

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-231114

(P2007-231114A)

(43) 公開日 平成19年9月13日(2007.9.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41M 5/00 A	4J039
	B41J 3/04 1O1Y	
	B41J 3/04 1O1Z	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 49 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-53824 (P2006-53824)

(22) 出願日 平成18年2月28日 (2006.2.28)

(71) 出願人 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 佐野 正次郎

静岡県富士宮市中里200番地 富士写

真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、並びに、これを用いた画像形成方法および記録物

(57) 【要約】

【課題】印字後の画像の脆性を改善し、インクの保存安定性及び硬化性に優れたインク組成物を提供する。

【解決手段】(a) カチオン重合性化合物の少なくとも1種として、カチオン重合性化合物全量に対して30～75質量%の含有量の下記一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物、

(b) 重合開始剤として、トリアリールスルホニウム塩化合物、

(c) 顔料と、分散剤と、カチオン重合性化合物及び/又は溶媒とを含む顔料分散物、及び

(d) 増感剤、

を含有することを特徴とするインク組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) カチオン重合性化合物の少なくとも 1 種として、カチオン重合性化合物全量に対して 30 ~ 75 質量%の含有量の下記一般式 (1) で表される単官能オキセタン基含有化合物、

(b) 重合開始剤として、トリアリールスルホニウム塩化合物、

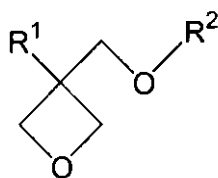
(c) 顔料と、分散剤と、カチオン重合性化合物及び / 又は溶媒とを含む顔料分散物、及び

(d) 増感剤、

を含有することを特徴とするインク組成物。

10

【化 1】



一般式 (1)

20

[一般式 (1) 中、R¹は水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、R²は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。]

【請求項 2】

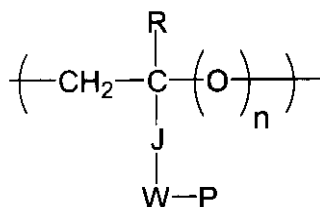
カチオン重合性化合物として、二官能オキセタン基含有化合物をカチオン重合性化合物全量の 10 ~ 45 質量%、二官能オキシラン化合物をカチオン重合性化合物全量の 10 ~ 40 質量%含有することを特徴とする請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

前記顔料分散物中の分散剤が下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を含む重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインク組成物。

30

【化 2】



一般式 (2)

40

[一般式 (2) 中、R は水素原子またはメチル基を表す。J は -CO-、-COO-、-CONR³-、-OCO-、メチレン基またはフェニレン基を表し、R³は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。n は 0 または 1 を表す。W は単結合または 2 価の連結基を表す。P は着色剤を形成する複素環残基を表す。]

【請求項 4】

前記増感剤が、9, 10-置換アントラセン化合物であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 5】

インクジェット記録に用いられることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記

50

載のインク組成物。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を吐出するインクジェット記録によって画像を記録する画像記録工程を含むことを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を用いて被記録材に画像を記録する画像記録工程と、

前記画像記録工程において前記被記録材に記録された画像に活性エネルギー線を照射して硬化させる画像硬化工程と、

を含むことを特徴とする画像形成方法。

10

【請求項 8】

前記活性エネルギー線の照射光源として発光ダイオードを用いることを特徴とする請求項 7 に記載の画像形成方法。

【請求項 9】

前記活性エネルギー線の中心波長が $365 \pm 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の画像形成方法。

【請求項 10】

前記画像硬化工程により硬化した画像の厚みが $2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】

20

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物を用いて形成されたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物、並びに、これを用いた画像形成方法および記録物に関し、詳しくは、記録後の重合硬化が可能なインク組成物、並びに、これを用いた画像形成方法および記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

30

褪色耐性等を有するインクとして、紫外線 (UV) 照射により硬化し、それ自体 UV 遮光性を有する UV インクが知られている (例えば、特許文献 1 参照)。このようなインクを用いた場合の硬化は、モノマー成分のラジカル重合を利用した系が汎用されている (例えば、特許文献 2 ~ 6 参照)。

【0003】

前記インク組成物において記録後の硬化は、活性エネルギー線を照射しモノマーを重合させることにより行うが、活性エネルギー線のエネルギーが小さくても硬化させられることが好ましい。すなわち、活性エネルギー線に対するインク組成物の感度が高いことが好ましい。高感度とすることにより、活性エネルギー線の光源として UV ランプではなく、比較的低エネルギーの発光ダイオードを効率的に使用することができる。

