

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5642125号
(P5642125)

(45) 発行日 平成26年12月17日(2014.12.17)

(24) 登録日 平成26年11月7日(2014.11.7)

(51) Int.Cl.		F I	
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 A
B 4 1 M	5/50	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 M	5/52	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 B
C O 9 D	11/00	(2014.01)	C O 9 D 11/00
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 O 1
			請求項の数 15 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-185396 (P2012-185396)
 (22) 出願日 平成24年8月24日 (2012. 8. 24)
 (65) 公開番号 特開2014-43010 (P2014-43010A)
 (43) 公開日 平成26年3月13日 (2014. 3. 13)
 審査請求日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(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 野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(工程I)(成分A)3-メチルペンタンジオールジアクリレートをインク組成物全体の30質量%以上含有するインク組成物をインクジェットヘッドから支持体上に吐出する工程、及び、

(工程II)酸素分圧が0.10気圧以下の雰囲気下で活性線を照射して前記インク組成物を硬化させる工程、を含むことを特徴とする

インクジェット記録方法。

【請求項2】

インク組成物が、成分Aをインク組成物全体の40質量%以上含有する、請求項1に記載のインクジェット記録方法。 10

【請求項3】

インク組成物が、成分Aをインク組成物全体の50質量%以上含有する、請求項1又は2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】

インク組成物が、(成分B)分子量315以上の多官能アクリレート化合物をインク組成物全体の5~40質量%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】

インク組成物が、ビスアシルホスフィン化合物を含有する、請求項1~4のいずれか1 20

項に記載のインクジェット記録方法。

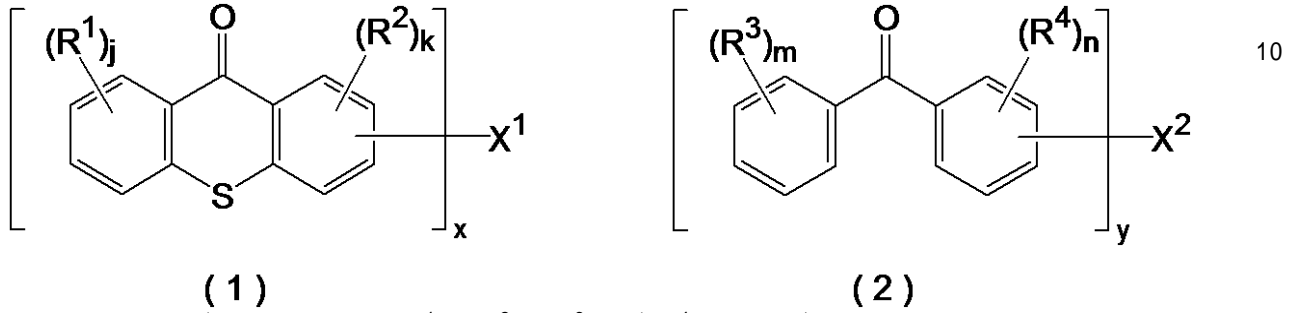
【請求項 6】

インク組成物が、分子量 354 以下の重合開始剤を実質的に含有しない、請求項 1 ~ 5 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 7】

インク組成物が、下記式 (1) 又は式 (2) で表される化合物を含有する、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。

【化 1】



(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。)

【請求項 8】

25 におけるインク組成物の粘度が、8 ~ 13 mPa · s である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】

インク組成物が、成分 A をインク組成物全体の 95 質量% 以下含有する、請求項 1 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 10】

吐出をシングルパス方式で行う、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】

支持体の搬送速度が、50 m / 分以上である、請求項 10 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 12】

支持体が、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及びナイロンよりなる群から選択された材質を含み、かつ膜厚 10 ~ 90 μ m の支持体である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 13】

酸素分圧が 0.02 気圧以下の雰囲気下で活性線を照射する、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】

インク組成物における単官能重合性化合物の含有量が、5 質量% 以下である、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】

パッケージ印刷用である、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。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【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。

10

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及び2が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2009/053305号

【特許文献2】米国出願公開第2012/0026235号明細書

20

【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、硬化したインク組成物中の成分の外部への溶出量（マイグレーション）が少なく、文字滲みが少ない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<16>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>～<15>と共に以下に記載する。

30

<1>（工程I）（成分A）3-メチルペンタンジオールジアクリレートをインク組成物全体の30質量%以上含有するインク組成物をインクジェットヘッドから支持体上に吐出する工程、及び、（工程II）酸素分圧が0.10気圧以下の雰囲気下で活性線を照射して前記インク組成物を硬化させる工程、を含むことを特徴とするインクジェット記録方法、

<2>インク組成物が、成分Aをインク組成物全体の40質量%以上含有する、上記<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Aをインク組成物全体の50質量%以上含有する、上記<1>又は<2>に記載のインクジェット記録方法、

40

<4>インク組成物が、（成分B）分子量315以上の多官能アクリレート化合物をインク組成物全体の5～40質量%含有する、上記<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、ビスアシルホスフィン化合物を含有する、上記<1>～<4>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

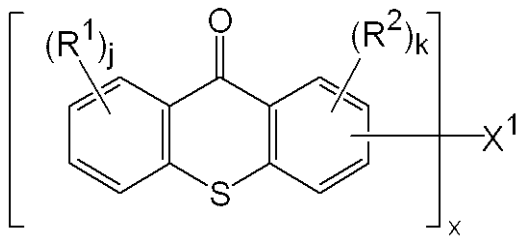
<6>インク組成物が、分子量354以下の重合開始剤を実質的に含有しない、上記<1>～<5>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

<7>インク組成物が、下記式（1）又は式（2）で表される化合物を含有する、上記<1>～<6>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

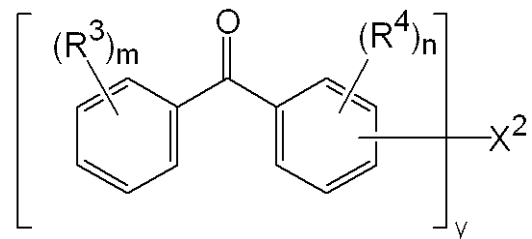
50

【 0 0 0 6 】

【化 1】



(1)



(2)

10

(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。)

【 0 0 0 7 】

< 8 > 2 5 におけるインク組成物の粘度が、8~13 mPa·sである、上記< 1 > ~ < 7 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

20

< 9 > インク組成物が、成分Aをインク組成物全体の95質量%以下含有する、上記< 1 > ~ < 8 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

< 10 > 吐出をシングルパス方式で行う、上記< 1 > ~ < 9 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

< 11 > 支持体の搬送速度が、50 m/分以上である、上記< 10 > に記載のインクジェット記録方法、

< 12 > 支持体が、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及びナイロンよりなる群から選択された材質を含み、かつ膜厚10~90 μmの支持体である、上記< 1 > ~ < 11 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

30

< 13 > 酸素分圧が0.02気圧以下の雰囲気下で活性線を照射する、上記< 1 > ~ < 12 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

< 14 > インク組成物における単官能重合性化合物の含有量が、5質量%以下である、上記< 1 > ~ < 13 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

< 15 > パッケージ印刷用である、上記< 1 > ~ < 14 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法、

< 16 > 上記< 1 > ~ < 15 > 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 0 8 】

本発明によれば、硬化したインク組成物中の成分の外部への溶出量(マイグレーション)が少なく、文字滲みが少ない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。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【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 0 】

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I)(成分A)3-メチルペンタンジオー

50

ルジアクリレートをインク組成物（以下、本発明のインク組成物、又は、単にインクともいう。）全体の30質量%以上含有するインク組成物をインクジェットヘッドから支持体上に吐出する工程、及び、（工程I）酸素分圧が0.10気圧以下の雰囲気下で活性線を照射して前記インク組成物を硬化させる工程、を含むことを特徴とする。

