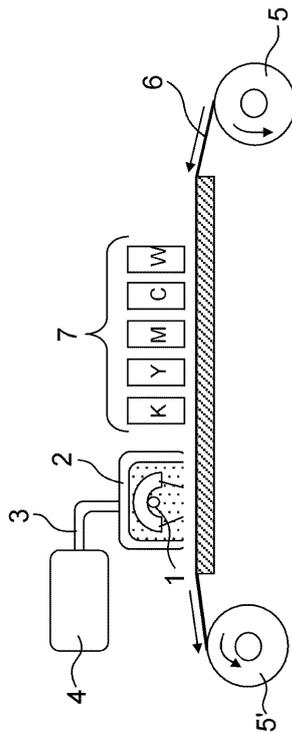
## 【符号の説明】

【 0 2 2 0 】

1 : LED光源ユニット、2 : 不活性ガスブランケット、3 : 不活性ガス配管、4 : 不活性ガス発生装置、5 , 5' : 支持体巻き取りロール、6 : 支持体、7 : インクジェットヘッドユニット

20

【図 1】



## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-105802(JP,A)  
特開2008-068516(JP,A)  
特開2007-144685(JP,A)  
国際公開第2011/030089(WO,A1)  
特開2012-025124(JP,A)  
国際公開第2010/063612(WO,A1)  
特開2010-242037(JP,A)  
特表2010-506964(JP,A)  
特表2011-502188(JP,A)  
特表2011-500932(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M	5 / 0 0
B 4 1 M	5 / 5 0
B 4 1 M	5 / 5 2
C 0 9 D	1 1 / 0 0
B 4 1 J	2 / 0 1