40

【0004】

このようなインク組成物の一例として、オキセタン化合物を $30 \sim 95\%$ 、オキシラン化合物を $5 \sim 70\%$ 、ビニルエーテル化合物を $0 \sim 40\%$ 含有し、増感剤 (アントラセン等の多環芳香族化合物、カルバゾール誘導体、チオキサントン誘導体) を含有する活性光線硬化型インク組成物が開示されている (例えば、特許文献 7 参照)。しかしながら、印字後の画像が外部からの応力によりひび割れしてしまうという問題や、増粘することがありインク保存性が不十分であった。

【特許文献 1】特開 2003 - 221528 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 246818 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 292855 号公報

50

【特許文献４】特開平 9 - 1 8 3 9 2 7 号公報
 【特許文献５】特開 2 0 0 4 - 9 1 5 5 6 号公報
 【特許文献６】特開 2 0 0 4 - 4 3 6 3 4 号公報
 【特許文献７】特開 2 0 0 5 - 1 1 3 0 4 3 号公報
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、前記従来の問題点に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち、

本発明の目的は、印字後の画像の脆性を改善し、インクの保存安定性及び硬化性に優れたインク組成物、並びに、これを用いた画像形成方法および記録物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、下記的手段によって解決される。

< 1 > (a) カチオン重合性化合物の少なくとも 1 種として、カチオン重合性化合物全量に対して 3 0 ~ 7 5 質量 % の含有量の下記一般式 (1) で表される単官能オキセタン基含有化合物、

(b) 重合開始剤として、トリアリールスルホニウム塩化合物、

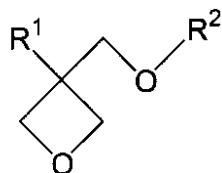
(c) 顔料と、分散剤と、カチオン重合性化合物及び / 又は溶媒とを含む顔料分散物、及び

(d) 増感剤、

を含有することを特徴とするインク組成物である。

【 0 0 0 7 】

【化 1 】



30

一般式 (1)

[一般式 (1) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 1 2 のアリール基を表す。]

【 0 0 0 8 】

< 2 > カチオン重合性化合物として、二官能オキセタン基含有化合物をカチオン重合性化合物全量の 1 0 ~ 4 5 質量 %、二官能オキシラン化合物をカチオン重合性化合物全量の 1 0 ~ 4 0 質量 % 含有することを特徴とする前記 < 1 > に記載のインク組成物である。

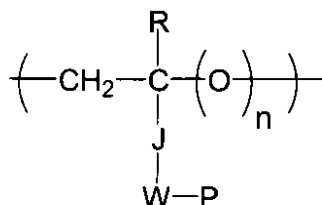
【 0 0 0 9 】

< 3 > 前記顔料分散物中の分散剤が下記一般式 (2) で表される繰り返し単位を含む重合体であることを特徴とする前記 < 1 > または < 2 > に記載のインク組成物である。

【 0 0 1 0 】

40

【化 2】



一般式 (2)

10

[一般式 (2) 中、R は水素原子またはメチル基を表す。J は -CO-、-COO-、-CONR³-、-OCO-、メチレン基またはフェニレン基を表し、R³ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。n は 0 または 1 を表す。W は単結合または 2 価の連結基を表す。P は着色剤を形成する複素環残基を表す。]

【0011】

< 4 > 前記増感剤が、9, 10-置換アントラセン化合物であることを特徴とする前記< 1 > から< 3 > のいずれかに記載のインク組成物である。

【0012】

< 5 > インクジェット記録に用いられることを特徴とする前記< 1 > から< 4 > のいずれかに記載のインク組成物である。 20

【0013】

< 6 > 前記< 1 > から< 5 > のいずれかに記載のインク組成物を吐出するインクジェット記録によって画像を記録する画像記録工程を含むことを特徴とする画像形成方法である。

【0014】

< 7 > 前記< 1 > から< 5 > のいずれかに記載のインク組成物を用いて被記録材に画像を記録する画像記録工程と、

前記画像記録工程において前記被記録材に記録された画像に活性エネルギー線を照射して硬化させる画像硬化工程と、

を含むことを特徴とする画像形成方法である。 30

【0015】

< 8 > 前記活性エネルギー線の照射光源として発光ダイオードを用いることを特徴とする前記< 7 > に記載の画像形成方法である。

【0016】

< 9 > 前記活性エネルギー線の中心波長が $365 \pm 20 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記< 7 > または< 8 > に記載の画像形成方法である。