【0011】

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）3-メチルペンタンジオールジアクリレート」等を単に「成分A」等ともいい、「（工程I）（成分A）3-メチルペンタンジオールジアクリレートをインク組成物全体の30質量%以上含有するインク組成物をインクジェットヘッドから支持体上に吐出する工程」等を単に「工程I」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。

10

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。

【0012】

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、パッケージ印刷に求められる高生産性に適した文字の鮮明性が求められている。

20

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、文字滲みが少ない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。

【0013】

詳細な機構は不明であるが、成分Aを特定量含有するインクジェット記録用インク組成物を採用し、かつ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、低酸素分圧で行うことにより、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、文字滲みが少ない印刷物が得られるものと推定される。

以下、本発明のインク組成物について、詳細に説明する。

【0014】

（インク組成物）

本発明のインク組成物は、（成分A）3-メチルペンタンジオールジアクリレートをインク組成物全体の30質量%以上含有する。

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、 γ 線、 β 線、X線、紫外線、可視光線、電子線などを包含する。中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線及び電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

また、本発明のインク組成物は、ラジカル重合性インク組成物であることが好ましい。

【0015】

（成分A）3-メチルペンタンジオールジアクリレート

本発明のインク組成物は、（成分A）3-メチルペンタンジオールジアクリレートを含有する。3-メチルペンタンジオールジアクリレートを含有することで、印刷物が低臭気、かつ低マイグレーションであり、また、インクジェット方式による連続吐出安定性に優れたインク組成物が得られる。

3-メチルペンタンジオールジアクリレートとしては、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレートであることが好ましい。

本発明のインク組成物は、3-メチルペンタンジオールジアクリレートをインク組成物全体の30質量%以上含有し、40～95質量%含有することが好ましく、50～95質量%含有することがより好ましく、55～90質量%であることが更に好ましく、65～

50

78質量%であることが特に好ましい。上記範囲であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少なく、耐ブロッキング性に優れた印刷物が得られ、また、硬化性にも優れる。

【0016】

(成分B)分子量315以上の多官能アクリレート化合物

本発明のインク組成物は、(成分B)分子量315以上の多官能アクリレート化合物を含有することが好ましい。分子量315以上の多官能アクリレート含有することで、低臭気、かつ低マイグレーションであり、柔軟性に優れた印刷物が得られる。

成分Bとしては、2官能アクリレート化合物、及び/又は、3官能アクリレート化合物であることが好ましい。

10

また、成分Bの分子量は、315~2,000であることが好ましく、315~1,000であることがより好ましく、315~500であることが更に好ましい。

成分Bとして、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、エチレンオキシド(EO)変性ビスフェノールAジアクリレート、プロピレンオキシド(PO)変性ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性ヘキサジオールジアクリレート、PO変性ヘキサジオールジアクリレート、EO変性シクロヘキサジオールジアクリレート、PO変性シクロヘキサジオールジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。

20

【0017】

硬化性と硬化膜の柔軟性とを両立する観点では、成分Bとして、エチレンオキシド基及び/又はプロピレンオキシド基を有する多官能アクリレート化合物であることが好ましく、エチレンオキシド基を有する多官能アクリレート化合物であることが特に好ましい。

また、成分Bが有する1分子あたりのエチレンオキシド基及びプロピレンオキシド基の総モル数は、2~20であることが好ましく、2~10であることがより好ましく、2~8であることが更に好ましく、4~8であることが特に好ましい。

また、成分Bとして、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド変性多価アルコールをアクリレート化した多官能アクリレート化合物であることが好ましく、エチレンオキシド変性多価アルコールをアクリレート化した多官能アクリレート化合物であることが特に好ましい。

30

また、成分Bがエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド変性多価アルコールをアクリレート化した多官能アクリレート化合物である場合、前記多価アルコールにおけるEO及び/又はPOの総付加モル数は、2~20であることが好ましく、2~10であることがより好ましく、2~8であることが更に好ましく、4~8であることが特に好ましい。

【0018】

中でも、成分Bとしては、EO変性ヘキサジオールジアクリレート、PO変性ヘキサジオールジアクリレート、EO変性シクロヘキサジオールジアクリレート、PO変性シクロヘキサジオールジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、及び、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレートよりなる群から選ばれた化合物であることが好ましく、EO変性ヘキサジオールジアクリレート、EO変性シクロヘキサジオールジアクリレート、及び、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレートよりなる群から選ばれた化合物であることがより好ましく、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましい。

40

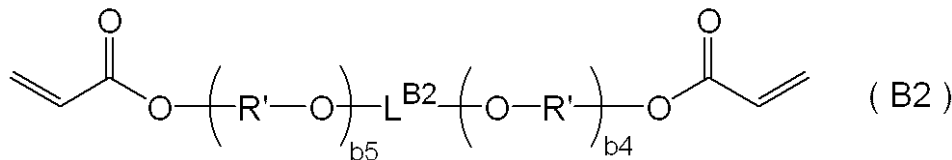
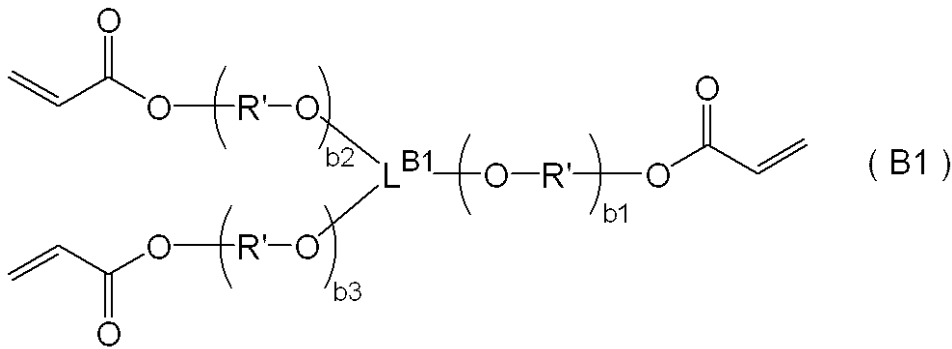
【0019】

また、成分Bとしては、下記式(B1)又は式(B2)で表される化合物であることが好ましい。

50

【0020】

【化2】



(式(B1)及び式(B2)中、 L^{B1} は3価の炭化水素基を表し、 L^{B2} は2価の炭化水素基を表し、 R' はそれぞれ独立に、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 又は $-CH_2CH(CH_3)-$ を表し、 $b1 \sim b5$ はそれぞれ独立に、 $0 \sim 6$ の整数を表す。)

【0021】

前記 L^{B1} は3価の炭化水素基を表し、炭素数4～12の3価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数4～8の3価の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数5～7の3価の炭化水素基であることが更に好ましく、炭素数6の3価の炭化水素基であることが特に好ましい。

前記 L^{B2} は2価の炭化水素基を表し、炭素数4～12の2価の炭化水素基であることが好ましく、炭素数4～8の2価の炭化水素基であることがより好ましく、炭素数5～7の2価の炭化水素基であることが更に好ましく、炭素数6の2価の炭化水素基であることが特に好ましい。

R' は、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 又は $-CH_2CH(CH_3)-$ を表し、 $-CH_2CH_2-$ であることが特に好ましい。

$b1 \sim b5$ はそれぞれ独立に、 $0 \sim 6$ の整数を表し、 $0 \sim 4$ の整数であることが好ましく、 $0 \sim 3$ の整数であることがより好ましく、 $1 \sim 3$ の整数であることが更に好ましい。

