

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5350827号  
(P5350827)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C09D</b> 11/00	(2006.01)	C09D	11/00	
<b>B41M</b> 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
<b>B41J</b> 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
<b>C09B</b> 67/22	(2006.01)	C09B	67/22	C
<b>C09B</b> 23/00	(2006.01)	C09B	23/00	L

請求項の数 5 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-27361 (P2009-27361)  
 (22) 出願日 平成21年2月9日(2009.2.9)  
 (65) 公開番号 特開2010-180376 (P2010-180376A)  
 (43) 公開日 平成22年8月19日(2010.8.19)  
 審査請求日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(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 梅林 励  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内

審査官 仁科 努

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、及び、インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

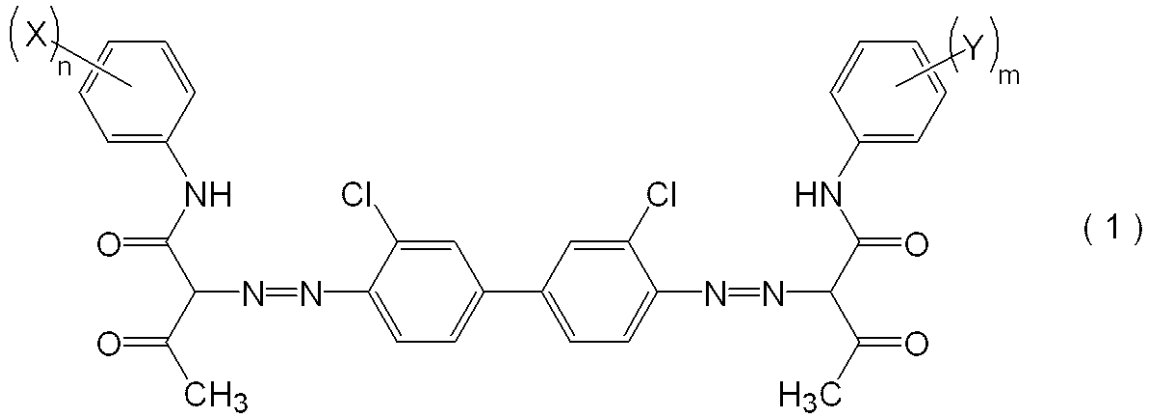
【請求項1】

- (A) イソインドリン系顔料、  
 (B) 高分子分散剤、  
 (C) ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩、  
 (D) 重合性化合物、及び、  
 (E) 重合開始剤を含有し、

前記(C) ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩が、下記式(1)で表される化合物であることを特徴とする

インク組成物。

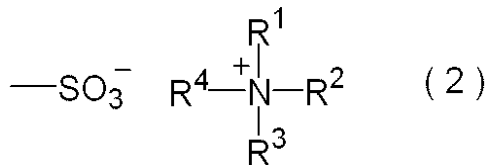
## 【化1】



10

(式(1)中、X及びYはそれぞれ独立に、下記式(2)で表される基を表し、m及びnはそれぞれ、 $0.2 < m + n < 1.5$ を満たし、かつ、0以上の数を表す。)

## 【化2】



20

(式(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちの少なくとも1つは炭素数1～30のアルキル基である。)

## 【請求項2】

前記(A)イソインドリン系顔料が、C.I.Pigment Yellow 185である請求項1に記載のインク組成物。

## 【請求項3】

前記(C)ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の含有量が、インク組成物中の前記(A)イソインドリン系顔料の総重量に対して、3～100重量%である請求項1又は2に記載のインク組成物。

## 【請求項4】

前記(E)重合開始剤が、アシルホスフィンオキサイド化合物を含む請求項1～3のいずれか1項に記載のインク組成物。

30

## 【請求項5】

(a<sup>1</sup>)被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び  
(b<sup>1</sup>)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する工程、を含み、  
前記インク組成物が請求項1～4のいずれか1項に記載のインク組成物であることを特徴とする

インクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インク組成物、及び、インクジェット記録方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インク吐出口からインクを液滴で吐出するインクジェット方式は、小型で安価であり、被記録媒体に非接触で画像形成が可能である等の理由から多くのプリンタに用いられている。これらインクジェット方式の中でも、圧電素子の変形を利用しインクを吐出させるピエゾインクジェット方式、及び、熱エネルギーによるインクの沸騰現象を利用しインクを液滴吐出する熱インクジェット方式は、高解像度、高速印字性に優れるという特徴を有す

50

る。

【0003】

最近では、家庭用又はオフィス用の写真印刷や文書印刷に留まらず、インクジェットプリンタを用いた商業用印刷機器や産業用印刷機器の開発が行われるようになってきた。

従来の家庭用又はオフィス用のインクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法に対して、商業用印刷機器や産業用印刷機器を目的としたインクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法には、形成した画像の色再現性が広いこと、及び、長時間の吐出信頼性に優れていること、が強く要求されるようになってきた。

【0004】

また、特許文献1には、全組成物の80重量%乃至95重量%の多官能価のアルコキシおよび/または多官能価のポリアルコキシアクリレート単量体と、光重合開始剤とを含有する放射線硬化性インクジェット組成物が開示されている。

また、イエローインクとしては、例えば、特許文献2には、少なくともイエロー顔料と、光重合性化合物と、光重合開始剤からなる紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物において、イエロー顔料としてC.I.ピグメント・イエロー・180を含有し、かつ塩基性の吸着基を有する高分子分散剤を含有する事を特徴とする紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物が開示されており、特許文献3には、光酸発生剤、光重合性化合物及び顔料を含有する活性光線硬化型インクジェットインク組成物において、前記光酸発生剤が活性光線照射によりベンゼンを発生しないオニウム塩であり、前記光重合性化合物がオキセタン環を有する化合物であり、且つ顔料がC.I.(カラーインデックス) PY74、PY93、PY120、PY128、PY138、PY139、PY151、PY166、PY180、PY185、PR122、PR177、PV19、PB15:3、PB15:4、PBk7からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインク組成物が開示されている。

【0005】

【特許文献1】特表2000-504778号公報

【特許文献2】特開2004-2528号公報

【特許文献3】特開2005-105225号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

家庭用又はオフィス用のインクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法は、写真プリント又は文書印刷を意図して開発されてきたケースが多く、商業用や産業用の印刷物としては色再現性が狭いことが重要な課題として挙げられる。

また、非吸収性の被記録媒体に記録を行う場合には、従来のインクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法は、打滴後の液滴の乾燥や被記録媒体への浸透に時間が掛かると、画像に滲みが生じやすく、また、被記録媒体上で隣接するインク組成物液滴間で混合が生じ、鮮鋭な画像形成の妨げとなるなど、実用上問題があった。さらに、非吸収性の被記録媒体に記録した画像のもう一つの問題点としては、剥がれやすく、擦過性に劣るなど、画像の定着性が挙げられる。

【0007】

また、特許文献1の記載の方法では、広い色再現性を得ようとして、インク組成物液滴付与量を増やしたりした場合は、硬化膜の割れによる画像の乱れや定着性の悪化が懸念される。また、広い色再現性を得ようとして、顔料濃度を上げてインク組成物を作製した場合、インク組成物が高粘になったり、また、インク組成物中の粗大粒子の濃度が高くなったりして、長時間の吐出安定性が問題となる場合がある。

さらに、特許文献2や3に記載の方法では、作製したインク組成物中の顔料粒径が大きくなり、長時間の吐出安定性が問題となる場合がある。

【0008】

本発明の目的は、インクジェット吐出性及び長期安定性に優れ、形成した画像の彩度に

10

20

30

40

50

優れたインク組成物、並びに、インクジェット記録方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の上記課題は下記の<1>及び<6>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>～<5>と共に以下に記載する。

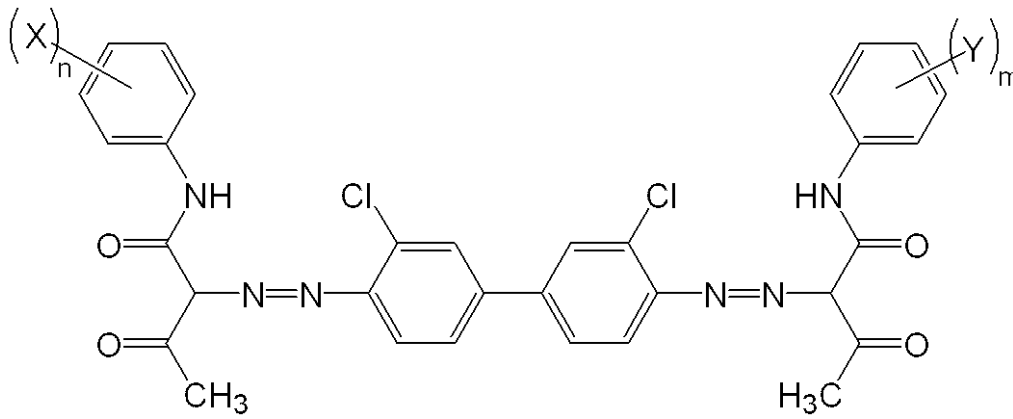
<1> (A) イソインドリン系顔料、(B) 高分子分散剤、(C) ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩、(D) 重合性化合物、及び、(E) 重合開始剤を含有することを特徴とするインク組成物、

<2> 前記(A) イソインドリン系顔料が、C. I. Pigment Yellow 185である上記<1>に記載のインク組成物、

<3> 前記(C) ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩が、下記式(1)で表される化合物である上記<1>又は<2>に記載のインク組成物、

【0010】

【化1】

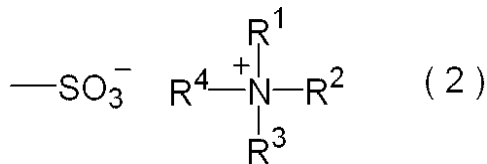


(1)

(式(1)中、X及びYはそれぞれ独立に、下記式(2)で表される基を表し、m及びnはそれぞれ、 $0.2 < m + n < 1.5$ を満たし、かつ、0以上の数を表す。)

【0011】

【化2】



(式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^4$ のうちの少なくとも1つは炭素数1～30のアルキル基である。)

【0012】

<4> 前記(C) ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の含有量が、インク組成物中の前記(A) イソインドリン系顔料の総重量に対して、3～100重量%である上記<1>～<3>のいずれか1つに記載のインク組成物、

<5> 前記(E) 重合開始剤が、アシルホスフィンオキサイド化合物を含む上記<1>～<4>のいずれか1つに記載のインク組成物、

<6> (a<sup>1</sup>) 被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び(b<sup>1</sup>) 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する工程、を含み、前記インク組成物が上記<1>～<5>のいずれか1つに記載のインク組成物であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、インクジェット吐出性及び長期安定性に優れ、形成した画像の彩度に優れたインク組成物、並びに、インクジェット記録方法を提供することができた。

10

20

30

40

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0015】

## (1) インク組成物、インク組成物用顔料分散物

本発明のインク組成物(以下、単に「インク」ともいう。)は、(A)イソインドリン系顔料、(B)高分子分散剤、(C)ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩、(D)重合性化合物、及び、(E)重合開始剤を含有することを特徴とする。

本発明のインク組成物は、イエロー色のインク組成物(「イエローインク組成物」ともいう。)であることが好ましい。

10

また、本発明のインク組成物は、インクジェット記録用インク組成物として好適に使用することができる。

本発明のインク組成物は、放射線により硬化可能なインク組成物であり、また、油性のインク組成物である。

本発明でいう「放射線」とは、その照射によりインク組成物中において開始種を発生させることができるエネルギーを付与することができる活性放射線であれば、特に制限はなく、広く線、線、X線、紫外線(UV)、可視光線、電子線などを包含するものであるが、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、特に紫外線が好ましい。したがって、本発明のインク組成物としては、放射線として、紫外線を照射することにより硬化可能なインク組成物が好ましい。

20

## 【0016】

## (A) イソインドリン系顔料

本発明のインク組成物は、(A)イソインドリン系顔料を含有する。

本発明に用いることができるイソインドリン系顔料としては、イソインドリン構造を有する顔料であれば、特に制限はないが、イソインドリン系イエロー顔料であることが好ましい。

イソインドリン系イエロー顔料としては、C.I. Pigment Yellow 139やC.I. Pigment Yellow 185などが挙げられる。

中でも、本発明の効果が顕著に現れるC.I. Pigment Yellow 185を用いることが好ましい。

30

## 【0017】

前記イソインドリン系顔料の分散には、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、ビーズミルなどの分散装置を好適に使用することができる。これらの中でも、ボールやビーズ等を使用するメディア分散装置を使用することがより好ましく、ビーズミル分散装置を使用することが更に好ましい。

## 【0018】

前記イソインドリン系顔料をインク組成物に分散させる際に使用する分散媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、低分子量である活性放射線硬化性化合物を分散媒としてもよいし、溶媒を分散媒としてもよい。ただし、本発明のインク組成物は、放射線硬化型のインク組成物であり、インク組成物を被記録媒体上に適用後硬化させるため、溶媒を含まず、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC(Volatile Organic Compound)の問題が生じるためである。このため、前記分散媒として、活性放射線硬化性化合物を用い、その中でも、最も粘度が低い重合性化合物を選択することが、分散適性やインク組成物のハンドリング性向上の点で好ましい。

40

## 【0019】

50

前記イソインドリン系顔料の平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、微細なほど発色性に優れるため、 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、前記イソインドリン系顔料の最大粒径としては、 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記イソインドリン系顔料の粒径は、前記イソインドリン系顔料、分散剤、分散媒体の選択、分散条件、ろ過条件の設定などにより調整することができ、前記イソインドリン系顔料の粒径を制御することにより、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、インク組成物の透明性及び硬化感度を維持することができる。

本発明においては、分散性、安定性に優れた(C)ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩を含むため、均一で安定なインク組成物とすることができる。また、特に粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の前記イソインドリン系顔料を用いた場合であっても、均一で安定なインク組成物とすることができる。また、従来の分散剤では、十分な分散性が得られなかったイソインドリン系顔料を使用した場合であっても、良好な分散性を得ることができ、色再現性に優れたインク組成物を得ることができる。

なお、前記イソインドリン系顔料のインク組成物における粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法、動的光散乱法により測定することができる。

#### 【0020】

イソインドリン系顔料は、十分な彩度が得られること、また、粘度がインクジェット吐出適正範囲内にあること等の観点から、インク組成物の総重量に対して、1重量%以上20重量%以下であることが好ましく、2重量%以上15重量%以下であることがより好ましく、3重量%以上10重量%以下であることが特に好ましい。

#### 【0021】

##### (B) 高分子分散剤

本発明のインク組成物は、(B)高分子分散剤を含有する。

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。

高分子分散剤の重量平均分子量Mwは、2,000~300,000の範囲であることが好ましく、3,000~200,000がより好ましく、4,000~100,000がさらに好ましく、5,000~100,000が特に好ましい。高分子分散剤の重量平均分子量が上記範囲であると、顔料の分散性が向上し、インク組成物の保存安定性、吐出性が良好となる。