【0017】

< 10 > 前記画像硬化工程により硬化した画像の厚みが $2 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記< 7 > から< 9 > のいずれかに記載の画像形成方法である。 40

【0018】

< 11 > 前記< 1 > から< 5 > のいずれかに記載のインク組成物を用いて形成されたことを特徴とする記録物である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、印字後の画像の脆性を改善し、インクの保存安定性及び硬化性に優れたインク組成物、並びに、これを用いた画像形成方法および記録物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

50

以下、本発明のインク組成物、並びにこれを用いた画像形成方法および記録物について、詳細に説明する。

【0021】

<インク組成物>

本発明のインク組成物は、

(a) カチオン重合性化合物の少なくとも1種として、カチオン重合性化合物全量に対して30～75質量%の含有量の下記一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物、

(b) 重合開始剤として、トリアリールスルホニウム塩化合物、

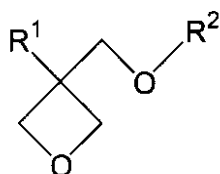
(c) 顔料と、分散剤と、カチオン重合性化合物及び/又は溶媒とを含む顔料分散物、及び

(d) 増感剤、

を含有することを特徴としている。

【0022】

【化3】



一般式(1)

[一般式(1)中、R¹は水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表し、R²は炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数6～12のアリール基を表す。]

【0023】

本発明のインク組成物は、被記録材への画像記録後、活性エネルギー線の照射によって記録画像の硬化が可能のように構成されている。そして、本発明のインク組成物は、(a) カチオン重合性化合物の少なくとも1種として、カチオン重合性化合物全量に対して30～75質量%の含有量の下記一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物を含有することで、脆性を改良している。また、(b) 重合開始剤として、トリアリールスルホニウム塩化合物と、(d) 増感剤とを含有することで、高感度で、活性エネルギー線の光源として低照度のLEDを使用した場合でも優れた硬化性を付与することができる。さらに、(c) 顔料と、分散剤と、カチオン重合性化合物及び/又は溶媒とを含む顔料分散物を含有することで、増粘を低減することができ、保存安定性を向上させることができる。

【0024】

また、本発明のインク組成物は、着色剤を含まない無色インクであってもよいが、着色剤を含む構成が好ましい。また、本発明のインク組成物は、必要に応じて各種添加剤等の他の成分を用いて構成することができる。

以下、本発明のインク組成物の各成分について説明する。

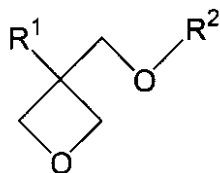
【0025】

[カチオン重合性化合物]

本発明のインク組成物は、カチオン重合性化合物の少なくとも1種として、カチオン重合性化合物全量に対して30～75質量%の含有量の下記一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物を含有する。該カチオン重合性化合物は、光重合開始剤から発生される活性種により重合反応を生起し、硬化する化合物である。

【0026】

【化 4】



一般式 (1)

10

【0027】

一般式(1)中、R¹は炭素数1～4の低級アルキル基が好ましく、エチル基がより好ましい。R²は好ましくはブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、メトキシベンジル基が好ましい。

【0028】

一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物の好ましい具体例としては、3-エチル3-(ブトキシメチル)オキセタン、3-エチル3-(ヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル3-(シクロヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル3-ベンジルオキシメチルオキセタン、3-エチル3-(p-メトキシベンジルオキシメチル)オキセタン、などが挙げられる。

20

【0029】

本発明においては、前記一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物は、全カチオン重合性化合物の30～75質量%の含有量であるが、30質量%未満では印字後の画像の脆性を改善することができなくなり、75質量%を超えると硬化性が劣化してしまう。当該単官能オキセタン基含有化合物の含有量は、35～70質量%であることが好ましく、40～60質量%であることがより好ましい。

【0030】

本発明においては、以上の一般式(1)で表される単官能オキセタン基含有化合物の以外に、カチオン重合性化合物として、二官能オキセタン基含有化合物をカチオン重合性化合物全量に対して10～45質量%、二官能オキシラン化合物をカチオン重合性化合物全量に対して10～40質量%含有することが、硬化性に優れる点で好ましい。二官能オキセタン基含有化合物のカチオン重合性化合物全量に対する含有量は20～35質量%であることがより好ましく、二官能オキシラン化合物のカチオン重合性化合物全量に対する含有量は10～30質量%であることがより好ましい。