【0022】

本発明のインク組成物は、成分Bを1種単独で含有しても、2種以上を含有していてもよい。

本発明のインク組成物は、成分Bをインク組成物全体の1～40質量%含有することが好ましく、5～40質量%含有することがより好ましく、5～20質量%であることが更に好ましく、7～20質量%であることが特に好ましい。上記範囲であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少ない印刷物が得られる。

【0023】

(成分C)重合開始剤

本発明のインク組成物は、(成分C)重合開始剤を含有することが好ましく、ラジカル重合開始剤を含有することがより好ましい。

また、本発明のインク組成物は、分子量354以下の重合開始剤を実質的に含有しないことが好ましい。上記態様であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少ない印刷物が得られる。なお、本発明において、「実質的に含有しない」とは、含有量が組成物全体に対し1.0質量%以下であるとする。

本発明のインク組成物は、分子量354以下の重合開始剤の含有量が、インク組成物の全質量に対し、0.5質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが更に好ましく、分子量354以下の重合開始剤を含有しないことが特に好ましい。上

10

20

30

40

50

記範囲であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少ない印刷物が得られる。

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。

【0024】

<ビスアシルホスフィン化合物>

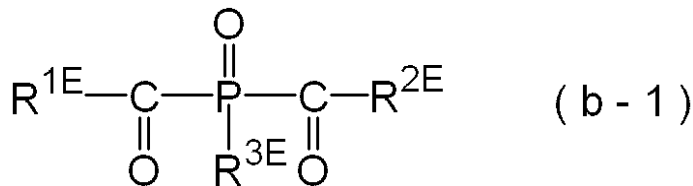
本発明のインク組成物は、重合開始剤として、ビスアシルホスフィンオキサイド化合物を含有することが好ましい。上記態様であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少ない印刷物が得られる。

ビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては、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354以上の化合物であることが好ましい。

ビスアシルホスフィンオキサイド化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0025】

【化3】



（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。）

【0026】

ビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては、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サイ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サイド、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サイド、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サイド、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サイド、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サイド、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サイド、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サイド、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サイド、ビス（2，6-ジクロロベンゾイル）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

10

20

30

40

50

キサイド等が挙げられる。

【0027】

これらの中でも、ビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル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。

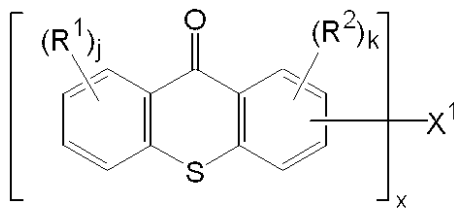
【0028】

<式(1)で表される化合物>

本発明のインク組成物は、重合開始剤として、式(1)で表される化合物、又は、後述する式(2)で表される化合物を含有することが好ましく、式(1)で表される化合物を少なくとも含有することがより好ましい。上記態様であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少ない印刷物が得られる。

【0029】

【化4】



(1)

(式(1)中、 R^1 及び R^2 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^1 及び R^2 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 個の炭化水素鎖を表す。)

【0030】

式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基、又は、ハロゲン原子を表す。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^1 及び R^2 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^1 は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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^2 は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

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。

【0031】

式(1)中、 X^1 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^1 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。

10

20

30

40

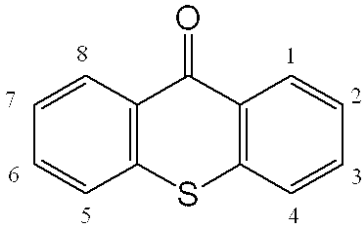
50

【0032】

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。

【0033】

【化5】



10

【0034】

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。

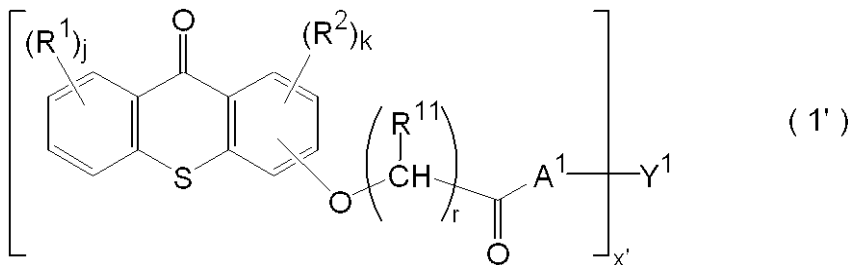
【0035】

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

20

【0036】

【化6】



30

【0037】

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。

40

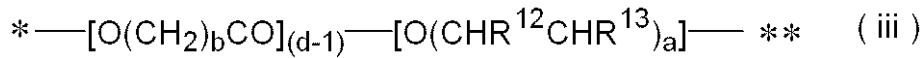
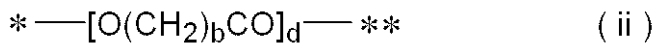
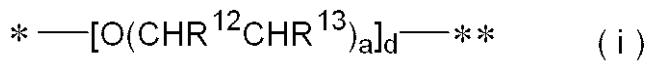
Y^1 は少なくとも x' 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から x' 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、 x' 個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から全て(x' 個)のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールよりなる群から選択されたポリヒドロキシ化合物から x' 個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましく、また、全てのヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。

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。

50

【 0 0 3 8 】

【 化 7 】



(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

【 0 0 3 9 】

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。

【 0 0 4 0 】

前記式(1)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

20

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、高い感度得られる。

なお、前記式(1)で表される化合物が、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。

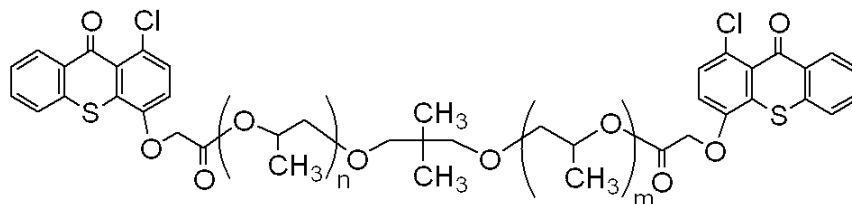
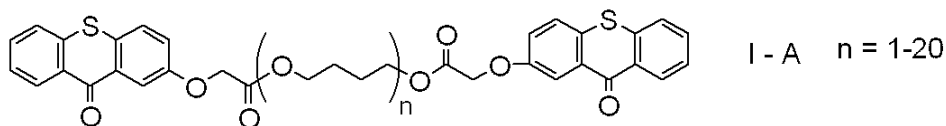
【 0 0 4 1 】