高分子分散剤の主鎖骨格は、特に制限はないが、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリウレア骨格等が挙げられ、インク組成物の保存安定性の点で、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格が好ましい。また、高分子分散剤の構造に関しても特に制限はないが、ランダム構造、ブロック構造、くし型構造、星型構造等が挙げられ、同様に保存安定性の点で、ブロック構造又はくし型構造が好ましい。

#### 【0022】

高分子分散剤としては、ビックケミー社より市販されている湿潤分散剤DISPERBYKシリーズの101、102、103、106、108、109、110、111、112、116、130、140、142、145、161、162、163、164、166、167、168、170、171、174、180、182、183、184、185、2000、2001、2020、2050、2070、2096、2150、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より市販されているEFKAシリーズの4008、4009、4010、4015、4020、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4800、5010、5044、5054、5055、5063、5064、5065、5066、5070、5244、ルーブリゾール社より市販されているSolspersシリーズの3000、11200、13240、13650、13

10

20

30

40

50

940、16000、17000、18000、20000、21000、24000S  
 C、24000GR、26000、28000、31845、32000、32500、  
 32550、32600、33000、34750、35100、35200、3600  
 0、36600、37500、38500、39000、53095、54000、55  
 000、56000、71000、楠本化成(株)より市販されているDISPARLO  
 Nシリーズの1210、1220、1831、1850、1860、2100、2150  
 、2200、7004、KS-260、KS-273N、KS-860、KS-873N  
 、PW-36、DN-900、DA-234、DA-325、DA-375、DA-55  
 0、DA-1200、DA-1401、DA-7301、味の素ファインテクノ(株)よ  
 り市販されているアジスパーシリーズのPB-711、PB-821、PB-822、P  
 N-411、PA-111、エアープロダクツ社より市販されているサーフィノールシリ  
 ーズの104A、104C、104E、104H、104S、104BC、104DPM  
 、104PA、104PG-50、420、440、DF110D、DF110L、DF  
 37、DF58、DF75、DF210、CT111、CT121、CT131、CT1  
 36、GA、TG、TGE、日信化学工業(株)より市販されているオルフィンシリーズ  
 のSTG、E1004、サンノプロコ(株)製SNスパースシリーズの70、2120、2  
 190、(株)ADEKAより市販されているアデカコール及びアデカトールシリーズ、  
 三洋化成工業(株)より市販されているサンニックシリーズ、ナロアクティブCLシリ  
 ーズ、エマルミンシリーズ、ニューポールPEシリーズ、イオネットMシリーズ、イオネ  
 ットDシリーズ、イオネットSシリーズ、イオネットTシリーズ、サンセパラ-100が  
 挙げられる。

10

20

## 【0023】

高分子分散剤は、顔料分散液への添加濃度としては特に限定されるものではなく、使用  
 する分散剤の化学構造や顔料濃度を考慮して決定することが好ましい。

本発明のインク組成物中における高分子分散剤の含有量としては、顔料の分散性の観点  
 と遊離分散剤濃度を下げるというから、インク組成物中のイソインドリン系顔料の総重量  
 に対して、1重量%以上50重量%以下であることが好ましく、2重量%以上30重量%  
 以下であることがより好ましく、5重量%以上20重量%以下であることが特に好ましい

。

## 【0024】

(C)ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩

本発明のインク組成物は、(C)ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルア  
 ンモニウム塩(以下、「特定分散助剤」ともいう。)を含有する。

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩は、1種単独で含有  
 していても、2種以上を含有していてもよい。

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩におけるジスアゾ系  
 イエロー着色剤としては、例えば、C.I. Pigment Yellow 12、C.  
 I. Pigment Yellow 14、C.I. Pigment Yellow 1  
 7、C.I. Pigment Yellow 81、及び、C.I. Pigment Y  
 ellow 83等が例示できる。

30

40

## 【0025】

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩におけるスルホナト  
 基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の置換位置は、特に制限はなく、任意の位置に置換していればよいが、芳  
 香環上であることが好ましい。すなわち、ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアル  
 キルアンモニウム塩は、芳香環上にスルホナト基を有する化合物であることが好ましい。

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩におけるアンモニウ  
 ム基の窒素原子上の4つの基としては、それぞれ独立に、水素原子、又は、炭素数1~3  
 0のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~30のアルキル基であることがより好  
 ましい。ただし、窒素原子上の4つの基の少なくとも1つはアルキル基であり、窒素原子  
 上の4つの基の少なくとも1つは炭素数1~30のアルキル基であることが好ましい。

50

また、窒素原子上の4つの基のうちの2つ以上の基が結合して、環構造を形成していてもよい。

また、ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩に2以上のアンモニウム基を有する場合は、それぞれ同じであっても、異なってもよい。

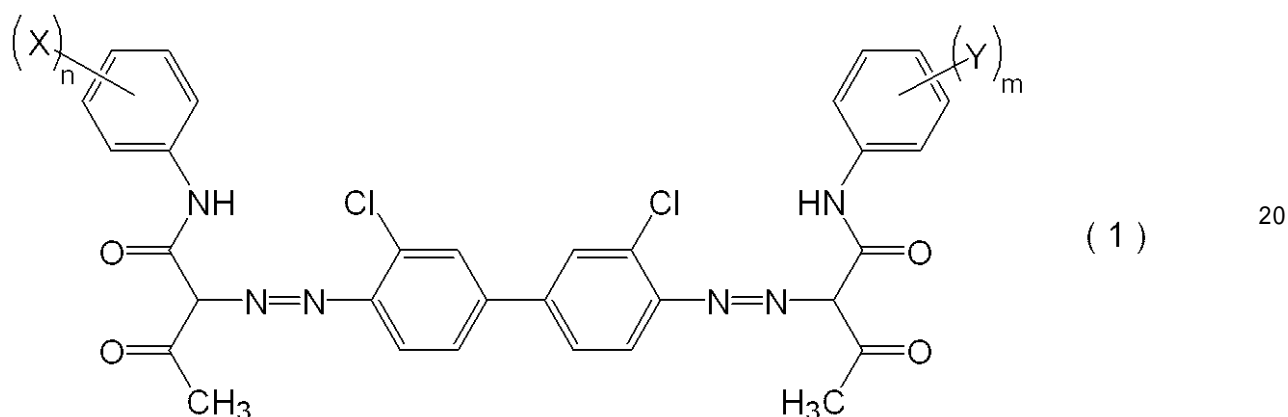
ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩におけるアンモニウム基としては、テトラアンモニウム基であることが好ましく、2つの炭素数10~30のアルキル基及び2つの炭素数1~3のアルキル基を2つ有するアンモニウム基であることがより好ましい。

【0026】

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩としては、C.I. Pigment Yellow 12のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩であることが好ましく、下記式(1)で表される化合物であることがより好ましい。

【0027】

【化3】



(式(1)中、X及びYはそれぞれ独立に、下記式(2)で表される基を表し、m及びnはそれぞれ、 $0.2 < m + n < 1.5$ を満たし、かつ、0以上の数を表す。)

【0028】

【化4】



(式(2)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~30のアルキル基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちの少なくとも1つは炭素数1~30のアルキル基である。)

【0029】

式(1)におけるm及びnはそれぞれ、 $0.2 < m + n < 1.5$ を満たし、かつ、0以上の数を表す。また、m及びnはそれぞれ、正の数であることが好ましい。

式(1)におけるX及びYはそれぞれ独立に、前記式(2)で表される基を表す。

式(2)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~30のアルキル基を表し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちの少なくとも1つは炭素数1~30のアルキル基である。

また、式(2)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、炭素数1~30のアルキル基であることが好ましく、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ がそれぞれ独立に、炭素数10~30のアルキル基であり、かつ、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ がそれぞれ独立に、炭素数1~3のアルキル基であることがより好ましい。

また、mとnとの和である $m + n$ は、 $0.2 < m + n < 1.5$ であり、 $0.5 < m + n < 1.4$ であることが好ましく、 $0.7 < m + n < 1.2$ であることがより好ましい。なお、 $m + n = 0.5$ である場合とは、ジスアゾ系イエロー着色剤とジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体(モノスルホ化体、ジスルホ化体等を含む)との混合物であり、平均し



てジスアゾ系イエロー着色剤のアンモニウム化したスルホ基の量が平均0.5個であることを表す。

【0030】

本発明のインク組成物は、(c-1)ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩、(c-2)ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩、(c-3)ジスアゾ系イエロー着色剤及びジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩、(c-4)ジスアゾ系イエロー着色剤、ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩、又は、(c-5)ジスアゾ系イエロー着色剤及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩を含有していることが好ましく、(c-1)ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩、(c-2)ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩、(c-3)ジスアゾ系イエロー着色剤及びジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩、又は、(c-4)ジスアゾ系イエロー着色剤、ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩を含有していることがより好ましい。

10

また、インク組成物中に含有することができるジスアゾ系イエロー着色剤、ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩は、同種のジスアゾ系イエロー着色剤及びそのスルホ化体のアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。

20

【0031】

また、前記ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>の量が、インク組成物中におけるジスアゾ系イエロー着色剤及び前記ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の総量に対し、1分子あたり平均0.2~2.0個であることが好ましく、平均0.2個を越え1.5個未満であることがより好ましく、平均0.5個を越え1.4個未満であることが更に好ましく、平均0.7個を越え1.2個未満であることが特に好ましい。

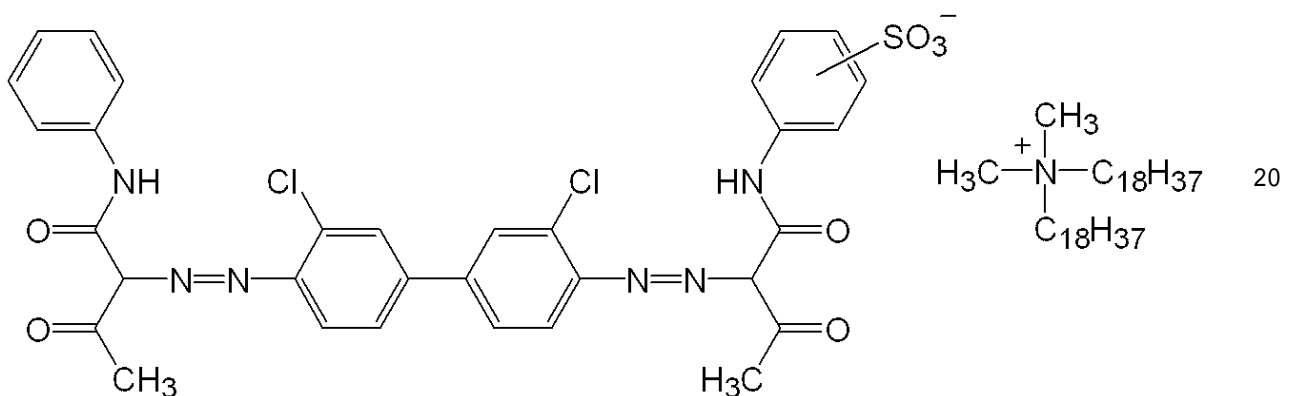
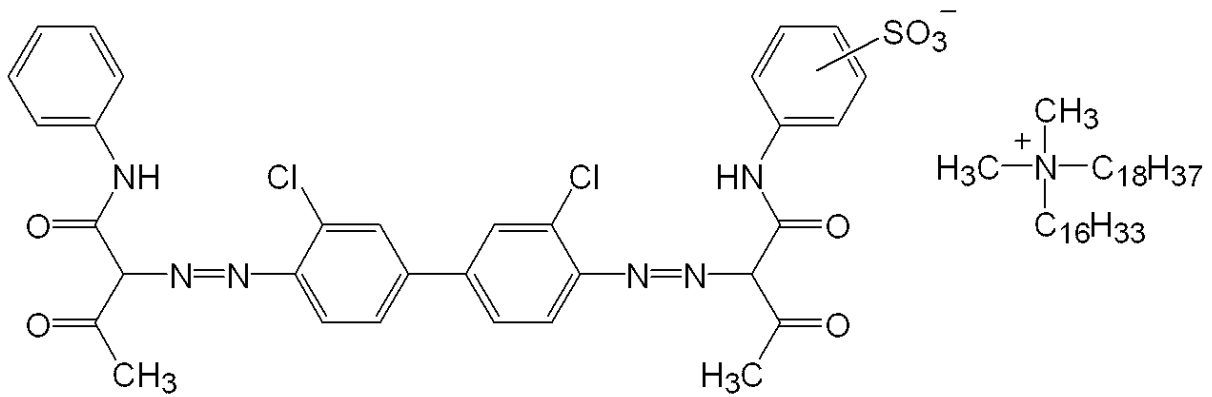
30

【0032】

C. I. Pigment Yellow 12のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の具体例としては、下記の化合物が例示できる。

【0033】

## 【化5】



## 【0034】

本発明のインク組成物におけるジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の含有量としては、インク組成物中のイソインドリン系顔料の総重量に対して、0.1重量%以上100重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以上80重量%以下であることがより好ましく、2重量%以上50重量%以下であることが特に好ましい。

30

## 【0035】

## (D) 重合性化合物

本発明のインク組成物は、(D) 重合性化合物を含有する。

本発明に用いることができる重合性化合物は、硬化性及び定着性に優れる観点から、ラジカル重合性化合物、又は、カチオン重合性化合物を用いることが好ましい。

本発明のインク組成物における重合性化合物の含有量は、画像定着性の観点から、インク組成物の総重量に対して、40重量%以上98重量%以下であることが好ましく、50重量%以上95重量%以下であることがより好ましく、60重量%以上90重量%以下であることが特に好ましい。

40

## 【0036】

## &lt;ラジカル重合性化合物&gt;

本発明におけるラジカル重合性化合物としては、活性放射線や熱などによるエネルギー付与によりラジカル重合反応を生起し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、モノマー、オリゴマー、ポリマーの種を問わず使用することができるが、特に、後述するラジカル重合開始剤から発生する開始種により重合反応を生起する、光ラジカル重合性モノマーとして知られる各種公知のラジカル重合性のモノマーを使用することができる。また、ラジカル重合性化合物は単官能化合物であっても、多官能化合物であってもよい。

## 【0037】

50

ラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、芳香族ビニル類、等が挙げられる。なお、「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。

【0038】

ラジカル重合性化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

ラジカル重合性化合物としては、硬化性、粘度の点から、(メタ)アクリレート類であることが好ましい。特に、粘度の点から、単官能(メタ)アクリレート及び二官能(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

10

【0039】

以下、本発明に用いることができるラジカル重合性化合物について詳細に説明する。

本発明に用いることができる(メタ)アクリレートとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

単官能(メタ)アクリレートとしては、ヘキシル基(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、tert-オクチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、4-プロモブチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ブトキシメチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、アルコキシメチル(メタ)アクリレート、アルコキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシル(メタ)アクリレート、4-ブチルフェニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,4,5-テトラメチルフェニル(メタ)アクリレート、4-クロロフェニル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、