30

【0031】

—二官能オキセタン基含有/二官能オキシラン基含有化合物—

二官能オキセタン基含有/二官能オキシラン基含有化合物は、後述する光重合開始剤の作用によって活性エネルギー線の照射時に重合してそれ自体硬化し、しかも硬化反応を短時間で行ない得るため、光褪色しやすい染料の硬化(重合反応)時および硬化後の画像での褪色防止に特に効果的であり、色合い(色相)や色濃度、鮮明性に優れ、顔料並みの耐光性を有する画像を形成することができる。

40

【0032】

二官能オキセタン基含有化合物

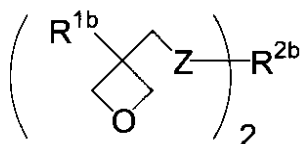
二官能オキセタン基含有化合物は、分子内に2つのオキセタン基(オキセタニル基)を含む化合物の中から適宜選択することができる。

例えば、分子中に2つのオキセタン基を有する化合物としては下記一般式(1-a)で表される化合物が好適である。

50

【 0 0 3 3 】

【 化 5 】



一般式 (1-a)

10

【 0 0 3 4 】

前記一般式 (1-a) において、Z は酸素原子または硫黄原子を表し、特に酸素原子が好ましい。

【 0 0 3 5 】

前記一般式 (1-a) において、 R^{1b} は、水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、またはフリル基を表す。

【 0 0 3 6 】

R^{2b} は、炭素数 1 ~ 12 の線形若しくは分岐アルキレン基、線形若しくは分岐ポリ (アルキレンオキシ) 基、または下記一般式 (3)、(4) および (5) からなる群より選択される 2 価の基を表す。

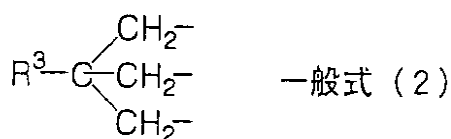
20

【 0 0 3 7 】

前記炭素数 1 ~ 12 の線形若しくは分岐アルキレン基としては、下記一般式 (2) で表される基が好ましい。下記一般式 (2) 中の R^3 は、メチレン基、エチレン基、またはプロピレン基等の低級アルキレン基を表す。

【 0 0 3 8 】

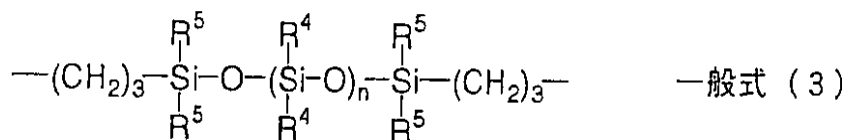
【 化 6 】



30

【 0 0 3 9 】

【 化 7 】



40

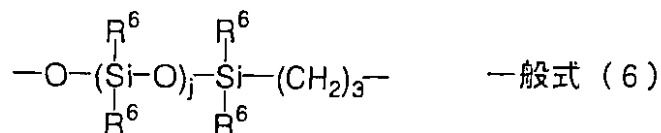
【 0 0 4 0 】

前記一般式 (3) において、n は、0 または 1 ~ 2000 の整数を表し、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)、または下記一般式 (6) で表される基より選択される基を表す。 R^5 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等) を表し、好ましくはメチル基である。

【 0 0 4 1 】

50

【化 8】

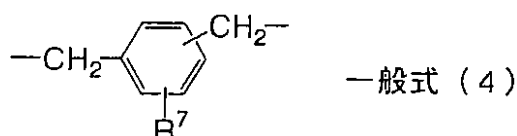


【0042】

前記一般式(6)において、j は、0 または 1 ~ 100 の整数を表し、R⁶ は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基(例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)を表し、好ましくはメチル基である。 10

【0043】

【化 9】

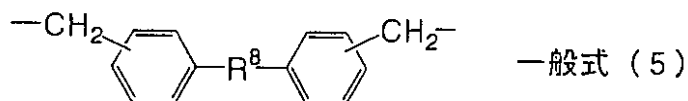


【0044】

前記一般式(4)において、R⁷ は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基(例えば、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、またはカルボキシル基を表す。 20