以下に式(1)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。

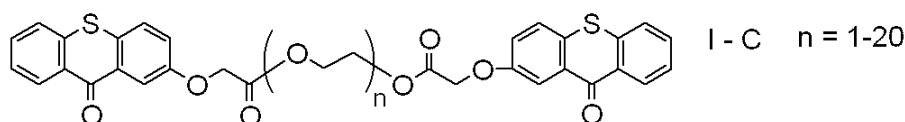
30

【 0 0 4 2 】

【 化 8 】



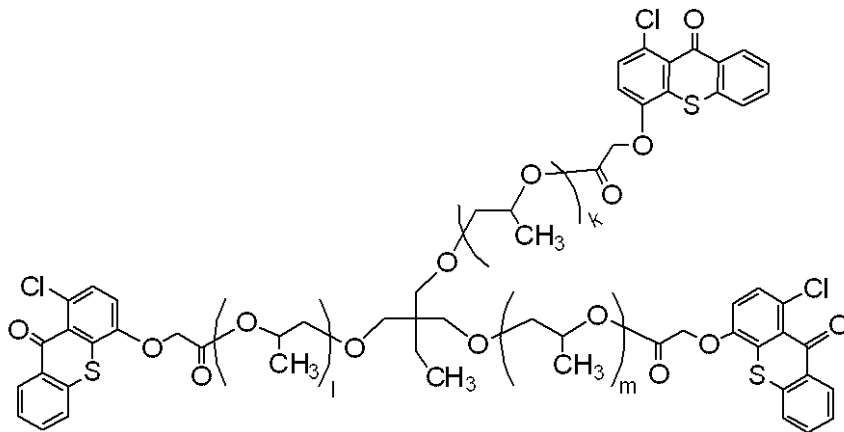
40



【 0 0 4 3 】

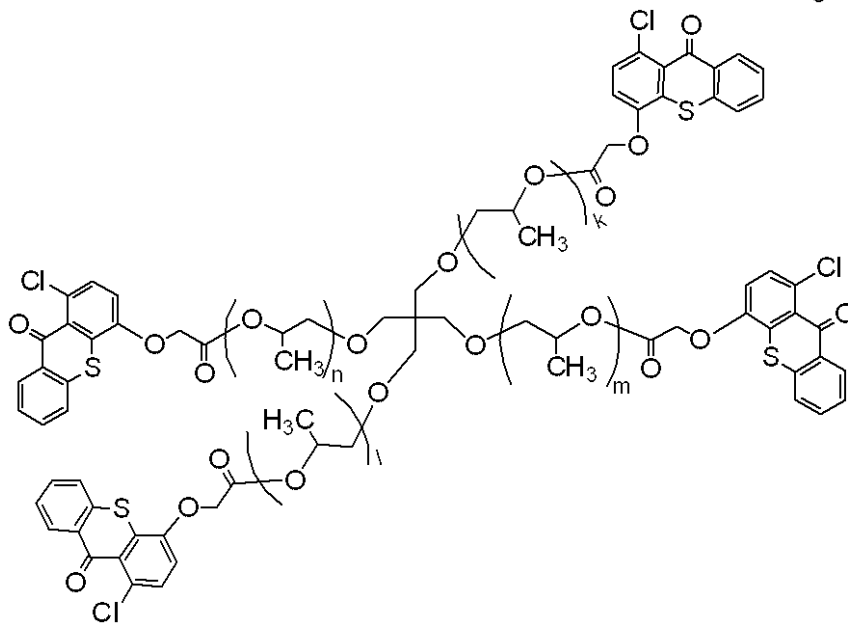
50

【化9】



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

【0044】

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。

【0045】

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-thioxanthen-4-yl]oxy}acetyl)poly[oxy(1-methylethylene)])oxy)-2,2-bis({ -[1-chloro-9-oxo-9H-thioxanthen-4-yl]oxy}acetyl)poly[oxy(1-methylethylene)]oxymethyl)propane、CAS No. 1003567-83-6、Lambson社製)、OMNIPOL TX (Polybutyleneglycol bis(9-oxo-9H-thioxanthyloxy)acetate、CAS No. 813452-37-8、Insight High Technology社製)が例示される。

30

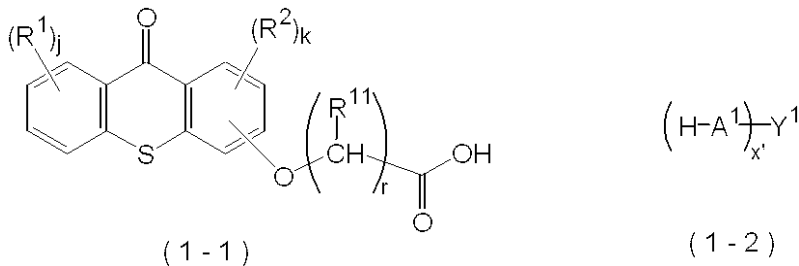
40

【0046】

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。

【0047】

【化10】



【0048】

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

【0049】

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。

【0050】

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

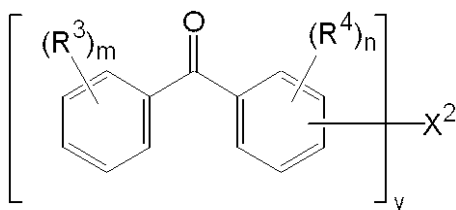
【0051】

<式(2)で表される化合物>

本発明のインク組成物は、重合開始剤として、式(2)で表される化合物を含有することが好ましい。上記態様であると、マイグレーションがより抑制され、臭気が少ない印刷物が得られる。

【0052】

【化11】



(2)

(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いてもよく、 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。) 40

【0053】

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、ハロゲン原子を表す。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。

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 50

異なってもよい。

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。

【0054】

式(2)中、 X^1 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 価の炭化水素鎖からなる、 x 価の連結基を表す。

10

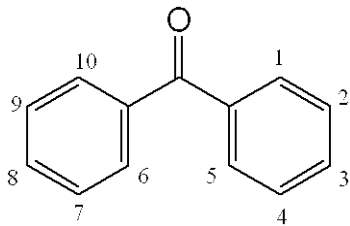
なお、式(2)において、連結基である X^2 を除いたベンゾフェノン構造(式(2)中、[]にて表された構造)を複数(y 個)有するが、それらは互いに同一でも異なってもよく特に限定されない。合成上の観点からは、同一であることが好ましい。

【0055】

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。

【0056】

【化12】



20

【0057】

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。

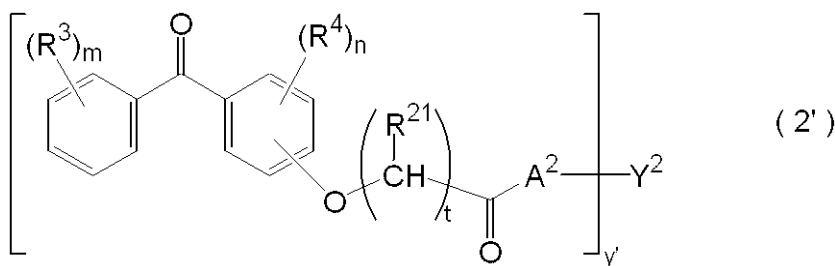
30

【0058】

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。

【0059】

【化13】



40

【0060】

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

50

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2以上のとき、複数存在するR²¹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。

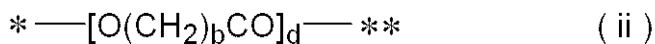
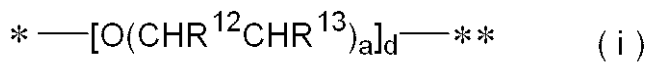
Y²は少なくともy'個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物からy'個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基を表し、y'個のヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から全て(y'個)のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールよりなる群から選択されたポリヒドロキシ化合物からx'個のヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましく、また、全てのヒドロキシ基の水素原子を除いた残基であることが好ましい。

10

式(2')中、A²は下記(i)～(iii)よりなる群から選択される基を表す。

【0061】

【化14】



20



(式(i)～式(iii)中、R¹²及びR¹³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Y¹との結合位置を示す。)

【0062】

A²は、式(i)で表される基であることが好ましく、*-(OCH₂CH₂)_d-**、*-(OCH₂CH₂CH₂CH₂)_d-**、又は、*-(O(CH(CH₃)CH₂)_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。

30

【0063】

前記式(2)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、前記式(2)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。