20

30

【0040】

2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、トリメチルシリルプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシド(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシド(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴプロピレンオキシドモノアルキルエーテル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイロキシチルコハク酸、2-メタクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール

40

50

(メタ)アクリレート、トリフロオロエチル(メタ)アクリレート、パーフロオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド(EO)変性フェノール(メタ)アクリレート、EO変性クレゾール(メタ)アクリレート、EO変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、PO変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、EO変性2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0041】

二官能の(メタ)アクリレートの具体例として、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(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、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチルエチルプロパンジオール(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ブチル-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ブチルプロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジ(メタ)アクリレート、プロボキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0042】

三官能の(メタ)アクリレートの具体例として、トリメチロールプロパントリ(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のアルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、プロボキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等を挙げることができる。

四官能の(メタ)アクリレートの具体例として、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

五官能の(メタ)アクリレートの具体例として、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートを挙げることができる。

六官能の(メタ)アクリレートの具体例として、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ(メタ)アクリレート、カプトラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0043】

本発明に用いることができる(メタ)アクリルアミド類の例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリロイルモルフォリンが挙げられる。

【0044】

本発明に用いることができる芳香族ビニル類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、3-ブチルスチレン、4-ブチルスチレン、3-ヘキシルスチレン、4-ヘキシルスチレン、3-オクチルスチレン、4-オクチルスチレン、3-(2-エチルヘキシル)スチレン、4-(2-エチルヘキシル)スチレン、アリルスチレン、イソプロペニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、4-t-ブトキシカルボニルスチレン、4-メトキシスチレン、4-t-ブトキシスチレン等が挙げられる。

10

【0045】

さらに、本発明に用いることができるラジカル重合性モノマーとしては、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルなど)、アリルエステル類(酢酸アリルなど)、ハロゲン原子含有単量体(塩化ビニリデン、塩化ビニルなど)、ビニルエーテル(メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテルなど)、シア

20

ン化ビニル(メタ)アクリロニトリルなど)、オレフィン類(エチレン、プロピレンなど)などが挙げられる。

【0046】

ラジカル重合性化合物の含有量としては、インク組成物の全重量に対し、50~95重量%であることが好ましく、60~92重量%であることがより好ましく、70~90重量%であることが更に好ましい。

【0047】

<カチオン重合性化合物>

本発明におけるカチオン重合性化合物としては、活性放射線や熱などによるエネルギー付与によりカチオン重合反応を生起し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、モノマー、オリゴマー、ポリマーの種を問わず使用することができるが、特に、後述するカチオン重合開始剤から発生する開始種により重合反応を生起する、光カチオン重合性モノマーとして知られる各種公知のカチオン重合性のモノマーを使用することができる。また、カチオン重合性化合物は単官能化合物であっても、多官能化合物であってもよい。

30

【0048】

本発明におけるカチオン重合性化合物としては、硬化性及び耐擦過性の観点から、オキセタン環含有化合物及びオキシラン環含有化合物が好ましく、オキセタン環含有化合物及びオキシラン環含有化合物の両方を含有する態様がより好ましい。

【0049】

オキシラン環含有化合物(以下、「オキシラン化合物」ともいう。)とは、分子内に、少なくとも1つのオキシラン環(オキシラニル基、エポキシ基)を含む化合物であり、具体的にはエポキシ樹脂として通常用いられているものの中から適宜選択することができ、例えば、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。モノマー、オリゴマー及びポリマーのいずれであってもよい。また、オキセタン環含有化合物(以下、「オキセタン化合物」ともいう。)とは、分子内に少なくとも1つのオキセタン環(オキセタニル基)を含む化合物である。

40

【0050】

以下、本発明に用いることができるカチオン重合性化合物について詳細に説明する。

カチオン重合性化合物としては、例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、同2001-4006号8、同2001-55507号、同2001-310

50

938号、同2001-310937号、同2001-220526号などの各公報に記載されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

【0051】

本発明に用いることができる単官能エポキシ化合物の例としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

10

【0052】

また、多官能エポキシ化合物の例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-7,8-エポキシ-1,3-ジオキサスピロ[5.5]ウンデカン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1,13-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,2,5,6-ジエポキシシクロオクタン等が挙げられる。

20

30

これらのエポキシ化合物の中でも、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが、硬化速度に優れるという観点から好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

【0053】

本発明に用いることができる単官能ビニルエーテルの例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、プトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、クロロブチルビニルエーテル、

40

50

クロロエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられる。

【0054】

また、多官能ビニルエーテルの例としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。

10

ビニルエーテル化合物としては、ジ又はトリビニルエーテル化合物が、硬化性、被記録媒体との密着性、形成された画像の表面硬度などの観点から好ましく、ジビニルエーテル化合物が特に好ましい。

20

【0055】

オキセタン化合物としては、特開2001-220526号、同2001-310937号、同2003-341217号の各公報に記載されるような、公知のオキセタン化合物を任意に選択して使用できる。

【0056】

本発明に用いることができるオキセタン化合物としては、その構造内にオキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。このような化合物を使用することで、インクジェット記録用液体の粘度をハンドリング性の良好な範囲に維持することが容易となり、また、硬化後のインク組成物の被記録媒体との高い密着性を得ることができる。

30

【0057】

本発明で用いることができる単官能オキセタン化合物の例としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ)アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4-フルオロ-[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソプトキシメチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-エチルヘキシル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒ

40

50

ドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタククロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタブロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

【0058】

多官能オキセタン化合物の例としては、例えば、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、3,3'-(1,3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパントラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、プロピレンオキサイド(PO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等の多官能オキセタンが挙げられる。

【0059】

このようなオキセタン化合物については、前記特開2003-341217号公報、段落0021~0084に詳細に記載され、ここに記載の化合物は本発明にも好適に使用し得る。

本発明で使用するオキセタン化合物の中でも、インクジェット記録用液体の粘度と粘着性の観点から、オキセタン環を1~2個有する化合物を使用することが好ましい。

【0060】

カチオン重合性化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

カチオン重合性化合物の含有量としては、インク組成物の全重量に対し、50~95重量%であることが好ましく、60~92重量%であることがより好ましく、70~90重量%であることが更に好ましい。

【0061】

(E)重合開始剤

本発明のインク組成物は、(E)重合開始剤(以下、単に「開始剤」ともいう。)を含有する。

本発明に用いることができる重合開始剤は、硬化性及び定着性に優れる観点から、ラジ

10

20

30

40

50



カル重合開始剤、又は、カチオン重合開始剤を用いることが好ましく、ラジカル光重合開始剤、又は、カチオン光重合開始剤を用いることがより好ましい。

【0062】

<ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤>

本発明のインク組成物においては、ラジカル重合性化合物を含有する場合は、ラジカル重合性開始剤を含有し、カチオン重合性化合物を含有する場合は、カチオン重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明におけるカチオン重合開始剤又はラジカル重合開始剤としては、光重合開始剤であることが特に好ましい。

【0063】

本発明におけるカチオン重合開始剤又はラジカル重合開始剤は、光の作用、又は、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、化学変化を生じ、ラジカル、酸、又は塩基を生成する化合物であり、中でも、露光という簡便な手段で重合開始させることができるという観点から前記光ラジカル発生剤、又は、光酸発生剤であることが好ましい。

【0064】

本発明においては、以下に詳述する重合開始剤の中から、併用されるカチオン重合性化合物又はラジカル重合性化合物との関係等を考慮して、カチオン重合開始剤又はラジカル重合開始剤を適宜選択して使用することができる。

【0065】

光重合開始剤としては、照射される活性光線、例えば、400～200nmの紫外線、遠紫外線、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームなどに感度を有するものを適宜選択して使用することができる。

【0066】

具体的な光重合開始剤は当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Reviews, 93, 435 (1993)、や、R. S. Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A: Chemistry, 73, 81 (1993)、や、J. P. Faussier "Photoinitiated Polymerization - Theory and Applications": Rapra Review vol. 9, Report, Rapra Technology (1998)、や、M. Tsunooka et al., Prog. Polym. Sci., 21, 1 (1996) に多く記載されている。

また、(有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187～192ページ参照)に化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が多く記載されている。さらには、F. D. Saeva, Topics in Current Chemistry, 156, 59 (1990)、G. G. Maslak, Topics in Current Chemistry, 168, 1 (1993)、H. B. Shuster et al., J. Am. Chem. Soc., 112, 6329 (1990)、I. D. F. Eaton et al., J. Am. Chem. Soc., 102, 3298 (1980)等に記載されているような、増感剤の電子励起状態との相互作用を経て、酸化的又は還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られる。

【0067】

好ましい光重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩、(c)有機過酸化物、(d)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(e)ケトオキシムエステル化合物、(f)ボレート化合物、(g)アジニウム化合物、(h)メタロセン化合物、(i)活性エステル化合物、(j)炭素八口ゲン結合を有する化合物等が挙げられる。

【0068】

(a)芳香族ケトン類の好ましい例としては、「RADIATION CURING

10

20

30

40

50

IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. FO  
 UASSIER J. F. RABEK (1993)、p77~117記載のベンゾフェ  
 ノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。より好ましい(a)  
 芳香族ケトン類の例としては、特公昭47-6416号公報記載の -チオベンゾフェ  
 ノン化合物、特公昭47-3981号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-  
 22326号公報記載の -置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報記載  
 のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル  
 、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26  
 403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-  
 34242号公報、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A  
 1号記載の -アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ  
 (ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換  
 芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2  
 -9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキ  
 サントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。

【0069】

(b) 芳香族オニウム塩としては、周期律表の第V、VI及びVII族の元素、具体的  
 にはN、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、又はIの芳香族オニウム塩が含ま  
 れる。例えば、欧州特許104143号明細書、米国特許4837124号明細書、特開  
 平2-150848号公報、特開平2-96514号公報に記載されるヨードニウム塩類  
 、欧州特許370693号、同233567号、同297443号、同297442号、  
 同279210号、及び同422570号各明細書、米国特許3902144号、同49  
 33377号、同4760013号、同473444号、及び同2833827号各明  
 細書に記載されるスルホニウム塩類、ジアゾニウム塩類(置換基を有してもよいベンゼン  
 ジアゾニウム等)、ジアゾニウム塩樹脂類(ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド  
 樹脂等)、N-アルコキシピリジニウム塩類等(例えば、米国特許4,743,528号  
 明細書、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-14  
 2346号、及び特公昭46-42363号各公報等に記載されるもので、具体的には1  
 -メトキシ-4-フェニルピリジニウム テトラフルオロボレート等)、さらには特公昭  
 52-147277号、同52-14278号、及び同52-14279号各公報記載の  
 化合物が好適に使用される。活性種としてラジカルや酸を生成する。

【0070】

(c) 有機過酸化物としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほ  
 とんど全てが含まれるが、その例としては、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパ  
 ーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-アミルパーオ  
 キシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ヘキシルパーオキ  
 シカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-オクチルパーオキシ  
 カルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(クミルパーオキシカルボニ  
 ル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(p-イソプロピルクミルパーオキシ  
 カルボニル)ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシソフタレートなどの過酸化  
 エステル系が好ましい。

【0071】

(d) ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号公報  
 、特公昭44-86516号公報記載のロフィンダイマー類、例えば2,2'-ビス(o  
 -クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-  
 ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2  
 ,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイ  
 ミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m  
 -メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)  
 -4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフ

10

20

30

40

50

エニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス( o - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス( o - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0072】

( e ) ケトオキシムエステル化合物としては3 - ベンゾイロキシイミノブタン - 2 - オン、3 - アセトキシイミノブタン - 2 - オン、3 - プロピオニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

10

【0073】

本発明における光重合開始剤の他の例である( f ) ボレート化合物の例としては米国特許3, 567, 453号、同4, 343, 891号、ヨーロッパ特許109, 772号、同109, 773号に記載されている化合物が挙げられる。

光重合開始剤の他の例である( g ) アジニウム化合物の例としては、特開昭63 - 138345号、特開昭63 - 142345号、特開昭63 - 142346号、特開昭63 - 143537号及び特公昭46 - 42363号各公報記載のN - O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0074】

20

光重合開始剤の他の例である( h ) メタロセン化合物の例としては、特開昭59 - 152396号、特開昭61 - 151197号、特開昭63 - 41484号、特開平2 - 249号、特開平2 - 4705号各公報記載のチタノセン化合物、及び、特開平1 - 304453号、特開平1 - 152109号各公報記載の鉄 - アレーン錯体を挙げることができる。

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ジ - クロライド、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリ - 1 - イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (メチルスルホンアミド)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - プチルピアロイル - アミノ)フェニル〕チタン等を挙げることができる。

30

40

【0075】

( i ) 活性エステル化合物の例としては、欧州特許0290750号、同046083号、同156153号、同271851号、及び同0388343号各明細書、米国特許3901710号、及び同4181531号各明細書、特開昭60 - 198538号、及び特開昭53 - 133022号各公報に記載されるニトロベンズルエステル化合物、欧州特許0199672号、同84515号、同199672号、同044115号、及び同0101122号各明細書、米国特許4618564号、同4371605号、及び同4431774号各明細書、特開昭64 - 18143号、特開平2 - 245756号、及び特開平4 - 365048号各公報記載のイミノシルホネート化合物、特公昭62 - 6223号、特公昭63 - 14340号、及び特開昭59 - 174831号各公報に記載される

50

化合物等が挙げられる。

【0076】

(j) 炭素ハロゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2924 (1969) 記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物等を挙げることができる。

【0077】

また、F. C. Schaefer等による*J. Org. Chem.* 29, 1527 (1964) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物等を挙げることができる。ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、ドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、ドイツ特許第3021590号に記載の化合物群、あるいはドイツ特許第3021599号に記載の化合物群、等を挙げることができる。