【0045】

【化 10】



【0046】

前記一般式(5)において、R⁸ は、酸素原子、硫黄原子、NH、SO、SO₂、CH₂、C(CH₃)₂、または C(CF₃)₂ を表す。

【0047】

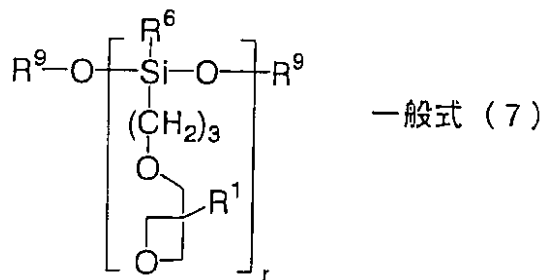
前記一般式(1-a)で表されるオキセタン基含有化合物のうち、一般式(1-a)において、R^{1b} が低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)を表す態様が好ましく、特に好ましくはエチル基であって、R^{2b} が、一般式(4)の R⁷ が水素原子である基、ヘキサメチレン基、一般式(2)の R³ がエチレン基、または一般式(3)の R⁵ がメチル基でかつ R⁴ が一般式(6)の R⁶ がメチル基である基であって、Z が酸素原子であって、m が 2 である態様が好ましい。 40

【0048】

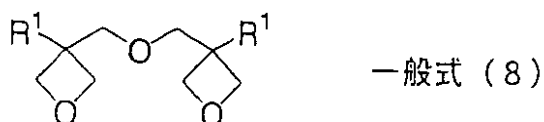
更に、分子中に 2 個以上のオキセタン基を有する化合物としては、下記一般式(7)または(8)で表される化合物を挙げることができる。

【0049】

【化 1 1】



10



【0050】

前記一般式 (7) において、 r は、25 ~ 200 の整数を表し、 R^9 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基またはトリアルキルシリル基を表す。なお、一般式 (7) および (8) 中の R^1 および一般式 (7) 中の R^6 は各々、前記一般式 (1-a) 中の R^{1b} および前記一般式 (6) の R^6 と同義である。

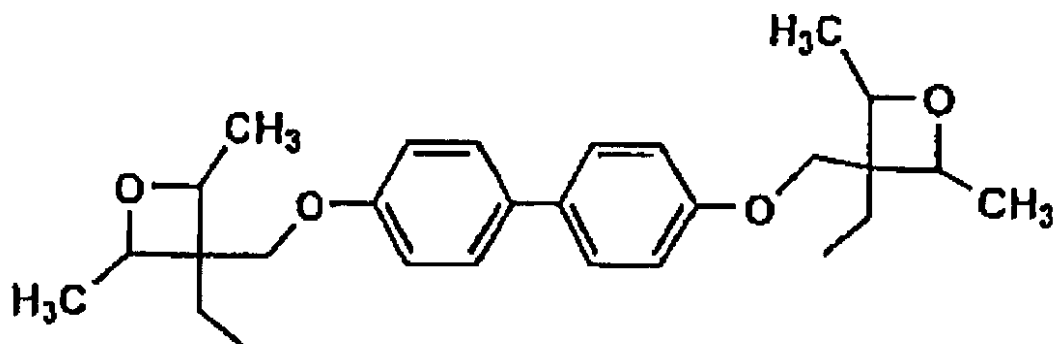
20

【0051】

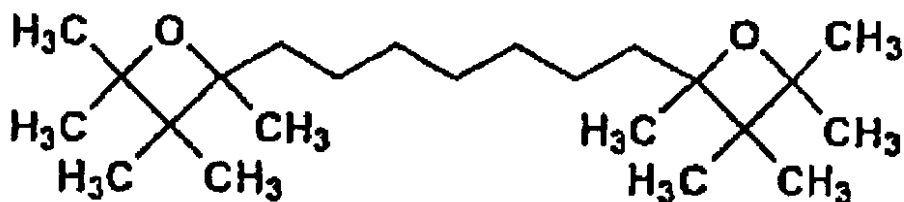
以下、前記一般式 (1-a) で表されるオキセタン基含有化合物の好ましい具体例を列挙する。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【0052】