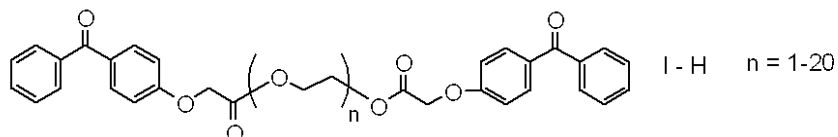
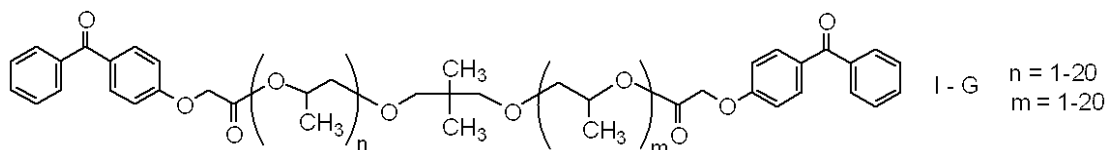
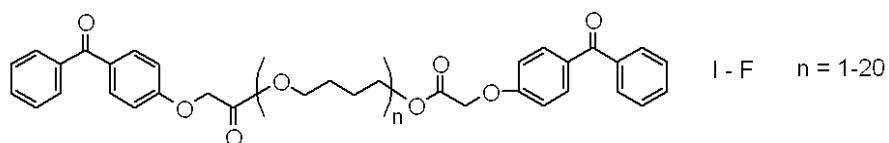
40

【0064】

以下に式(2)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。

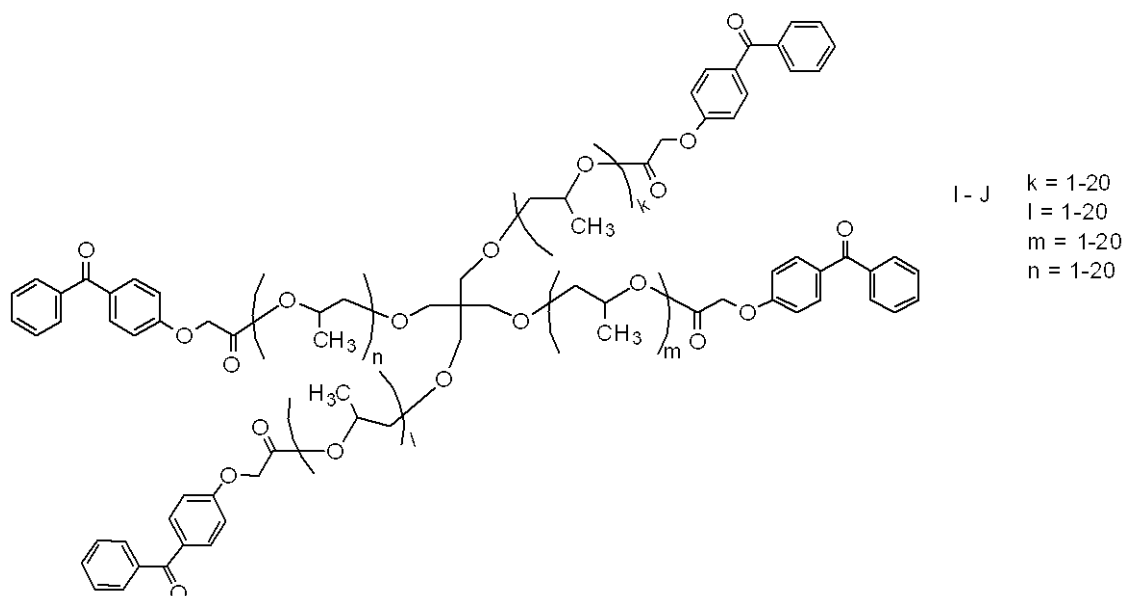
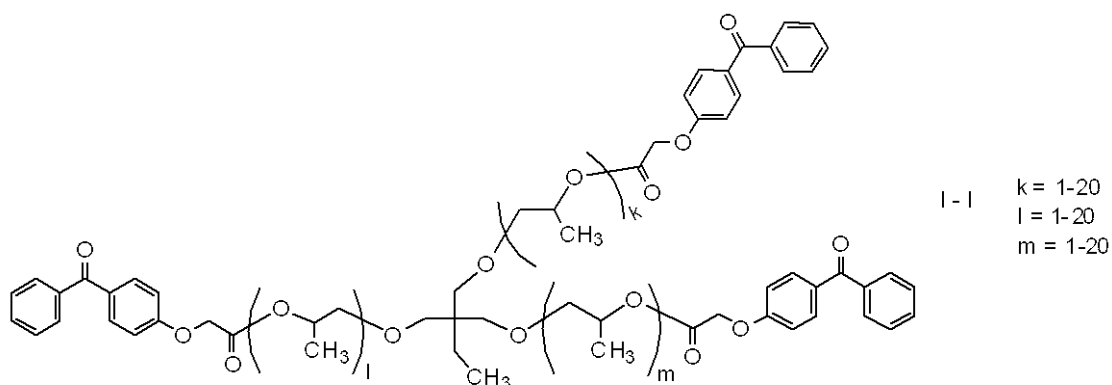
【0065】

【化15】



【0066】

【化16】



【0067】

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、OMNIPOL BP (Polybutyleneglycol bis(4-benzoylphenoxy)acetate、CAS No. 515136-48-8、Insight High Technology社製)が例示される。

【0068】

10

20

30

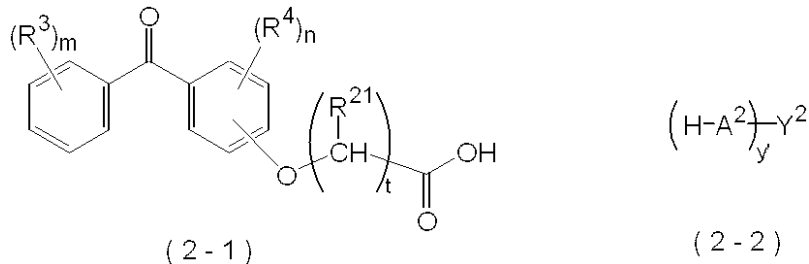
40

50

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。

【0069】

【化17】



10

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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。

【0073】

本発明のインク組成物は、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、重合開始剤として、ビスアシルホスフィン化合物と、式(1)又は式(2)で表される化合物とを併用することがより好ましく、ビスアシルホスフィン化合物と、式(1)で表される化合物とを併用することが特に好ましい。

30

【0074】

式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物の総含有量は、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1~10質量%であることが好ましく、1~5質量%であることがより好ましく、2~4質量%であることが更に好ましい。

ビスアシルホスフィン化合物の含有量は、高感度化、並びに、マイグレーション及び臭気を抑制する観点から、インク組成物全体の1~10質量%であることが好ましく、1~5質量%であることがより好ましく、2~4質量%であることが更に好ましい。

【0075】

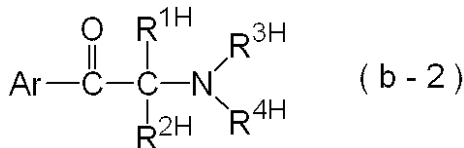
また、その他の重合開始剤としては、 α -アミノケトン化合物が例示できる。

40

α -アミノケトン化合物としては特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、以下の式(b-2)で表される化合物のうち、分子量が354を超える化合物であることが好ましい。なお、成分 α -アミノケトン化合物は、1種単独で使用してもよく、複数種を併用してもよい。

【0076】

【化 18】



【0077】

前記式 (b-2) 中、Ar は、-SR^{5H}あるいは -N(R^{7H})(R^{8H}) で置換されているフェニル基を表し、R^{5H}は水素原子又はアルキル基を表し、R^{1H}及び R^{2H}はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、R^{3H}及び R^{4H}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^{1H}と R^{2H}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^{3H}と R^{4H}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^{6H})- を含むものであってもよい。R^{6H}は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。R^{7H}及び R^{8H}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^{7H}と R^{8H}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^{6H})- を含むものであってもよい。ここで、R^{6H}は前記したものと同義である。

【0078】

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 社製)、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、BASF 社製) が挙げられる。

また、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} (OMNIPOL 910、平均分子量 1,032、Insight High Technology 社製) が挙げられる。