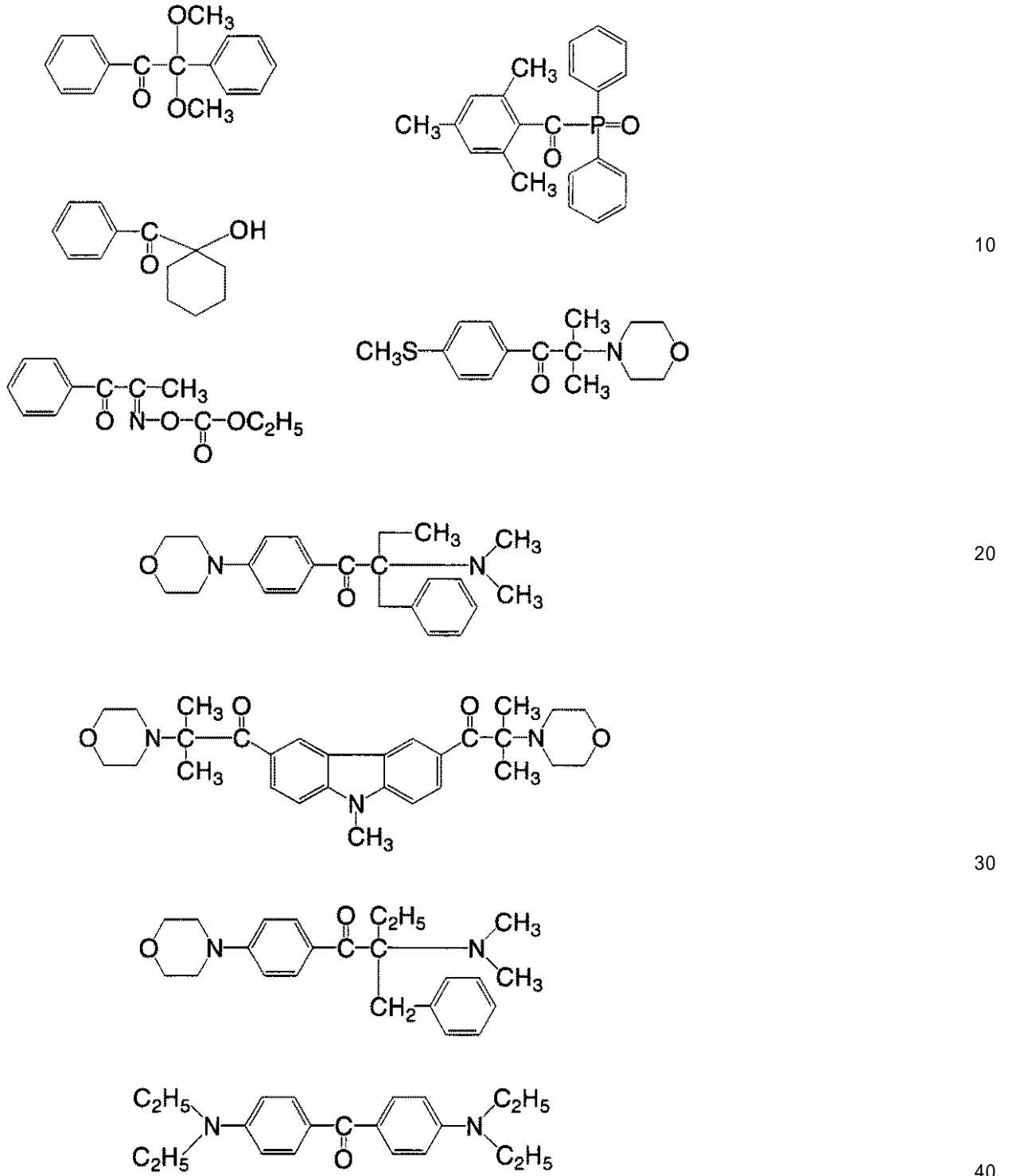
10

【0078】

上記(a)~(j)で表される化合物の好ましい具体例としては、以下に示すものが挙げられる。なお、下記の具体例中のPhはフェニル基を表し、Arは任意のアリール基を表す。

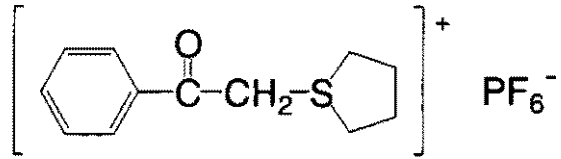
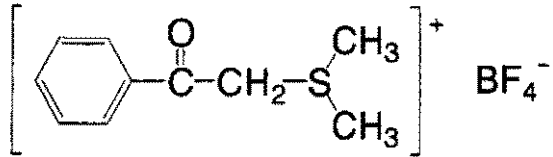
【0079】

【化6】

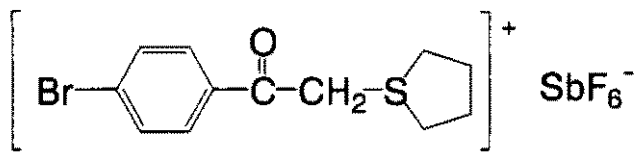
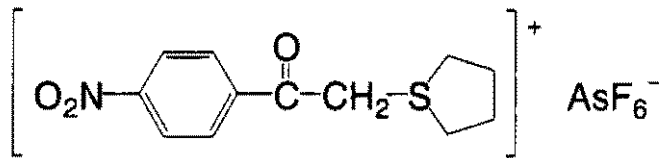


【0080】

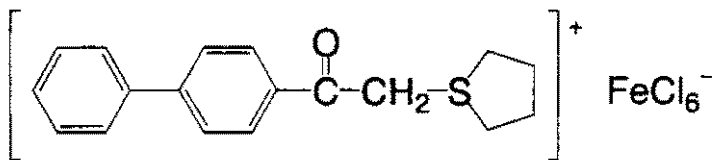
【化7】



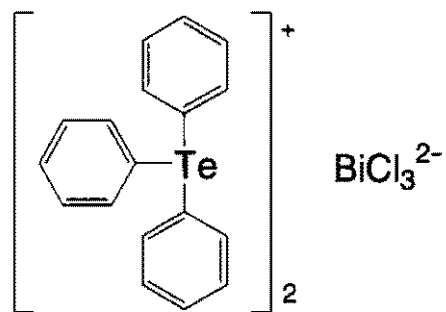
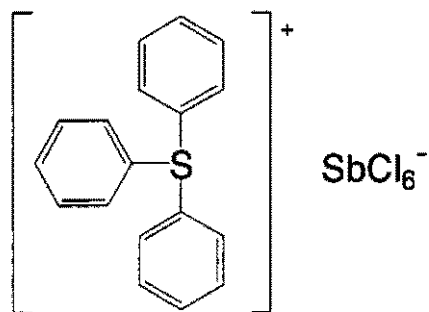
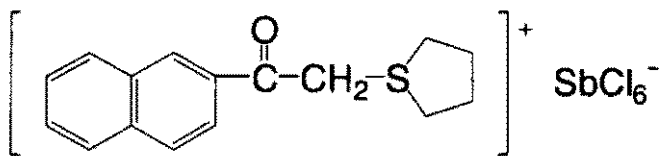
10



20



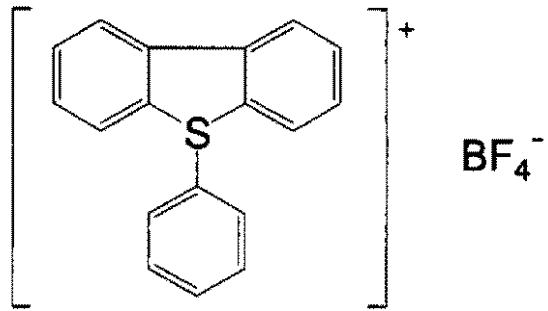
30



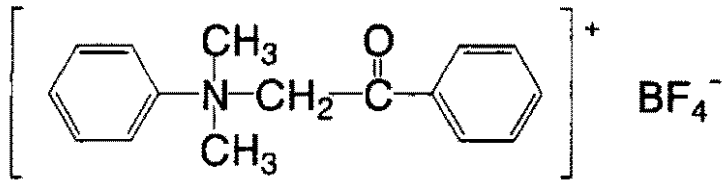
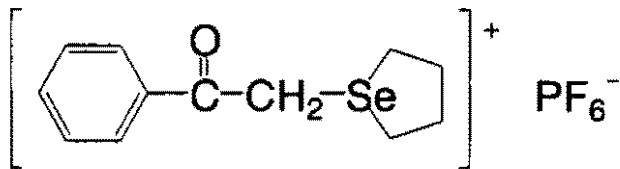
40

【0081】

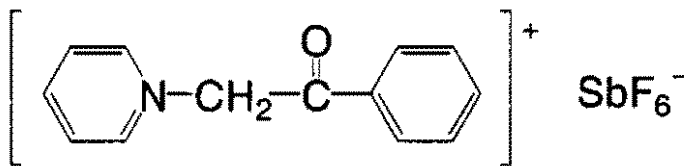
【化 8】



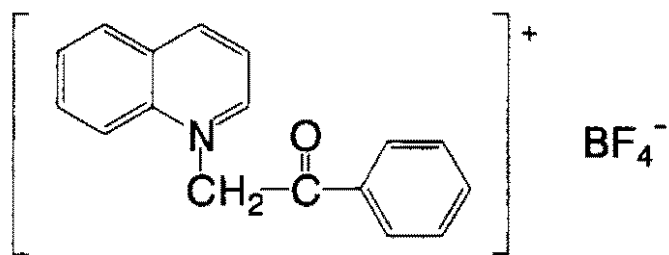
10



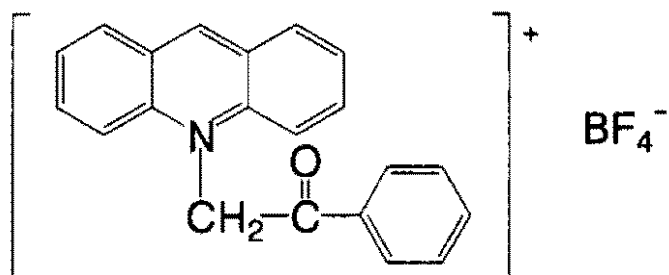
20



30

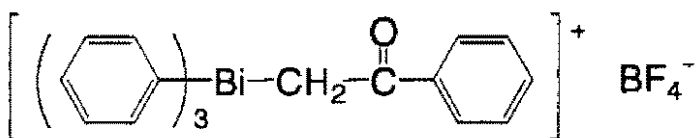
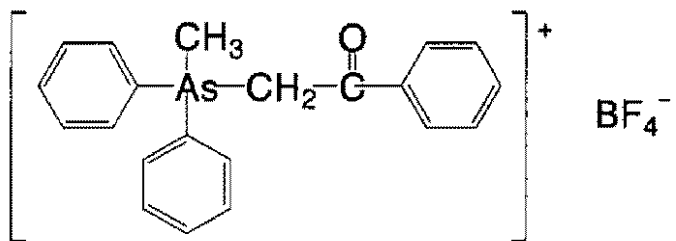
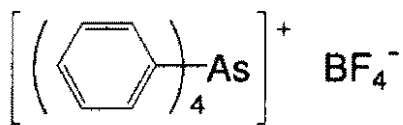
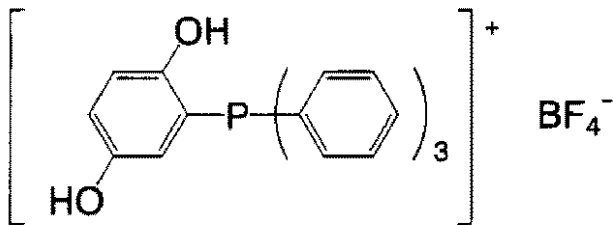
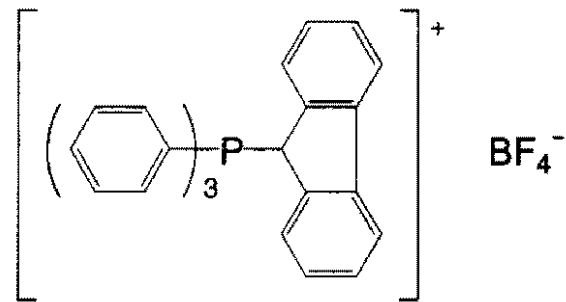
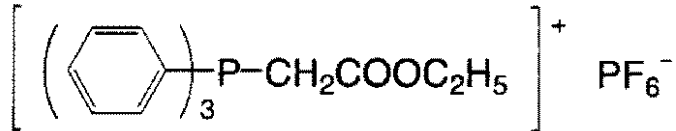
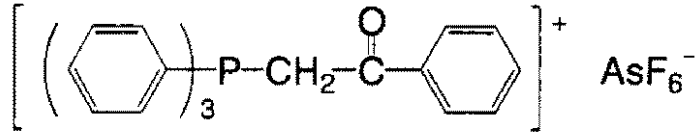
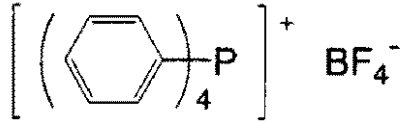


40



【 0 0 8 2 】

【化9】



【0083】

10

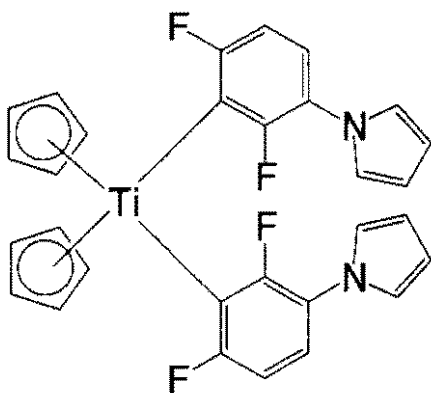
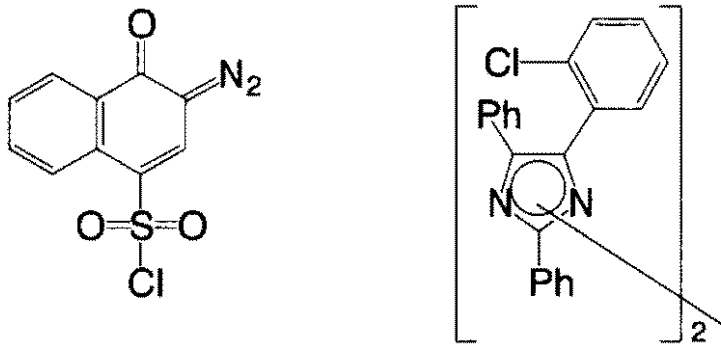
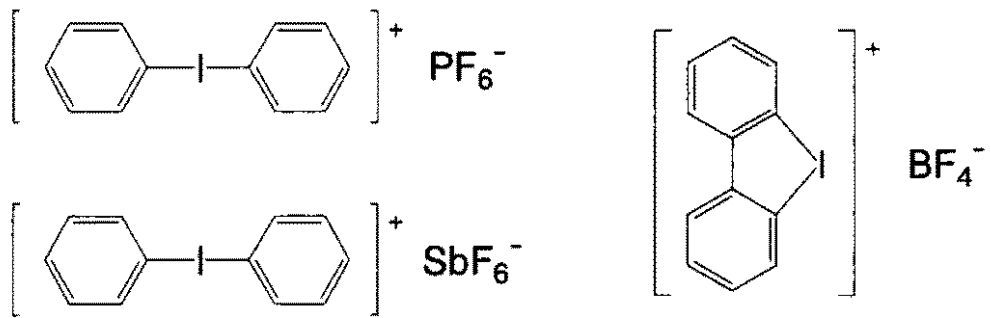
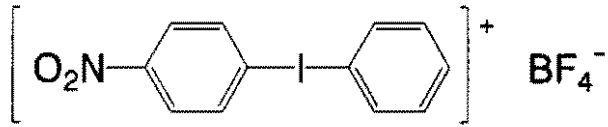
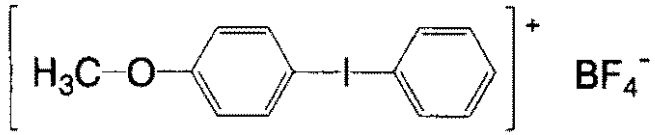
20