【化 1 2】



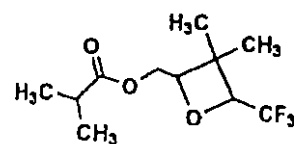
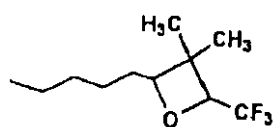
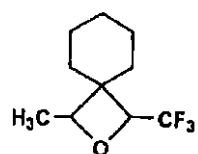
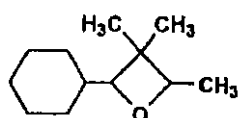
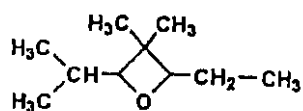
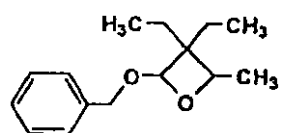
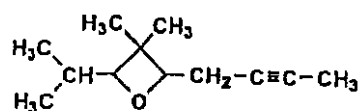
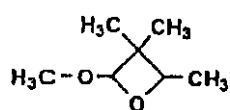
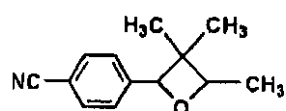
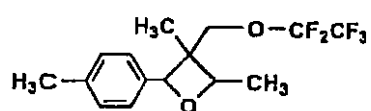
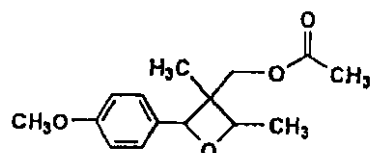
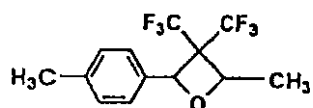
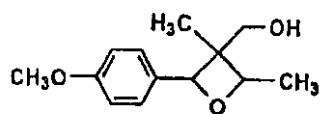
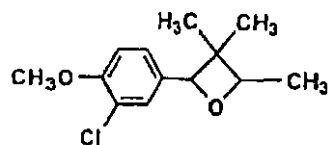
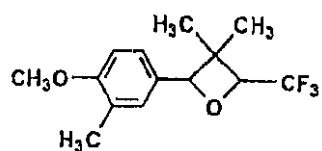
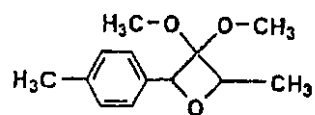
30



40

【0053】

【化 1 3】

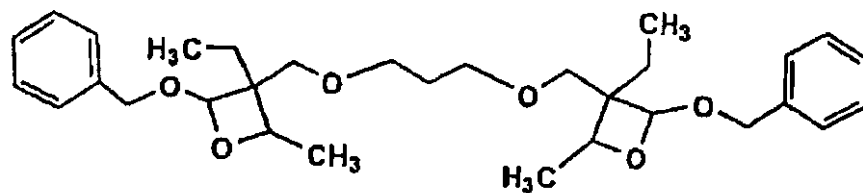
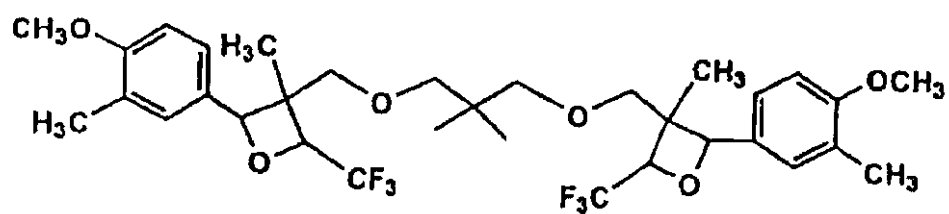
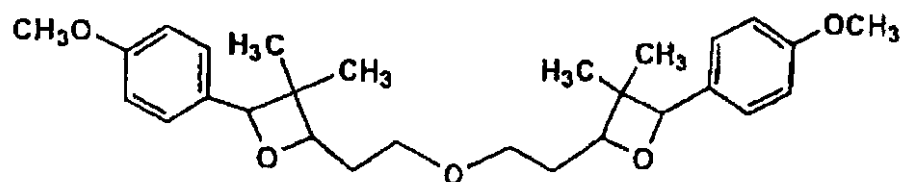