【0079】

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

【0080】

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)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル等)、シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン等)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン等)、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン等)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン等)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム等)、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等)等が挙げられる。

また、増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0081】

その他の重合開始剤を合わせた重合開始剤の総含有量は、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、1.5 ~ 10.0 質量%であることがより好まし

10

20

30

40

50

く、1.5～7.0質量%であることが更に好ましい。上記範囲であると、硬化性に優れる。

【0082】

(成分D)その他の重合性化合物

本発明のインク組成物は、成分A及び成分B以外の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、エチレン性不飽和化合物が好ましい。

その他の重合性化合物としては、公知の重合性化合物を用いることができ、成分A及び成分B以外の(メタ)アクリレート化合物、ビニルエーテル化合物、アリル化合物、N-ビニル化合物、不飽和カルボン酸類等が例示できる。例えば、特開2009-221414号公報に記載のラジカル重合性モノマー、特開2009-209289号公報に記載の重合性化合物、特開2009-191183号公報に記載のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

10

他の重合性化合物としては、(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、アクリレート化合物であることがより好ましい。

また、本発明のインク組成物は、その他の重合性化合物として、成分A及び成分B以外の多官能重合性化合物を含有することが好ましく、成分A及び成分B以外の多官能(メタ)アクリレート化合物を含有することがより好ましく、成分A及び成分B以外の2官能(メタ)アクリレート化合物を含有することが更に好ましい。上記態様であると、マイグレーション及び臭気により抑制される。

20

【0083】

成分A及び成分B以外の二官能(メタ)アクリレート化合物としては、アルキレンジオールジ(メタ)アクリレートが好ましく挙げられ、アルキレンジオールジアクリレートがより好ましく挙げられる。上記態様であると、マイグレーション及び臭気により抑制される。

成分A及び成分B以外の二官能(メタ)アクリレート化合物として具体的には、ジブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、分子量315未満のEO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、分子量315未満のPO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(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、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、デカンジオールジ(メタ)アクリレート、及び、ドデカンジオールジアクリレートが好ましく例示できる。

30

また、本発明のインク組成物における成分A及び成分Bを含む二官能(メタ)アクリレート化合物の含有量は、インク組成物の全質量に対し、75～99質量%含有することが好ましく、80～95質量%含有することがより好ましい。

【0084】

また、その他の重合性化合物としては、ビニルオキシ基と(メタ)アクリルオキシ基とを有する化合物が好ましく挙げられ、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、メタクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルがより好ましく挙げられる。

40

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

その他の重合性化合物として具体的には、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(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、イソデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)ア

50

クリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、ベンジル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、エポキシ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体、その他、アリルグリシジリエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリート等のアリル化合物の誘導体が挙げられる。

また、本発明のインク組成物は、単官能重合性化合物の含有量が、インク組成物の全質量に対し、5.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましく、単官能重合性化合物を含有しないことが特に好ましい。

10

【0085】

更に具体的には、山下晋三編「架橋剤ハンドブック」(1981年、大成社)；加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編「UV・EB硬化技術の応用と市場」79頁(1989年、(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。

20

【0086】

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

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

30

【0087】

本発明のインク組成物がその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、1~70質量%が好ましく、10~60質量%がより好ましく、15~55質量%が特に好ましい。

40

【0088】

(成分E)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

50

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。また、前記界面活性剤としてフッ素系界面活性剤（例えば、有機フルオロ化合物等）やシリコン系界面活性剤（例えば、ポリシロキサン化合物等）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8～17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。前記ポリシロキサン化合物としては、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部に有機基を導入した変性ポリシロキサン化合物であることが好ましい。変性の例として、ポリエーテル変性、メチルスチレン変性、アルコール変性、アルキル変性、アラキル変性、脂肪酸エステル変性、エポキシ変性、アミン変性、アミノ変性、メルカプト変性などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらの変性の方法は組み合わせて用いられてもかまわない。また、中でもポリエーテル変性ポリシロキサン化合物がインクジェットにおける吐出安定性改良の観点で好ましい。ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物の例としては、例えば、SILWET L-7604、SILWET L-7607N、SILWET FZ-2104、SILWET FZ-2161（日本ユニカー（株）製）、BYK306、BYK307、BYK331、BYK333、BYK347、BYK348等（BYK Chemie社製）、KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、KF-6020、X-22-6191、X-22-4515、KF-6011、KF-6012、KF-6015、KF-6017（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

10

20

これらの中でも、シリコン系界面活性剤が好ましく挙げられる。

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。

【0089】

（成分F）着色剤

本発明のインク組成物は、形成された画像部の視認性を向上させるため、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。

30

【0090】

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

40

50

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。

【0091】

着色剤は、インク組成物に添加された後、適度に当該インク組成物内で分散することが好ましい。着色剤の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等の各分散装置を用いることができる。

【0092】

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。

【0093】

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

インク組成物中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。

【0094】

(成分G)分散剤

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

【0095】

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 Chemie社製)；EFKA4010、EFKA4046、EFKA4080、EFKA5010、EFKA5207、EFKA5244、EFKA6745、EFKA6750、EFKA7414、EFKA745、EFKA7462、EFKA7500、EFKA7570、EFKA7575、EFKA7580 (エフカアディティブ社製)；ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100 (サンプロコ(株)製)；ソルスパース(SOLSPERSE)3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、22000、24000、26000、28000、32000、36000、39000、41000、71000などの各種ソルスパース分散剤(Noveon社製)；アデカプルロニック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。

10

インク組成物中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。

20

【0096】

<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。

【0097】

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。

30

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、TEMPO-L、クペロンA1等が挙げられる。これらの中でも、クペロンA1等のニトロソ系重合禁止剤が好ましく挙げられる。

【0098】

<インク物性>

本発明のインク組成物は、成分Aをインク組成物全体の30質量%以上含有するため、低粘度のインク組成物であり、25℃における粘度が5～20mPa・sであることが好ましく、6～15mPa・sであることがより好ましく、7～14mPa・sであることが更に好ましく、8～13mPa・sであることが特に好ましい。上記範囲であると、連続吐出安定性に優れる。

40

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、4～9mPa・sであることが好ましく、5～8mPa・sであることがより好ましく、6～7mPa・sであることが特に好ましい。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

50

しい。

【0099】

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30mN/m以下であることが好ましく、19mN/m以上27.5mN/m以下であることがより好ましく、20mN/m以上25mN/m以下であることが更に好ましい。上記範囲であると、耐ブロッキング性に優れる印刷物が得られる。

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、KSV INSTRUMENTS LTD社製SIGMA702を用いて測定する方法が好ましく挙げられる。

10

【0100】

(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。

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I)(成分A)3-メチルペンタンジオールジアクリレートをインク組成物全体の30質量%以上含有するインク組成物をインクジェットヘッドから支持体上に吐出する工程、及び、(工程II)酸素分圧が0.10気圧以下の雰囲気下で活性線を照射して前記インク組成物を硬化させる工程、を含む。

20

本発明のインクジェット記録方法は、前記工程I及び工程II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I及び工程II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方式で行ってもよいが、記録媒体上の同一部分において、前記工程I及び工程IIを1回のみ行う、すなわち、シングルパス方式で行うことが好ましい。

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。

30

なお、前記支持体として、膜厚が10µm以上90µm以下であり、かつ、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、及び、ナイロンよりなる群から選択された材質を少なくとも1つ含む支持体を使用することが好ましい。

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。

【0101】

本発明のインクジェット記録方法には、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。

【0102】

<インクジェット記録装置>

40

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I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。

【0103】

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、ピエゾ型のインクジェットヘッドか

50

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、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。

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

次に、工程II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。

【0107】

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、200～600 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であることが更に好ましく、活性線が、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。