30

40



【化10】



【0084】

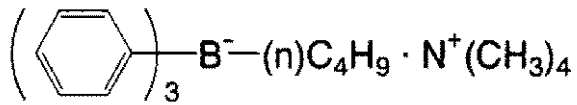
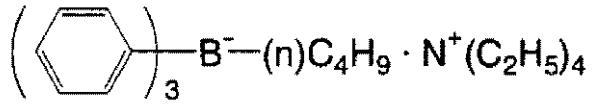
10

20

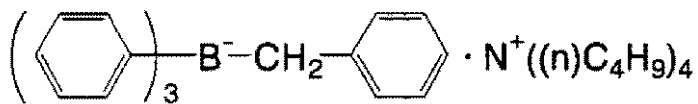
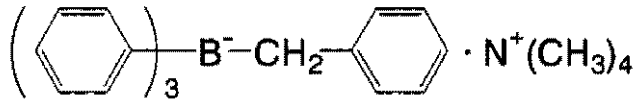
30

40

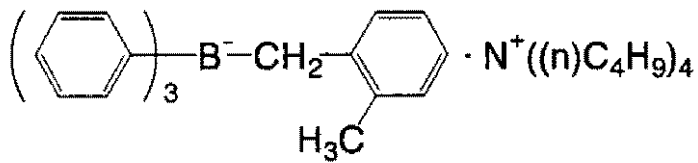
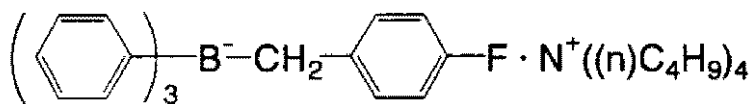
【化 1 1】



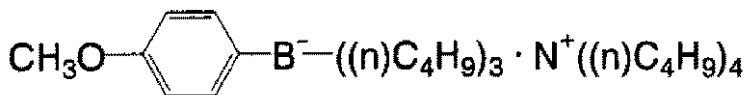
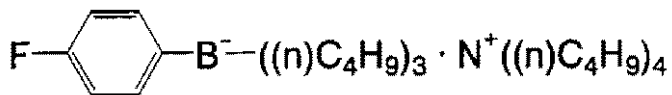
10



20



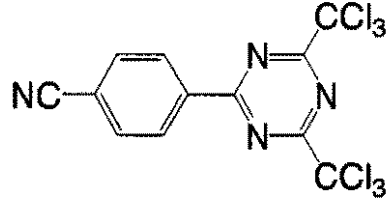
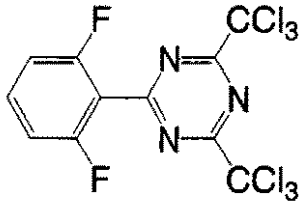
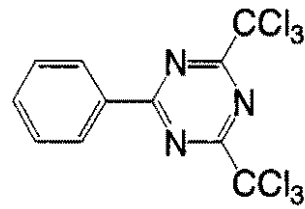
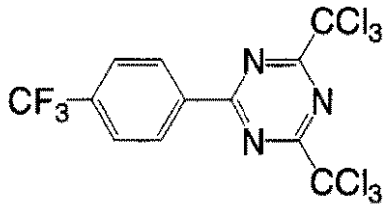
30



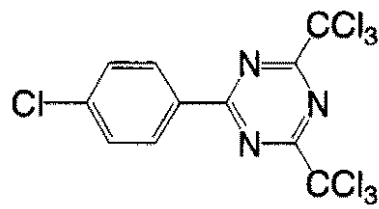
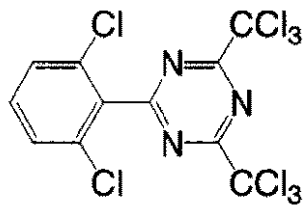
40

【 0 0 8 5 】

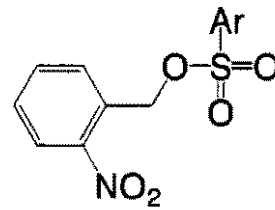
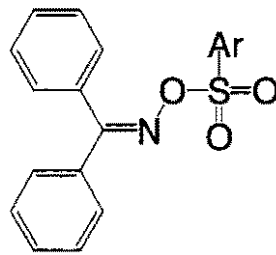
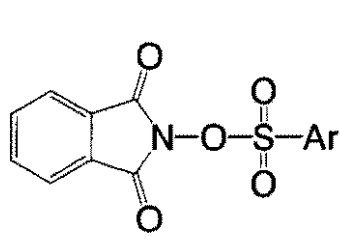
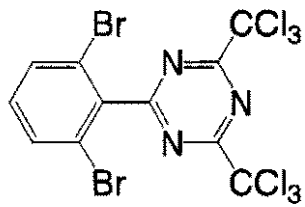
【化 1 2】



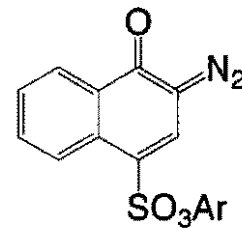
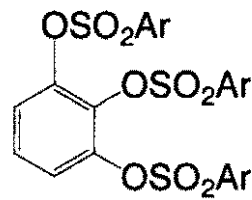
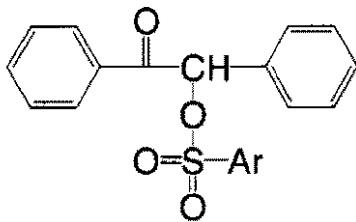
10



20



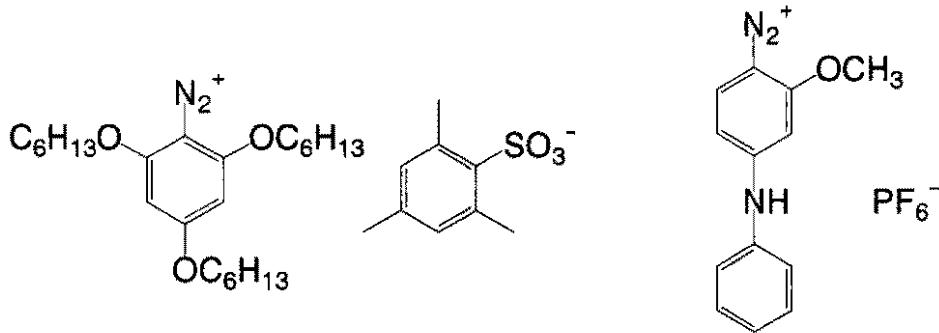
30



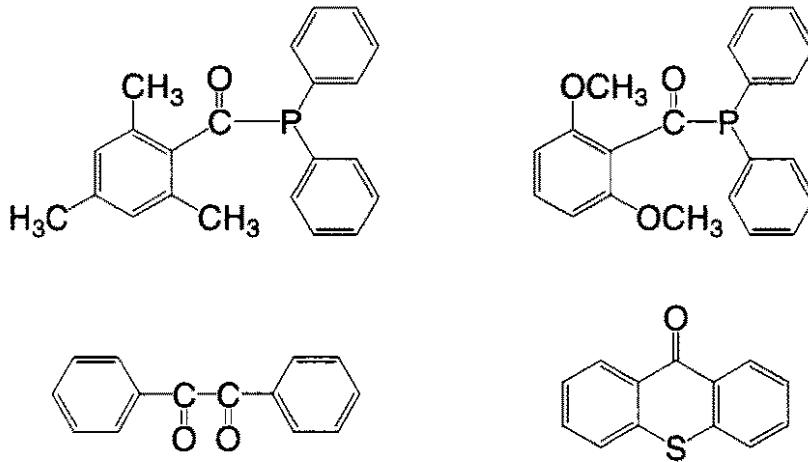
40

【 0 0 8 6 】

## 【化 1 3】



10



20

## 【 0 0 8 7 】

カチオン重合開始剤（好ましくは光酸発生剤）としては、放射線の照射により分解して酸を発生する、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩などのオニウム塩化合物、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネート等のスルホネート化合物などを好ましく挙げることができる。

30

また、カチオン重合開始剤としては、硬化性の点から、上記した中でも、芳香族オニウム塩が好ましく、ヨードニウム塩、スルホニウム塩がより好ましく、ヨードニウムのPF<sub>6</sub>塩、スルホニウム塩のPF<sub>6</sub>塩が特に好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

ラジカル重合開始剤としては、硬化性の点から、上記した中でも、芳香族ケトン類が好ましく、ベンゾフェノン骨格或いはチオキサントン骨格を有する化合物がより好ましく、*p*-アミノベンゾフェノン化合物、アシルホスフィンスルフィド化合物が特に好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

また、膜内部の硬化性を更に高める観点から、本発明において、重合開始剤としては、アシルホスフィンオキシド化合物を含有することが好ましい。

40

好ましく用いることができるアシルホスフィンオキシド化合物は以下の通りである。

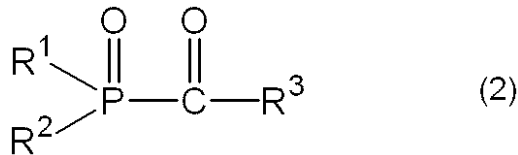
## 【 0 0 9 0 】

<アシルホスフィンオキシド化合物>

アシルホスフィンオキシド化合物としては、下記式(2)又は下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。

## 【 0 0 9 1 】

【化14】



【0092】

前記式(2)中の $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環基を表し、 $R^3$ は、脂肪族基、芳香族基、複素環基を表す。前記 $R^1$ と $R^2$ は結合して5員環乃至9員環を形成してもよい。前記環構造は、環構造中に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環であってもよい。

10

前記 $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ で表される脂肪族基は、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。また、鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1以上30以下が好ましく、1以上20以下がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

20

前記置換アルキル基の置換基としては、 $-\text{COOH}$  (カルボキシル基)、 $-\text{SO}_3\text{H}$  (スルホ基)、 $-\text{CN}$  (シアノ基)、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、 $-\text{OH}$  (ヒドロキシ基)、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等)、炭素数30以下のアリーロキシ基 (例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、炭素数30以下のアシルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基 (例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基 (例えば、カルバモイル基、*N,N*-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基 (例えば、スルファモイル基、*N,N*-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアリール基 (例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、*p*-ナフチル基等)、置換アミノ基 (例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンは、陽イオンを形成し得る基であり、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン (特許2791143号公報に記載の化合物等) 又は金属カチオン (例えば、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 等) が好ましい。

30

40

【0093】

50

前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2以上30以下が好ましく、2以上20以下がより好ましい。また、該アルケニル基は、置換基を有する置換アルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよく、置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルケニル基の場合と同様である。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2以上30以下が好ましく、2以上20以下がより好ましい。また、該アルキニル基は、置換基を有する置換アルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよく、置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルキニル基の場合と同様である。置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

10

前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル側鎖を有するアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7以上35以下が好ましく、7以上25以下がより好ましい。また、該アラルキル基は、置換基を有する置換アラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよく、置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアラルキル基の場合と同様である。置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。また、アラルキル基のアリール部分が置換基を有していてもよく、該置換基としては前記アルキル基の場合と同様の置換基及び炭素数30以下の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が例示できる。

20

#### 【0094】

前記 $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ で表される芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6以上30以下が好ましく、6以上20以下がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリール基と同様である。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、-ナフチル基、-ナフチル基等が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基及び炭素数30以下の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基が挙げられる。

前記 $R^1$ 又は $R^2$ で表される脂肪族オキシ基としては、炭素数1以上30以下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、ブトキシ基、オクチルオキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

30

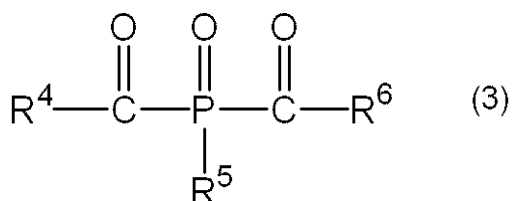
前記 $R^1$ 又は $R^2$ で表される芳香族オキシ基としては、炭素数6以上30以下のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、オクチルオキシフェニルオキシ基等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

前記 $R^1$ 、 $R^2$ 又は $R^3$ で表される複素環基としては、N、O又はS原子を含む複素環基が好ましく、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基等が挙げられる。

#### 【0095】

40

#### 【化15】



#### 【0096】

前記式(3)中の $R^4$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、複素環基を表し、 $R^5$ は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環基を

50

表す。

前記 R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>又は R<sup>6</sup>で表される、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記式(2)における場合と同様の置換基が挙げられる。

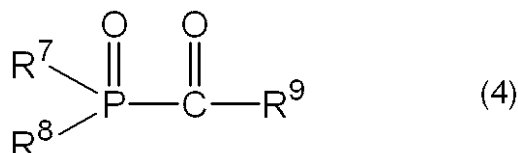
前記式(3)におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基及びアリールオキシ基としては、前記式(2)における場合と同義である。

【0097】

前記式(2)で表される化合物は、下記式(4)で表される化合物であることがより好ましい。

【0098】

【化16】



10

【0099】

式(4)中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>はそれぞれ独立に、フェニル基、メトキシ基、又は、イソプロポキシ基を表し、R<sup>9</sup>は2,4,6-トリメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2-メチルフェニル基(o-トルイル基)、イソブチル基、又は、t-ブチル基を表す。

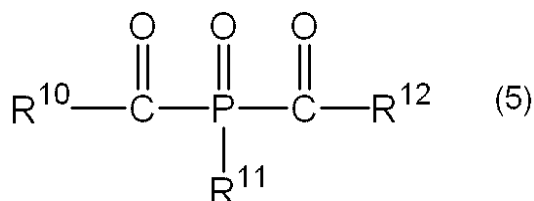
20

【0100】

前記式(3)で表される化合物は、下記式(5)で表される化合物であることがより好ましい。

【0101】

【化17】



30

【0102】

式(5)中、R<sup>10</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に、2,4,6-トリメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、又は、2,6-ジメトキシフェニル基を表し、R<sup>11</sup>はフェニル基、又は、2,4,4-トリメチルペンチル基を表す。