10

20

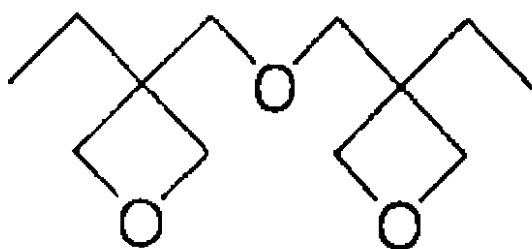
30

【 0 0 5 4 】

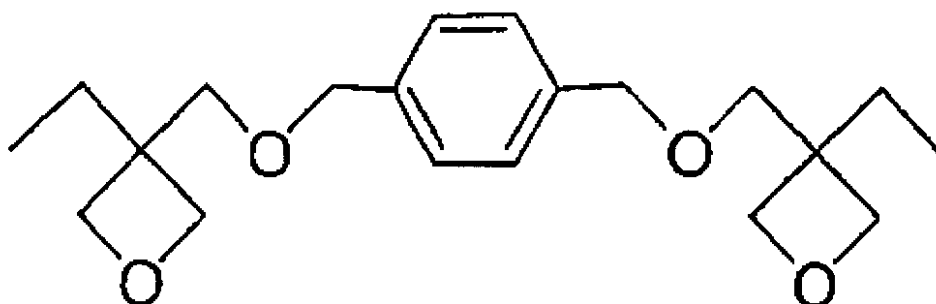
COC1OC(C)(C)C1CCCCCCCCC1OC(C)(C)C1OCCC1(C)OC(c2ccc(OCCOCCOCCOc3ccc(C4C(C)C(C)O4)cc3)cc2)C1C(F)(F)C1(F)OC(C(F)(F)F)OC1OCCOCCOCCOCC1OC(C(F)(F)F)OC1(F)C(F)FCOC1(C)OC(C)(C)C1c2ccccc2OCC(C)OCC3(C)OC(C)(C)C3c4ccccc4C(F)(F)F

【 0 0 5 5 】

【化 1 5】



10



20

【0056】

前記のオキシタン基含有化合物の合成は、(1)H.A.J.Curless,"Synthetic Organic Photochemistry",Plenum,New York(1984)、(2)M.Braun,Nachr.Chem.Tech.Lab.,33,213(1985)、(3)S.H.Schroeter,J.Org.Chem.,34,5,1181(1969)、(4)D.R.Arnold,Adv.Photochem.,6,301(1968)、(5)"Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings",Part Two,Chapter IX,Interscience Publishers,John Wiley & Sons,New York(1964)、(6)Bull.Chem.Soc.Jpn.,61,1653(1988)、(7)Pure Appl.Chem.,A29(10),915(1992)、(8)Pure Appl.Chem.,A30(2&3),189(1993)、(9)特開平6-16804号公報、(10)ドイツ特許第1,021,858号、等を参照することができる。

30

なお、前記一般式(1-a)で表されるオキシタン基含有化合物もまた、一種単独で用いる以外に、二種以上を併用することもできる。

【0057】

二官能オキシラン基含有化合物

前記二官能オキシラン基含有化合物は、分子内に、下記オキシラン環を有する2つのオキシラン基(オキシラニル基)を含む化合物、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、モノマー、オリゴマーおよびポリマーのいずれであってもよい。

【0058】

前記オキシラン基含有化合物の具体例としては、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。ここで、エポキシ樹脂とは、モノマー、オリゴマー、またはポリマーをいう。

40

【0059】

前記芳香族エポキシ樹脂としては、好適なものとしては、少なくとも1つの芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ-またはポリ-グリシジルエーテルが挙げられる。例えば、ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはポリ-グリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはポリ-グリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂などである。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、またはプロピレンオキサイド等が挙げ

50

られる。

【 0 0 6 0 】

前記脂環族エポキシ樹脂としては、好適なものとしては、少なくとも1つのシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、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シルカルボキシレート等である。

【 0 0 6 1 】

前記脂肪族エポキシ樹脂としては、好適なものとしては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはポリ-グリシジルエーテル等が挙げられる。例えば、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、または1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはトリ-グリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等である。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、またはプロピレンオキサイド等が挙げられる。

10

【 0 0 6 2 】

前記オキシラン基含有化合物としては、上述の化合物以外に、分子内に1つのオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾールまたはこれらのアルキレンオキサイド付加体のモノグリシジルエーテル等も挙げられる。