【0108】

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ことが好ましい。本発明のインクジェット記録方法における露光面照度が、好ましくは10～4,000 mW/cm²、より好ましくは20～2,500 mW/cm²で硬化させることが適当である。

【0109】

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、Ga N系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業

10

20

30

40

50

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。

10

なお、LEDの記録媒体上での最高照度は、10~2,000mW/cm²であることが好ましく、20~1,000mW/cm²であることがより好ましく、50~800mW/cm²であることが特に好ましい。

【0110】

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。

20

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

30

【0111】

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(低酸素雰囲気)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、マイグレーションや文字滲みの改良に効果的であることが見出された。

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、マイグレーションが改良されると推定される。

40

また、本発明のインク組成物は成分Aを多く含むため、粘度が低く、文字滲みを生じやすいインク組成物であるが、酸素濃度の低い環境下で露光することで、印刷物における文字滲みについても改良されると推定される。

【0112】

本発明において、酸素分圧が0.10気圧(atm)以下の貧酸素雰囲気下にて、活性

50

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気圧であるので、酸素の分圧を0.10気圧以下に下げするためには、（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40体積%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。

なお、本発明における1気圧とは、101,325Paである。

【0113】

前記酸素分圧は、0.10気圧以下であり、0.08気圧以下が好ましく、0.05気圧以下がより好ましく、0.02気圧以下が更に好ましく、0.005気圧以下が特に好ましい。

10

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、10体積%以下に制御することが好ましく（なお、このとき、酸素分圧は0.10気圧以下に制御される。）、0.01～2体積%に制御することがより好ましく、0.01～0.5体積%以下に制御することが更に好ましい。

【0114】

硬化雰囲気の酸素濃度を10体積%以下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、窒素ポンペを用いたり、酸素と窒素の中空系膜に対する透過性の違いを利用し空气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ペによる供給方法がある。

20

【0115】

前記不活性ガスとは、 N_2 、 H_2 、 CO_2 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_2 が好適に利用される。

【0116】

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

30

【0117】

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を貧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。

40

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、貧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。

【0118】

50

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。不活性ガスブランケット2内の雰囲気は酸素雰囲気とする手段である不活性ガス発生装置4は、不活性ガス配管3を介して不活性ガスブランケット2の内部に不活性ガスを供給するもので、初期状態では不活性ガスブランケット2内雰囲気は空気であるが、不活性ガス発生装置4を稼働させると、不活性ガスブランケット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、N₂などを利用することができる。

【0119】

前記支持体として、膜厚が10μm以上90μm以下であり、かつ、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、及び、ナイロンよりなる群から選択された材質を少なくとも1つ含む支持体を使用することが好ましい。また、支持体は、樹脂フィルムであることが好ましく、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、及び、ナイロンよりなる群から選択された材質を少なくとも1つ含む樹脂フィルムであることがより好ましい。

なお、上記の「材質を少なくとも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た材質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た成分からなる層を2つ以上有していてもよい。

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（ポリ塩化ビニリデン、サラン）、セロハン（PT、MST、Kセロ）、ZX（ゼクロン（ポリアクリロニトリル、PAN））、PS（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、AL（アルミニウム箔）、VM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。

【0120】

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μm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。

10

20

30

40

50

本発明の印刷方法は、膜厚 10 ~ 90 μm の支持体が用いられることが好ましく、膜厚 20 ~ 80 μm の支持体が用いられることがより好ましい。

【0121】

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。

10

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。

【0122】

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。

20

【実施例】

【0123】

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。

30

【0124】

本発明で使用した素材は下記に示す通りである。

<着色剤>

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

40

【0125】

<分散剤>

- ・SOLSPERSE 32000 (Novelon社製分散剤)
- ・SOLSPERSE 36000 (Novelon社製分散剤)

【0126】

<重合性化合物(モノマー)>

- ・SR341 (3-メチルペンタンジオ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)

50

- ・ 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)
- ・ CD561 (EO変性ヘキサジオールジアクリレート、Sartomer社製、平均EO付加モル数：4～6、分子量：400～490)
- ・ CD580 (EO変性シクロヘキサジメタノールジアクリレート、Sartomer社製、EO付加モル数：2～4、分子量：336～416)
- ・ SR454 (EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、Sartomer社製、EO付加モル数：3、分子量：414)
- ・ SR295 (ペンタエリスリトールテトラアクリレート、Sartomer社製、EO付加モル数：なし、分子量：350)
- ・ CD501 (プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、Sartomer社製、PO付加モル数：3、分子量：468)
- ・ VEEA (アクリロイルオキシエチルビニルエーテル、(株)日本触媒製)
- ・ SR339 (フェノキシエチルアクリレート、Sartomer社製)
- ・ SR238 (ヘキサジオールジアクリレート、Sartomer社製)

【0127】

<重合開始剤>

- ・ IRGACURE 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sid、分子量：418.46、BASF社製)
- ・ SPEEDCURE 7010 (前記化合物I - B、分子量1899、Lambson社製)
- ・ SPEEDCURE ITX (イソプロピルチオキサントン、分子量212、Lambson社製)
- ・ IRGACURE 127 (ビス(- ヒドロキシケトン)化合物、分子量340、BASF社製)

【0128】

<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)

【0129】

<界面活性剤>

- ・ BYK307 (シリコン系界面活性剤、BYK Chemie社製)

【0130】

(各ミルベースの調製)

IRGALITTE BLUE GLVOを300質量部と、SR9003を620質量部と、SOLSPERSE32000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。

【0131】

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。

【0132】

10

20

30

40

【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

【0133】

(実施例1～27、及び、比較例1～9)

<インク組成物の作製方法>

表2～表5に記載の素材を混合、攪拌することで、各インク組成物を得た。なお、表中「-」は、該当する成分を添加していないことを意味する。

【0134】

<インクジェット記録方法>

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、照度を3,200mW/cm²に集光し、不活性ガス源として、コンプレッサー付きN₂ガス発生装置Maxi-Flow30(Inhouse Gas社製)を0.2MPa・sの圧力で接続し、ブランケット内の酸素分圧が表2～表5に記載の所定の範囲になるよう、2～10L/分の流量でN₂をフローさせ、酸素分圧(酸素濃度)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、40μm)を50m/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

【0135】

<マイグレーション評価>

印刷面積1.0dm²の印刷物表面に水：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)を測定し、1～5段階で評価を行った。なお、全溶出量の測定は、水-エタノール混合溶媒を抽出後に揮発させ、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1.0ppm/dm²未満4：溶出量が1.0ppm/dm²以上、4.0ppm/dm²未満3：溶出量が4.0ppm/dm²以上、10.0ppm/dm²未満2：溶出量が10.0ppm/dm²以上、100ppm/dm²未満1：溶出量が100ppm/dm²以上

40

【0136】

<臭気評価>

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、60%湿度下で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。

【0137】

<耐ブロッキング性評価>

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が全くなし。 10
- 4：印刷物同士の張り付きはあるが、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、上部支持体背面へ画像の転写あり（画像全体の10%未満が転写）。
- 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画像の転写あり（画像全体の10%以上が転写）。
- 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。

【0138】

<硬化性評価>

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

- 5：50回以上
- 4：30回以上50回未満
- 3：10回以上30回未満
- 2：5回を超え10回未満
- 1：5回以下

【0139】

<文字しみ評価>

上記印刷方法にて、100%ベタ画像の代わりに、6ptの「鷹」の文字を印刷し、目視で、文字の鮮明度を評価した。 30

- 5：しみがなく、文字がクリアに認識できる。
- 4：わずかにしみが観測されるが、すべての線が独立に認識できる。
- 3：しみが観測され、一部の線が繋がったり、スペースが潰れているが、鷹の文字として認識できる。
- 2：しみがひどく、多くの線が繋がったり、多くのスペースが潰れてしまっている。
- 1：しみが非常にひどく、ほとんどの線が繋がりに、スペースが潰れてしまっている。