【0103】

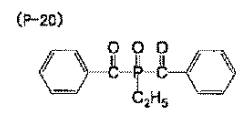
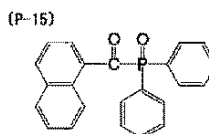
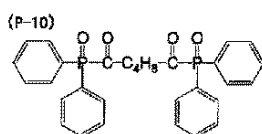
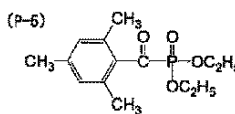
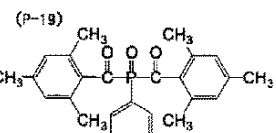
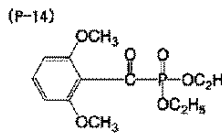
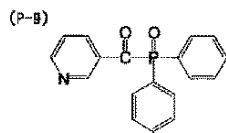
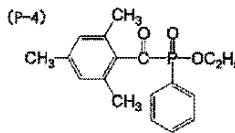
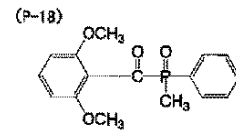
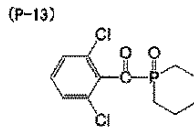
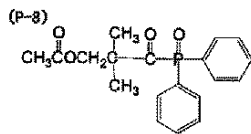
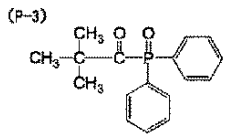
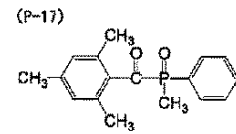
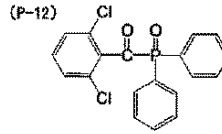
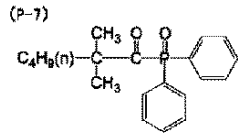
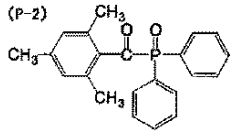
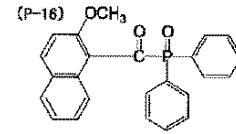
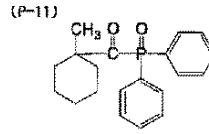
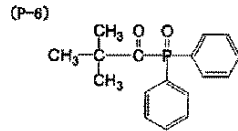
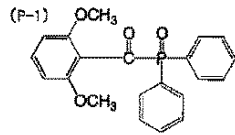
前記式(2)又は(3)で表されるアシルホスフィンオキサイド化合物としては、例えば、特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

40

具体的なアシルホスフィンオキサイド化合物の例としては、以下に示す化合物(例示化合物(P-1)乃至(P-26))が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0104】

## 【化18】

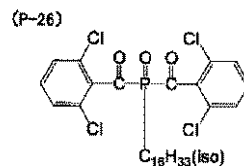
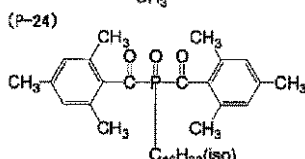
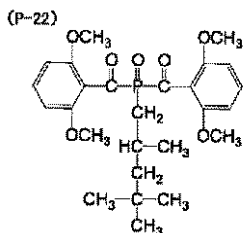
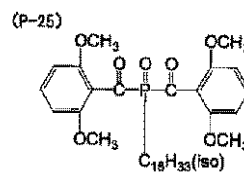
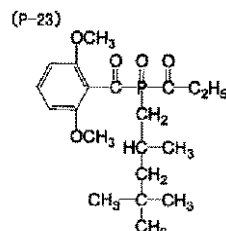
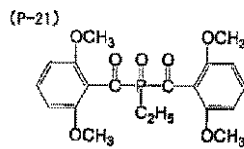


10

20

## 【0105】

## 【化19】



30

## 【0106】

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、モノアシルホスフィンオキサイド化合物及びビスアシルホスフィンオキサイド化合物等を使用することができ、モノアシルホスフィンオキサイド化合物としては、公知のモノアシルホスフィンオキサイド化合物を使用することができる。例えば特公昭60-8047号公報、特公昭63-40799号公報に記載のモノアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。具体例としては、イソブチリルメチルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリルフェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2-エチルヘキサノイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、p-トルイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、o-トルイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2,4-ジメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、p-t-ブチルベンゾイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、アクリロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリルジフェニルホスフィンオキサイド、2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキサイド、o-トルイルジフェニルホスフ

40

50



インオキシド、p - t - ブチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、3 - ピリジルカルボニルジフェニルホスフィンオキシド、アクリロイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸ビニルエステル、アジポイルビスジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルジフェニルホスフィンオキシド、p - トルイルジフェニルホスフィンオキシド、4 - (t - ブチル)ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2 - メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2 - メチル - 2 - エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、1 - メチルシクロヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル及びピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル等が挙げられる。

10

## 【0107】

ビスアシルホスフィンオキシド化合物としては公知のビスアシルホスフィンオキシド化合物が使用できる。例えば特開平3 - 101686号、特開平5 - 345790号、特開平6 - 298818号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。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 - ジクロロベンゾイル) デシルホスフィンオキシド、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シド、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シド、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シド、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シド、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シド、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シド、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シド、ビス(2 - メチル - 1 - ナフトイル) - 2 - ナフチルホスフィンオキシド、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シド、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シド、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シド、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シド、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シド等が挙げられる。

20

30

## 【0108】

これらの中でも、本発明において、アシルホスフィンオキシド化合物としては、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(IRGACURE 819:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、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シド、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シド(DAROCUR TPO:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、LUCIRIN TPO: BASF社製)などが好ましい。

40

## 【0109】

本発明のインク組成物にアシルホスフィンオキシド化合物を使用する場合、アシルホスフィンオキシド化合物の好ましい添加濃度は、インク組成物の全重量に対して、1重量%以上15重量%以下であることが好ましく、2重量%以上12重量%以下であることがより好ましく、3重量%以上10重量%以下であることが特にこのましい。

50

## 【 0 1 1 0 】

重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、感度向上の目的で公知の増感剤と併用することもできる。

## 【 0 1 1 1 】

本発明のインク組成物における重合開始剤の含有量としては、インク組成物の総重量に対して、0.1～20.0重量%であることが好ましく、0.5～18.0重量%であることがより好ましく、1.0～15.0重量%であることが更に好ましい。重合開始剤の添加量が上記範囲であると、硬化性に優れ、また、表面ベトツキ低減の観点から適切である。

10

また重合開始剤と、それらと併用される重合性化合物との含有比(重量比)としては、それぞれ、重合開始剤：重合性化合物=0.5：100～30：100であることが好ましく、1：100～15：100であることがより好ましく、2：100～10：100であることが更に好ましい。

## 【 0 1 1 2 】

## (F) その他の着色剤

本発明のインク組成物は、イソインドリン系顔料以外の(F)その他の着色剤を含有していてもよい。

本発明のインク組成物は、得られる画像における明度や彩度などの観点から、イソインドリン系顔料以外のその他の着色剤を含有しないか、インク組成物の全重量に対し、イソインドリン系顔料以外のその他の着色剤の含有量が1重量%以下であることが好ましく、イソインドリン系顔料以外のその他の着色剤を含有しないことがより好ましい。

20

本発明に用いることのできるその他の着色剤には、特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の顔料、染料を適宜選択して用いることができる。中でも、着色剤としては、特に耐光性に優れるとの観点から顔料であることが好ましい。

## 【 0 1 1 3 】

本発明に好ましく使用されるイソインドリン系顔料以外の顔料について述べる。

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、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。さらに、市販の顔料分散体や表面処理された顔料、例えば、顔料を分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、あるいは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等も、本発明の効果を損なわない限りにおいて用いることができる。

30

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。

## 【 0 1 1 4 】

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、イエローを呈するものとして、C.I.ピグメントイエロー1(ファストイエローG等)、C.I.ピグメントイエロー74の如きモノアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー12(ジスアジイエローAAA等)、C.I.ピグメントイエロー17の如きジスアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー200(Novoperm Yellow 2HG)の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー100(タートラジンイエローレーキ等)の如きアゾレーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー95(縮合アゾイエローGR等)の如き縮合アゾ顔料、C.I.ピグメントイエロー115(キノリンイエローレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントイエロー18(チオフラビンレーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)の如きアントラキノン系顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)の如きイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)の如きキノフタロン顔料、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

40

50

)の如きニトロソ顔料、C.I.ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

【0115】

赤ある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(フロキシニンブルー等)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、CINQUASIA Magenta RT-355T;チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)、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。

【0116】

青ある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、C.I.ピグメントブルー15:3(IRGALITE BLUE GLO;チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)(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B0レーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C.I.ピグメントブルー60(インダントロンブルー等)の如きアントラキノ系顔料、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。

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。

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系顔料が挙げられる。

【0117】

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。カーボンブラックとしてはSPECIAL BLACK 250(デグサ社製)が例示できる。

【0118】

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛( $2PbCO_3Pb(OH)_2$ 、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。

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、さらに、酸やアルカリ、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。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 9 】

着色剤の分散には、例えばビーズミル、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。

着色剤の分散を行う際には、界面活性剤等の分散剤を添加することができる。

また、着色剤を添加するにあたっては、必要に応じて、分散助剤として、各種着色剤に応じたシナージストを用いることも可能である。分散助剤は、着色剤 100 重量部に対し、1 重量部以上 50 重量部以下添加することが好ましい。

## 【 0 1 2 0 】

着色剤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前記重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明の光硬化性組成物、特に本発明のインク組成物は、活性エネルギー線硬化型の液体であることが好ましく、インク組成物は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、硬化されたインク組成物形成された画像中に、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化合物を選択することが分散適性や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。

## 【 0 1 2 1 】

ここで用いる着色剤の平均粒径は、微細なほど発色性に優れるため、0.01 μm 以上 0.4 μm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.02 μm 以上 0.2 μm 以下の範囲である。最大粒径は 3 μm 以下、好ましくは 1 μm 以下となるよう、着色剤、分散剤、分散媒の選定、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、光硬化性組成物及び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。本発明においては分散性、安定性に優れた前記分散剤を用いることにより、微粒子着色剤を用いた場合でも、均一で安定な分散物が得られる。

光硬化性組成物及びインク組成物中における着色剤の粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法、動的散乱法により測定することができる。本発明においては、レーザー回折・散乱法を用いた測定により得られた値を採用する。

## 【 0 1 2 2 】

## ( G ) 界面活性剤

本発明のインク組成物は、( G ) 界面活性剤を含有することが好ましい。

本発明に用いることができる界面活性剤は、下記の界面活性剤が例示できる。

例えば、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。具体的には、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、前記公知の界面活性剤として、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、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 から 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。

特に本発明に用いることができる界面活性剤は、前述の界面活性剤に限定されることはなく、添加濃度に対して効率的に表面張力を低下させる能力のある添加剤であればよい。

## 【 0 1 2 3 】

## (H) その他の添加剤

本発明のインク組成物には、前述した各成分以外にも、目的に応じて種々のその他の添加剤を併用することができる。

例えば、得られる画像の耐候性向上の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。また、安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。

さらに、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤、吐出物性の制御を目的とした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、インク組成物と基材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ができる。

また、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。

この他にも、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、ポリオレフィンやポリエチレンテレフタレート(PET)等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。

## 【0124】

## &lt;インク組成物の物性&gt;

本発明のインク組成物は、室温で液体であることが好ましく、インクジェットによる打滴適正の観点から、25における粘度は100mPa・s以下又は60における粘度が30mPa・s以下であることがより好ましく、25における粘度は60mPa・s以下又は60における粘度が20mPa・s以下であることが更に好ましく、25における粘度は40mPa・s以下又は60における粘度が15mPa・s以下であることが特に好ましい。

本発明における「粘度」は、東機産業(株)製のRE80型粘度計を用いて求めた粘度である。RE80型粘度計は、E型に相当する円錐ロータ/平板方式粘度計であり、ロータコードNo.1番のロータを用い、10rpmの回転数にて測定を行った。ただし、60mPa・sより高粘度なものについては、必要により回転数を5rpm、2.5rpm、1rpm、0.5rpm等に変化させて測定を行った。

## 【0125】

また、インクジェットによる打滴適正の観点から、本発明のインク組成物の25における表面張力は、18mN/m以上40mN/m以下が好ましく、20mN/m以上35mN/m以下がより好ましく、22mN/m以上32mN/m以下が更に好ましい。

また、本発明におけるインク組成物の表面張力は、一般的に用いられる表面張力計(例えば、協和界面科学(株)製、表面張力計CBVP-Z等)を用いて、ウィルヘルミー法で液温25にて測定した値である。

## 【0126】

## (2) インク組成物用顔料分散物

本発明のインク組成物用顔料分散物(以下、単に「顔料分散物」ともいう。)は、(A)イソインドリン系顔料、(B)高分子分散剤、及び、(C)ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩を含有することを特徴とする。

本発明のインク組成物用顔料分散物は、(D)重合性化合物を含有することが好ましい。

また、本発明のインク組成物用顔料分散物は、(F)その他の着色剤や、(G)界面活性剤、(H)その他の添加剤を含有していてもよい。

各(A)~(D)及び(F)~(H)成分は、前記インク組成物において前述したものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 7 】

また、本発明のインク組成物用顔料分散物は、(A) イソインドリン系顔料、(B) 高分子分散剤、(C) ジスアゾイエローのスルホン化体のアルキルアンモニウム塩を、(D) 重合性化合物に添加し、分散する分散工程を経て、インク組成物用顔料分散物を得ることが好ましい。

## 【 0 1 2 8 】

本発明のインク組成物用顔料分散物における高分子分散剤の含有量としては、顔料の分散性の観点と遊離分散剤濃度を下げるというから、インク組成物用顔料分散物中の顔料の総重量に対して、1重量%以上50重量%以下であることが好ましく、2重量%以上30重量%以下であることがより好ましく、5重量%以上20重量%以下であることが特に好ましい。

10

本発明のインク組成物用顔料分散物におけるジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の含有量としては、インク組成物用顔料分散物中の顔料の総重量に対して、0.1重量%以上10重量%以下であることが好ましく、0.2重量%以上5重量%以下であることがより好ましく、0.5重量%以上3重量%以下であることが特に好ましい。

## 【 0 1 2 9 】

## (3) 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、本発明のインク組成物をインクジェット記録用として被記録媒体(支持体、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組成物に活性放射線を照射し、インクを硬化して画像を形成する方法である。

20

## 【 0 1 3 0 】

より具体的には、本発明のインクジェット記録方法は、(a<sup>1</sup>)被記録媒体上に、本発明のインク組成物を吐出する工程、及び、(b<sup>1</sup>)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(a<sup>1</sup>)及び(b<sup>1</sup>)工程を含むことにより、被記録媒体上において硬化したインク組成物により画像が形成される。

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。

## 【 0 1 3 1 】

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

30

## 【 0 1 3 2 】

## &lt;インクジェット記録装置&gt;

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(a<sup>1</sup>)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。

## 【 0 1 3 3 】

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、活性放射線源を含む装置が挙げられる。

40

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、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、好ましくは1~100 p l、より好ましくは8~30 p l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、さらに好ましくは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、本発明でいうdpiとは、2.54 cm当たりのドット数を表す。

## 【 0 1 3 4 】

50

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、或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】

上記のインクジェット記録装置を用いて、本発明のインク組成物の吐出は、インク組成物を、好ましくは25～80、より好ましくは25～50に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは3～15 mPa・s、より好ましくは3～13 mPa・sに下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明のインク組成物として、25におけるインク粘度が50 mPa・s以下であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

本発明のインク組成物のような放射線硬化型インク組成物は、概して通常インクジェット記録用インクで使用される水性インク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、インクの温度の制御幅は、好ましくは設定温度の $\pm 5$ 、より好ましくは設定温度の $\pm 2$ 、さらに好ましくは設定温度 $\pm 1$ とすることが適当である。

#### 【0136】

次に、(b<sup>1</sup>)吐出された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、本発明のインク組成物に含まれる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ラジカル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放射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。

#### 【0137】

ここで、使用される活性放射線は、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、200～600 nmであることが好ましく、300～450 nmであることがより好ましく、320～420 nmであることがさらに好ましく、活性放射線が、ピーク波長が340～400 nmの範囲の紫外線であることが特に好ましい。

#### 【0138】

また、本発明のインク組成物の、重合開始系は、低出力の活性放射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10～4,000 mW/cm<sup>2</sup>、より好ましくは20～2,500 mW/cm<sup>2</sup>で硬化させることが適当である。

#### 【0139】

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

10

20

30

40

50

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。さらに、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。さらに一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第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340~400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

10

なお、LEDの被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。

#### 【0140】

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

20

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

30

#### 【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。

40

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

#### 【0142】

本発明のインクジェット記録方法においては、本発明のインク組成物をイエローインク組成物として用いることが好ましい。

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く、この場合、インク組成物の他に、シアン、マゼンタ及びブラックの各色を呈するインクと併用してインクセットとすることが好ましく、必要に応じ

50



てホワイト色を呈するインクを併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、明度の低い着色インク組成物から被記録媒体に付与することが好ましく、本発明のインク組成物及びシアン、マゼンタ、ブラックを使用する場合には、本発明のインク組成物 シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。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 本発明のインク組成物 シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。さらに、本発明はこれに限定されず、本発明のインク組成物と、ライトシアン、ライトマゼンタ、シアン、マゼンタ、グレー、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 本発明のインク組成物 シアン マゼンタ  
ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。

10

#### 【0143】

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

20

#### 【0144】

本発明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、例えば、図1に示すインクジェット記録装置10が例示できる。

図1は、本発明に用いることができるインクジェット記録装置の一例を示す模式図を表す。

インクジェット記録装置10は、インク組成物の吐出及び紫外線の照射を行うことができるインクジェット記録用ヘッドユニット部12、インクジェットヘッドの保守やクリーニングを行うことができるヘッドメンテナンス・クリーニング用ボックス14、インク組成物を供給するチューブやインクジェットヘッドを作動させるための電気系統ケーブルを内蔵したヘッド往復運動動力部16、インクジェットヘッドと被記録媒体との距離を固定するヘッド用固定軸18、インクジェットヘッドの作動やインク組成物の供給、被記録媒体26の供給等のインクジェット記録装置10の全般の動作を制御するコントロール用パーソナルコンピュータ20、被記録媒体26へのインクジェット記録を行う被記録媒体吸引ステージ22、インク組成物を保管するインクタンク24、並びに、連動して被記録媒体を被記録媒体吸引ステージ22への供給などを行う被記録媒体搬送用ローラー28及び被記録媒体巻取り用ローラー30を備えている。

30

コントロール用パーソナルコンピュータ20と、インクジェット記録装置10の各部分とは、ヘッド往復運動動力部16内の電気系統ケーブルを含む各種ケーブル等（不図示）により接続されている。

40

また、インクタンク24は、5種のインク組成物を保管することができる。

被記録媒体26は、被記録媒体搬送用ローラー28及び被記録媒体巻取り用ローラー30によって被記録媒体吸引ステージ22上に供給され、被記録媒体吸引ステージ22上でインクジェット記録用ヘッドユニット部12によりインクジェット記録が行われる。

#### 【0145】

図2は、図1に示したインクジェット記録装置10におけるインクジェット記録用ヘッドユニット部12の拡大模式図を表す。

インクジェット記録用ヘッドユニット部12は、各色用の5つのインクジェットヘッド（ホワイトインク組成物用インクジェットヘッドW、シアンインク組成物用インクジェッ

50

トヘッドC、マゼンタインク組成物用インクジェットヘッドM、本発明のインク組成物用インクジェットヘッドY、ブラックインク組成物用インクジェットヘッドK)、及び、その5つのインクジェットヘッドの両側にそれぞれ紫外線照射用メタルハライドランプ32を備えており、各色用の5つのインクジェットヘッド(W、C、M、Y、K)と2つの紫外線照射用メタルハライドランプ32とは一体で、ヘッド固定用軸18を移動する。

各インクジェットヘッドへは、インクタンク24からヘッド往復運動動力部16内のチューブを通して、各色のインク組成物がそれぞれ供給される。

各色用の5つのインクジェットヘッド(W、C、M、Y、K)から被記録媒体26に吐出されたインク組成物は、いずれの側の紫外線照射用メタルハライドランプ32によっても硬化することができる。

10

【実施例】

【0146】

以下、本発明を、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0147】

(イエロー顔料分散物の作製)

イエロー顔料分散物A～Iを予備分散工程と本分散工程とを経て作製した。

予備分散工程：表1に示す成分を混合し、1時間スターラーで攪拌した。

本分散工程：攪拌後の混合物をビーズミル分散にて分散し、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、2～8時間で行った。

20

【0148】

【表1】

組成(重量部)	イエロー顔料分散物								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
イエロー顔料A	30.0	30.0	—	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0
イエロー顔料B	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—
重合性化合物A	35.5	50.5	35.5	39.0	54.0	54.0	54.0	38.5	39.0
市販分散剤1	30.0	—	30.0	30.0	—	—	—	30.0	20.0
市販分散剤2	—	15.0	—	—	15.0	—	—	—	—
市販分散剤3	—	—	—	—	—	15.0	—	—	—
市販分散剤4	—	—	—	—	—	—	15.0	—	—
化合物A	3.5	—	3.5	—	—	—	—	0.5	20.0
化合物B	—	3.5	—	—	—	—	—	—	—
重合禁止剤A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

30

【0149】

(イエロー顔料分散物の作製に使用した素材)

40

・イエロー顔料A(PY185)：Paliotol Yellow D1155(BASF社製)

・イエロー顔料B(PY180)：NOVOPERM YELLOW PHG

・重合性化合物A：NPGPODA

・重合禁止剤A：FIRSTCURE ST-1(Albemarle社製)

・市販分散剤1：BYK168(ビッケミー社製)

・市販分散剤2：アジスパーPB822(味の素(株)製)

・市販分散剤3：ソルスパーS32000(ノベオン社製)

・市販分散剤4：アジスパーPB821(味の素(株)製)

・化合物A：前記式(1)及び式(2)において、 $R^1 = CH_3$ 、 $R^2 = CH_3$ 、 $R^3 = C_{16}$

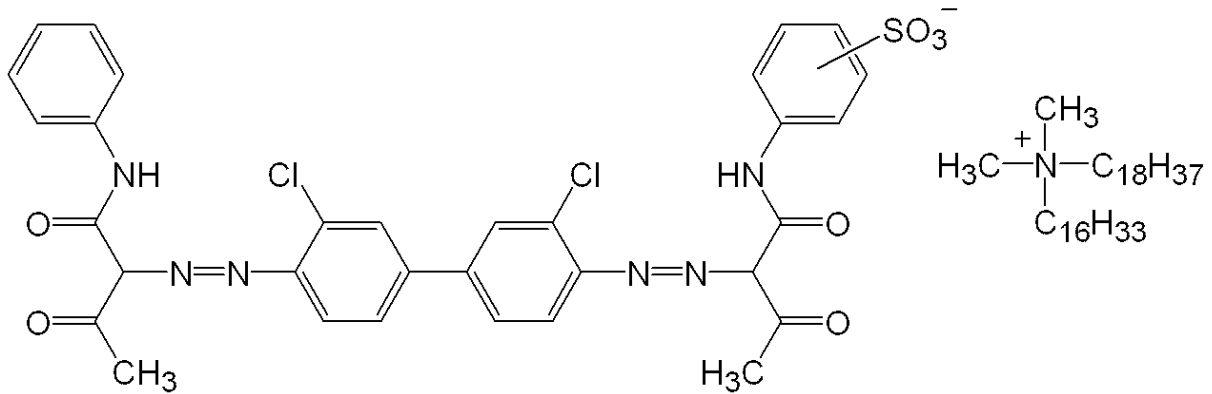
50

$H_{33}$ 、 $R_4 = C_{18}H_{37}$ 、 $m + n = 1$ である化合物（なお、使用したモノスルホ化体の比率は、重量比で99重量%以上であった。）

・化合物B：前記式(1)及び式(2)において、 $R^1 = CH_3$ 、 $R^2 = CH_3$ 、 $R^3 = C_{18}H_{37}$ 、 $R_4 = C_{18}H_{37}$ 、 $m + n = 1$ である化合物（なお、使用したモノスルホ化体の比率は、重量比で99重量%以上であった。）

【0150】

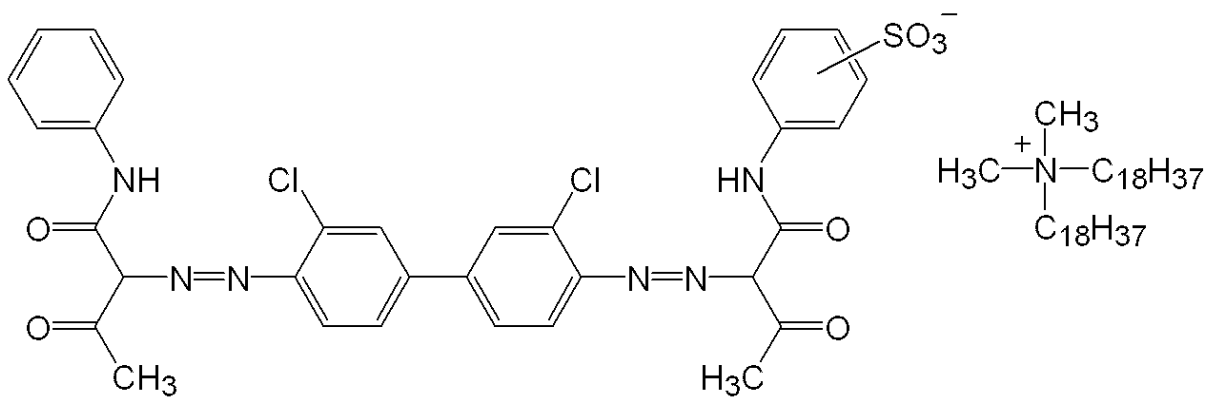
【化20】



10

(A)

20



30

(B)

【0151】

(イエロー顔料分散物の分散性の評価結果)

作製したイエロー顔料分散物の分散性を、下記評価に従い評価した。結果は、表2に示す通りである。

【0152】

<予備分散後の流動性>

40

予備分散後の液体の流動性を、下記手順に従い評価した。

予備分散後の混合液約50ccを200cc容量の新しいプラスチックディスボカップに移した。その後、ディスボカップの開口部を下向き斜め30度に15秒間静置し、混合物が流れ出るかどうかで、流動性を評価した。ここで、液温は25とした。なお、評価基準は下記の通りであり、Good(良)及びAcceptable(適合)が要求性能を満たす基準である。

Good(良)：90%以上の混合物が流れ出て、ディスボカップの残留物は10%未満である。

Acceptable(適合)：70%以上の混合物が流れ出て、ディスボカップの残留物は30%未満である。

50

Poor（不適）：大部分の混合物がディスポカップに残留し、その量は30%以上である。

【0153】

<本分散後流動性>

本分散後の液体の流動性を、下記手順に従い評価した。

本分散後の分散液約50ccを200cc容量の新しいプラスチックディスポカップに移した。その後、ディスポカップの開口部を下向き斜め30度に15秒間静置し、分散液が流れ出るかどうかで、流動性を評価した。ここで、液温は25とした。なお、評価基準は下記の通りであり、Good（良）及びAcceptable（適合）が要求性能を満たす基準である。

Good（良）：90%以上の混合物が流れ出て、ディスポカップの残留物は10%未満である。

Acceptable（適合）：70%以上の混合物が流れ出て、ディスポカップの残留物は30%未満である。

Poor（不適）：大部分の混合物がディスポカップに残留し、その量は30%以上である。

【0154】

<顔料分散物の粒径分布>

市販の粒径測定機（レーザー回折法：LA-920（（株）堀場製作所製））によって、粒子径分布を測定した。なお、評価基準は下記の通りであり、Excellent（優）とGood（良）とAcceptable（適合）とが要求性能を満たす基準である。

Excellent（優）：1μm以上の分布が検出できず、平均粒径が100nm未満であった。

Good（良）：1μm以上の分布が検出できず、平均粒径が300nm未満100nm以上であった。

Acceptable（適合）：1μm以上の分布が検出できず、平均粒径が600nm以下300nm以上であった。

Poor（不適）：1μm以上の分布が検出された。

【0155】

【表2】

イエロー 顔料分散物	予備分散後の 流動性	本分散後の 流動性	粒径分布
A	Good	Good	Excellent
B	Good	Good	Good
C	Good	Good	Good
D	Poor	-	-
E	Good	Poor	-
F	Good	Good	Good
G	Good	Good	Good
H	Good	Good	acceptable
I	Good	acceptable	Good

【0156】

（その他の顔料分散物の作製）

イエロー以外の顔料分散物を予備分散工程と本分散工程とを経て作製した。

予備分散工程：表3に示す成分を混合し、1時間スターラーで攪拌した。

本分散工程：攪拌後の混合物をビーズミル分散にて分散し、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、2～8時間で行った。

【0157】

【表3】

組成(重量部)	シアン顔料分散物A	マゼンタ顔料分散物A	ブラック顔料分散物A	ホワイト顔料分散物A
シアン顔料A	30.0	—	—	—
マゼンタ顔料A	—	30.0	—	—
ブラック顔料A	—	—	40.0	—
ホワイト顔料A	—	—	—	60.0
重合性化合物B	50.0	50.0	35.0	35.0
市販分散剤1	20.0	20.0	25.0	—
市販分散剤5	—	—	—	5.0

10

【0158】

(その他の顔料分散物の作製に使用した素材)

・シアン顔料A：PB15：3 (IRGALITE BLUE GLO；チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)

・マゼンタ顔料A：PV19 (CINQUASIA MAGENTA RT-355D；チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製)

・ブラック顔料A：カーボンブラック (SPECIAL BLACK 250 (デグサ社製))

・二酸化チタン：CR60-2 (石原産業(株)製)

・市販分散剤1：BYK-168 (ビッケミー社製)

・市販分散剤5：ソルスパース36000 (ノベオン社製)

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

20

【0159】

(インク組成物の作製)

表4～10に示す成分(単位は重量部)を攪拌混合溶解し、インク組成物を得た。なお、これらのインク組成物を、表面張力計(協和界面科学(株)製、表面張力計CBVP-Z等)を用いて、ウィルヘルミー法で液温25にて測定したところ、いずれのインク組成物の表面張力も、25～26mN/mの範囲内であった。