【0140】

<連続吐出安定性評価>

CA4（東芝テック（株）製、ノズル数318本）を設置した治具を用い、6kHzで連続吐出安定性評価を行った。吐出粘度が、8～9mPa・sになるよう、ヘッドの温度をコントロールした。30分間の連続吐出を行い、吐出不能になったノズルの数（ノズルロス数）を評価した。 40

- 5：ノズルロス数が、0本又は1本
- 4：ノズルロス数が、2本又は3本
- 3：ノズルロス数が、4本又は5本
- 2：ノズルロス数が、5～10本
- 1：ノズルロス数が、11本以上

【0141】

実施例1～27及び比較例1～9の各インク組成物の評価結果を、表2～表5に示す。

【0142】

【表 2】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
成分A	3-メチルペンタンジオールジアクリレート	72.8	69.8	73.8	72.8	59.8	30.0	30.0	30.0	40.0	50.0	60.0
成分B	EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート	13.0	8.0	8.0	13.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	8.0
その他の 重合性 化合物	1, 10-デカンジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	51.8	—	—	41.8	31.8	17.8
	PO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	51.8	—	—	—	—
	VEEA(アクリロイルオキシエチルビニルエーテル)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	フェノキシエチルアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	51.8	—	—	—
重合 開始剤	IRGACURE 819	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	SPEEDCURE 7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ミル ベース	シアンミルベース	8.0	—	—	—	—	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	マゼンタミルベース	—	16.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イエローミルベース	—	—	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	ブラックミルベース	—	—	—	8.0	—	—	—	—	—	—	—
	ホワイトミルベース	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—	—
重合禁止剤	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
界面活性剤	BYK307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計[質量%]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
活性線照射時の酸素濃度[体積%]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
活性線照射時の酸素分圧[気圧]		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
25°Cにおけるインク組成物の粘度[mPa・s]		10.9	11.5	11.3	10.9	12.9	11.8	16.8	14.5	11.5	11.4	11.4
評価 結果	マイグレーション	4	4	4	4	4	3	3	3	4	4	4
	臭気	5	5	5	5	5	4	3	3	4	4	4
	耐ブロッキング性	5	5	5	5	4	5	5	3	5	4	4
	硬化性	5	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5
	文字滲み	5	5	5	5	5	3	5	5	5	4	5
	連続吐出安定性	5	5	5	5	5	5	4	4	5	5	5

10

20

【 0 1 4 3 】

【表 3】

		実施例											
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
成分A	3-メチルペンタンジオールジアクリレート	80.0	89.8	72.8	72.8	72.8	72.8	45.8	72.8	72.8	72.8	72.8	
成分B	EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート	5.8	—	—	—	—	—	—	17.0	13.5	13.1	13.1	
	EO変性シクロヘキサジメタノールジアクリレート	—	—	13.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
	EO変性ヘキサジオールジアクリレート	—	—	—	13.0	—	—	—	—	—	—	—	
	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	—	—	—	—	13.0	—	—	—	—	—	—	
	プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート	—	—	—	—	—	13.0	—	—	—	—	—	
その他の 重合性 化合物	1, 10-デカンジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	40.0	—	—	—	—	
重合 開始剤	IRGACURE 819	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	—	4.0	4.0	
	IRGACURE 127	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	
	SPEEDCURE 7010	2.0	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	2.0	2.0	
	SPEEDCURE ITX	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	
ミルベース	シアンミルベース	8.0	8.0	8.0	8.0	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	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	0.1	0.1	—	0.1	
合計[質量%]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
活性線照射時の酸素濃度[体積%]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
活性線照射時の酸素分圧[気圧]		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	
25°Cにおけるインク組成物の粘度[mPa・s]		9.8	8.0	12.4	10.8	11.1	11.0	11.0	10.5	13.1	10.9	10.9	
評価 結果	マイグレーション	4	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4	
	臭気	5	4	5	5	4	5	5	5	3	5	5	
	耐ブロッキング性	3	4	5	5	3	5	5	5	4	5	5	
	硬化性	4	4	5	5	3	5	5	5	5	5	5	
	文字滲み	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5	5	
	連続吐出安定性	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	

40

【 0 1 4 4 】

【表 4】

		実施例					
		1	23	24	25	26	27
成分A	3-メチルペンタンジオールジアクリレート	72.8					
成分B	EO変性ヘキサジオールジアクリレート	13.0					
重合開始剤	IRGACURE 819	4.0					
	SPEEDCURE 7010	2.0					
ミルベース	シアンミルベース	8.0					
重合禁止剤	FIRSTCURE ST-1	0.1					
界面活性剤	BYK307	0.1					
合計[質量%]		100.0					
活性線照射時の酸素濃度[体積%]		0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
活性線照射時の酸素分圧[気圧]		0.002	0.005	0.010	0.020	0.050	0.100
評価結果	マイグレーション	4	4	4	4	3	3
	臭気	5	5	5	4	4	3
	耐ブロッキング性	5	5	5	5	4	3
	硬化性	5	5	5	5	4	3
	文字しみ	5	5	5	5	4	3
	連続吐出安定性	5	5	5	5	5	5

10

20

【 0 1 4 5 】

【表 5】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分A	3-メチルペンタンジオールジアクリレート	—	—	—	—	10.0	20.0	—	72.8	72.8
成分B	EO変性ヘキサジオールジアクリレート	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	13.0	13.0	13.0
その他の重合性化合物	ヘキサジオールジアクリレート	—	—	—	—	—	—	72.8	—	—
	1,12-ドデカンジオールジアクリレート	—	—	—	60.0	—	—	—	—	—
	PO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート	—	—	60.0	—	—	—	—	—	—
	VEEA(アクリロイルオキシエチルビニルエーテル)	—	60.0	—	—	—	—	—	—	—
	フェノキシエチルアクリレート	60.0	—	—	—	50.0	40.0	—	—	—
重合開始剤	IRGACURE 819	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	SPEEDCURE 7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ミルベース	シアンミルベース	8.0	8.0	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	0.1	0.1
界面活性剤	BYK307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計[質量%]		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
活性線照射時の酸素濃度[体積%]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	15.0	21.0
活性線照射時の酸素分圧[気圧]		0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.15	0.21
25°Cにおけるインク組成物の粘度[mPa・s]		17.4	13.1	24.1	19.4	17.5	16.4	11.9	10.9	10.9
評価結果	マイグレーション	1	3	2	1	1	2	4	3	2
	臭気	1	1	2	3	1	2	2	1	1
	ブロッキング	2	5	5	5	2	2	5	3	2
	硬化性	4	5	5	2	4	4	5	2	2
	文字しみ	4	5	5	5	4	4	5	2	1
	連続吐出安定性	5	2	3	4	4	4	5	5	5

30

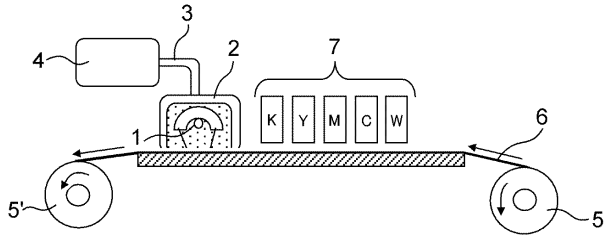
40

【符号の説明】

【 0 1 4 6 】

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

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 4 1 J 2/01

(56)参考文献 特開2011-144251(JP,A)
特開2011-144250(JP,A)
特開2008-105253(JP,A)
特開2008-068516(JP,A)
特開2013-227448(JP,A)
特開2013-209518(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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