30

【0160】

【表4】

組成(重量部)	イエローインク組成物		
	A	B	C
イエロー顔料分散物A	20.0	15.6	12.0
重合性化合物B	35.0	35.0	35.0
重合性化合物C	30.8	34.8	38.8
重合性化合物D	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.5	0.1
開始剤A	6.0	6.0	6.0
開始剤B	2.0	2.0	2.0
開始剤C	2.0	2.0	2.0
増感剤A	3.0	3.0	3.0

40

50

【 0 1 6 1 】

【 表 5 】

組成(重量部)	イエローインク組成物		
	D	E	F
イエロー顔料分散物B	20.0	15.6	12.0
重合性化合物B	35.0	35.0	35.0
重合性化合物C	30.8	34.8	38.8
重合性化合物D	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.5	0.1
開始剤A	6.0	6.0	6.0
開始剤B	2.0	2.0	2.0
開始剤C	2.0	2.0	2.0
増感剤A	3.0	3.0	3.0

10

【 0 1 6 2 】

【 表 6 】

組成(重量部)	イエローインク組成物		
	G	H	I
イエロー顔料分散物C	20.0	15.6	12.0
重合性化合物B	35.0	35.0	35.0
重合性化合物C	30.8	34.8	38.8
重合性化合物D	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.5	0.1
開始剤A	6.0	6.0	6.0
開始剤B	2.0	2.0	2.0
開始剤C	2.0	2.0	2.0
増感剤A	3.0	3.0	3.0

20

30

【 0 1 6 3 】

【表 7】

組成(重量部)	イエローインク組成物		
	J	K	L
イエロー顔料分散物F	20.0	15.6	12.0
重合性化合物B	35.0	35.0	35.0
重合性化合物C	30.8	34.8	38.8
重合性化合物D	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.5	0.1
開始剤A	6.0	6.0	6.0
開始剤B	2.0	2.0	2.0
開始剤C	2.0	2.0	2.0
増感剤A	3.0	3.0	3.0

10

【 0 1 6 4 】

【表 8】

組成(重量部)	イエローインク組成物		
	M	N	O
イエロー顔料分散物G	20.0	15.6	12.0
重合性化合物B	35.0	35.0	35.0
重合性化合物C	30.8	34.8	38.8
重合性化合物D	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.5	0.1
開始剤A	6.0	6.0	6.0
開始剤B	2.0	2.0	2.0
開始剤C	2.0	2.0	2.0
増感剤A	3.0	3.0	3.0

20

30

【 0 1 6 5 】

【表 9】

組成(重量部)	イエローインク組成物		
	P	Q	R
イエロー顔料分散物A	20	20	20
重合性化合物B	35.0	35.0	35.0
重合性化合物C	34.8	30.8	30.8
重合性化合物D	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.1	0.1
開始剤C	6.0	6.0	6.0
開始剤D	—	4.0	—
開始剤E	—	—	4.0
増感剤A	3.0	3.0	3.0

40

50

【 0 1 6 6 】

【表 1 0】

組成(重量部)	マゼンタインク 組成物A	シアンインク 組成物A	ホワイトインク 組成物A	ブラックインク 組成物A
マゼンタ顔料分散物A	19.5	—	—	—
シアン顔料分散物A	—	7.2	—	—
ホワイト顔料分散物A	—	—	10.0	—
ブラック顔料分散物A	—	—	—	10.0
重合性化合物A	30.4	36.3	35.1	35.1
重合性化合物B	30.4	36.3	35.1	35.1
重合性化合物C	1.0	1.0	1.0	1.0
界面活性剤A	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤A	0.1	0.5	0.1	0.1
開始剤A	6.0	6.0	6.0	6.0
開始剤B	2.0	2.0	2.0	2.0
開始剤C	2.0	2.0	2.0	2.0
増感剤A	8.6	8.6	8.6	8.6

10

20

【 0 1 6 7 】

(インク組成物の作製に使用した素材)

- ・重合性化合物B：PEA（フェノキシエチルアクリレート；第一工業製薬（株）製）
- ・重合性化合物C：DPGDA（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D：A-TMPT（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）
- ・界面活性剤A：BYK-307（ビッケミー社製）
- ・重合禁止剤A：FIRSTCURE ST-1（Albemarle社製）
- ・開始剤A：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シド（アシルホスフィンオキシド類）
- ・開始剤B：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シド（アシルホスフィンオキシド類）
- ・開始剤C：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
- ・開始剤D：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
- ・開始剤E：1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン
- ・増感剤A：Speedcure ITX（2-イソプロピルチオキサントンと4-イソプロピルチオキサントンとの混合物；Lambson社製）

30

40

【 0 1 6 8 】

(画像記録装置)

印刷に使用したインクジェット記録用プリンターの概略図を図1に示す。

インクジェット記録用ヘッドユニット部は、市販ヘッド（東芝テック（株）製ヘッドCA4）を1色当たり2つ配列して600dpiにしたヘッドセットを8組と、市販紫外線硬化型ランプ（メタルハライドランプ）2基で構成した。前記インクジェット記録用ヘッドユニット部は、長軸の金属軸で固定し、往復運動が可能な動力部によって、可変スピードで往復運動を行う。なお、往復運動が可能な動力部には、インク組成物供給用チューブとヘッド制御用の電気配線が内蔵されている。

50



前記インクジェット記録用ヘッドユニット部の固定軸の両端には、ヘッドのメンテナンス及びクリーニングを実施するためのBOXを具備する。さらにこれらの外側には、インクジェット記録用プリンターをコントロールするためのPC、及び、インクタンクを配置した。

ヘッドの直下には、被記録媒体を吸引固定可能な被記録媒体吸引ステージを配置した。被記録媒体は、複数本の被記録媒体搬送用ローラーと被記録媒体巻取用ローラーによって、ヘッドの往復運動とは垂直方向に搬送する機構となっている。

ヘッドの吐出周波数とヘッド往復運動のスピードを制御し、常に600×600dpiの打滴密度で画像を印刷するように設定した。また、メタルハライドランプからの照射強度は被記録媒体上で約1,000mW/cm<sup>2</sup>と一定にし、照射量は5段階(300mJ/cm<sup>2</sup>、600mJ/cm<sup>2</sup>、900mJ/cm<sup>2</sup>、1,200mJ/cm<sup>2</sup>、1,500mJ/cm<sup>2</sup>)の可変となるように往復運動のスピードとメタルハライドランプに内蔵しているスリット開口幅とを調整した。

被記録媒体は白色PVC粘着シートと透明PET粘着シートを使用した。白色PVC粘着シートに印刷する場合は、ホワイトインク組成物を使用しなかった。透明PET粘着シートに印刷する場合は、下地にホワイトインク組成物を使用し、他の色で画像を形成した。

#### 【0169】

(実施例1~9、及び、比較例1~9)

実施例1においては、上記画像記録装置にイエローインク組成物A、シアンインク組成物A、マゼンタインク組成物A、ホワイトインク組成物A、及び、ブラックインク組成物Aを充填し印刷物を得て、イエローインク組成物のインクジェット適正(吐出性)とイエロー画像の彩度を評価した。また、イエローインク組成物の長期安定性については、恒温恒湿を用いて評価した。

インクジェット適正(吐出性)、イエロー画像の彩度、インク組成物の長期安定性の評価手順及び評価基準は下記の通りである。

実施例2~9、及び、比較例1~9では、イエローインク組成物Aを表11に示すインク組成物に置き換えた以外は、実施例1と同等に評価した。

これら実施例1~9、及び、比較例1~9の評価結果は、表11に示すとおりであった。

#### 【0170】

(インクジェット適正(吐出性))

前記の画像記録装置を用いて、6.2kHzの吐出周波数、600×600dpiの打滴密度にて、30分間連続印刷を実施し、不吐出の有無によってインクジェット適正(吐出性)を評価した。ここで、一画素当たりの液滴サイズは約42ピコリットル(7ドロップ設定)になるように駆動電圧を設定した。

インクジェット適正(吐出性)の評価基準は下記の通りであり、ここでExcellent(優)とGood(良)が要求性能範囲である。

Excellent(優)：不吐出が発生したノズルは無かった。

Good(良)：不吐出が発生したノズルは1又は2個であった。

Poor(不適)：不吐出が発生したノズルは3個以上であった。

#### 【0171】

(彩度)

前記の画像記録装置を用いて、600×600dpiの打滴密度にて、イエローのベタ画像を印刷し、サンプルの色相(a<sup>\*</sup>、b<sup>\*</sup>)を測定することによって、彩度を評価した。ここで、一画素当たりの液滴サイズは約14ピコリットル(2ドロップ設定)になるように駆動電圧を設定した。色相は、市販の測色計(グレッタ社製SPM100-II)にて測定した。

彩度の評価基準は下記の通りであり、ここでExcellent(優)とGood(良)とが要求性能範囲である。

Excellent (優) :  $b^* > 103$ であった。

Good (良) :  $103 > b^* > 100$ であった。

Poor (不適) :  $100 > b^*$ であった。

【0172】

(インク組成物の長期安定性)

50ccのインク組成物をガラス製のねじ口瓶(100cc)に入れしっかりと蓋をし、温度60℃、湿度45%RHに設定した恒温恒湿槽に30日間保管し、粘度と平均粒子径の変化率によってインク組成物の長期安定性を評価した。

インク組成物の長期安定性の評価基準は下記の通りであり、ここでExcellent(優)とGood(良)とが要求性能範囲である。

Excellent (優) : 粘度と平均粒子径の変化率は両方とも10%未満であった。

Good (良) : 粘度の変化率は10%未満であり、かつ、平均粒子径の変化率が50%未満であった。

Poor (不適) : 粘度の変化率が10%以上か、又は、平均粒子径の変化率が50%以上であった。

【0173】

【表11】

	評価したイエロー インク組成物	インクジェット適正 (吐出性)	インク組成物の 長期安定性	彩度
実施例1	A	Good	Good	Excellent
実施例2	B	Excellent	Good	Good
実施例3	C	Excellent	Excellent	Good
実施例4	D	Good	Good	Excellent
実施例5	E	Excellent	Good	Good
実施例6	F	Excellent	Excellent	Good
比較例1	G	Poor	Poor	Good
比較例2	H	Poor	Good	Good
比較例3	I	Good	Good	Poor
比較例4	J	Poor	Poor	Poor
比較例5	K	Poor	Good	Poor
比較例6	L	Good	Good	Poor
比較例7	M	Poor	Poor	Poor
比較例8	N	Poor	Good	Poor
比較例9	O	Good	Good	Poor
実施例7	P	Good	Good	Excellent
実施例8	Q	Good	Good	Excellent
実施例9	R	Good	Good	Excellent

【0174】

(実施例10~13)

インク組成物A、P、Q及びRをそれぞれ使用して、下記の硬化性試験を行い、硬化性の評価を行った。表12に評価結果を示す。

【0175】

(硬化性試験)

印刷後の表面のベトツキと爪擦りによる膜剥がれが無くなる露光エネルギーによって硬化性を定義した。

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(株)製コピー

10

20

30

40

50

用紙 C 2 ) を押し付け、インク組成物の移りが起きる場合はベトツキ有り、移りが起きない場合はベトツキ無しと判断した。

印刷後の爪擦りによる膜剥がれの有無は、印刷直後にインク硬化膜を一定加重にて爪で擦り、膜剥がれが起きる場合は爪剥がれ有り、膜剥がれが起きない場合は爪剥がれ無しと判断した。

露光エネルギーは、 $300 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $600 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $900 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $1,200 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $1,500 \text{ mJ/cm}^2$ と変化させ、下記基準に従い評価した。

5 :  $300 \text{ mJ/cm}^2$  の露光でベトツキが無くなった。

4 :  $600 \text{ mJ/cm}^2$  の露光でベトツキが無くなった。

3 :  $900 \text{ mJ/cm}^2$  の露光でベトツキが無くなった。

2 :  $1200 \text{ mJ/cm}^2$  の露光でベトツキが無くなった。

1 :  $1500 \text{ mJ/cm}^2$  の露光でベトツキが無くなった。

硬化性の試験結果を表 1 2 に示す。ここでは、タックフリー感度は低い方が硬化性の観点から好ましく、特に、 $900 \text{ mJ/cm}^2$  以下 ( 5 ~ 3 ) であることが好ましい。

【 0 1 7 6 】

【 表 1 2 】

	評価したイエロー インク組成物	硬化性 試験結果
実施例10	インク組成物A	5
実施例11	インク組成物P	3
実施例12	インク組成物Q	3
実施例13	インク組成物R	4

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 7 7 】

【 図 1 】 本発明に用いることができるインクジェット記録装置の一例を示す模式図を表す。

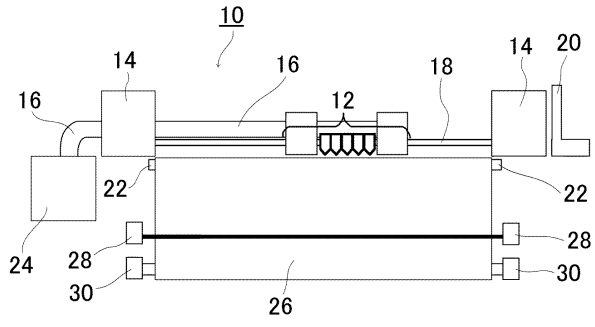
【 図 2 】 図 1 に示したインクジェット記録装置 1 0 におけるインクジェット記録用ヘッドユニット部 1 2 の拡大模式図を表す。

【 符号の説明 】

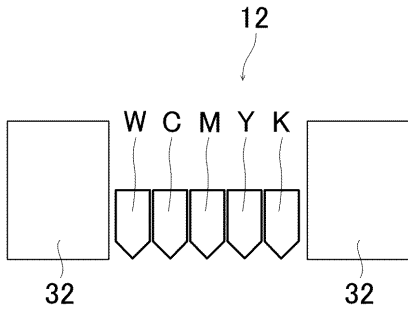
【 0 1 7 8 】

- 1 0 : インクジェット記録装置
- 1 2 : インクジェット記録用ヘッドユニット部
- 1 4 : ヘッドメンテナンス・クリーニング用ボックス
- 1 6 : ヘッド往復運動動力部
- 1 8 : ヘッド用固定軸
- 2 0 : コントロール用パーソナルコンピューター
- 2 2 : 被記録媒体吸引ステージ
- 2 4 : インクタンク
- 2 6 : 被記録媒体
- 2 8 : 被記録媒体搬送用ローラー
- 3 0 : 被記録媒体巻取り用ローラー
- 3 2 : 紫外線照射用メタルハライドランプ
- W : ホワイトインク組成物用インクジェットヘッド
- C : シアンインク組成物用インクジェットヘッド
- M : マゼンタインク組成物用インクジェットヘッド
- Y : 本発明のインク組成物用インクジェットヘッド
- K : ブラックインク組成物用インクジェットヘッド

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 B 35/035 (2006.01) C 0 9 B 35/035

(56)参考文献 特開2010-059224(JP,A)  
特開2006-348206(JP,A)  
特表2003-507556(JP,A)  
特開平10-292144(JP,A)  
特開2007-112919(JP,A)  
特開昭51-055320(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 D 1 1 / 0 0