20

なお、前記オキシラン基含有化合物は、一種単独で用いる以外に、二種以上を併用することもできる。

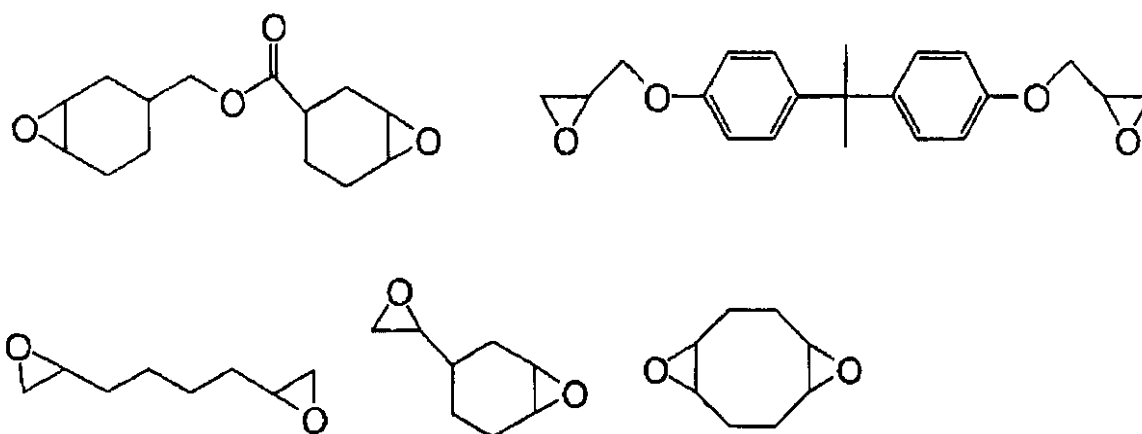
【 0 0 6 3 】

以下、前記オキシラン基含有化合物の好ましい具体例を列挙する。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【 0 0 6 4 】

30

【 化 1 6 】



40

【 0 0 6 5 】

なお、本発明において、「活性エネルギー線」は、光重合開始剤からラジカルまたはカチオンを生じさせる活性線であり、紫外線（UV光）、可視光線、γ線、α線、X線その他電子線が含まれる。具体的な光源としては、例えば、LD、LED（発光ダイオード）、蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ケミカルランプなどを適用することができる。好ましい光源には、LED、高

50

圧水銀灯、メタルハライドランプが挙げられる。このような活性エネルギー線の中心波長は $365 \pm 20 \text{ nm}$ であることが好ましい。また、本発明においては、特に、LEDなどの低照度の光源であっても高い硬化性を付与することができる。

【0066】

[重合開始剤]

(トリアリールスルホニウム塩化合物)

本発明のインク組成物は、重合開始剤として、トリアリールスルホニウム塩化合物を含有する。本発明で使用されるトリアリールスルホニウム塩構造を有する化合物は、例えば、J. Amer. Chem. Soc. 第112巻(16)、1990年; pp. 6004 - 6015、J. Org. Chem. 1988年; pp. 5571 - 5573、WO 02 / 081439 A1パンフレット、或いは欧州特許(E P)第1113005号明細書等に記載の方法により容易に合成することが可能である。

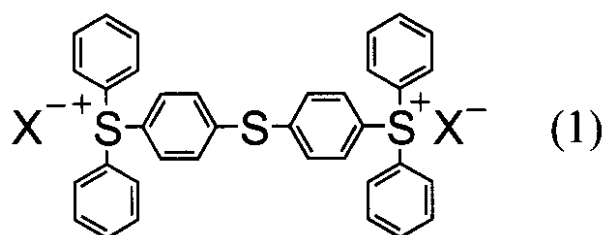
10

【0067】

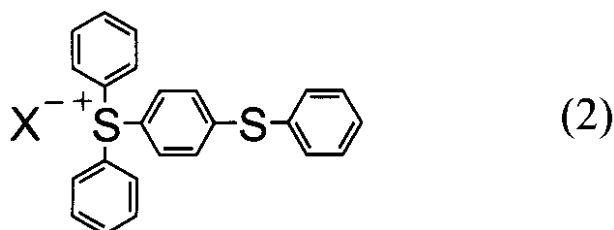
本発明で使用されるトリアリールスルホニウム塩の化合物例を下記に示す。

【0068】

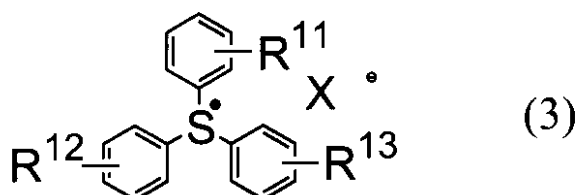
【化17】



20



30



[上記(3)式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表し、 X^{-} はカウンターアニオンを表す。]

【0069】

40

前記式(3)において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は、好ましくは水素原子、メチル基、塩素原子である。

また、式(1)~(3)において、 X^{-} は、スルホン酸アニオン、ベンゾイルギ酸アニオン、 PF_6^{-} 、 SbF_6^{-} 、 BF_4^{-} 、 ClO_4^{-} 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{-}$ 、カルボン酸アニオン、スルフィン酸アニオン、硫酸アニオン、ボレートアニオン、ハロゲンアニオン、ポリマー型スルホン酸アニオン、ポリマー型カルボン酸アニオンが挙げられる。中でも、好ましくは PF_6^{-} 、 SbF_6^{-} 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{-}$ 、 BF_4^{-} であり、特に好ましいのは PF_6^{-} である。

【0070】

[顔料分散物]

本発明のインク組成物は、顔料と、分散剤と、カチオン重合性化合物及び/又は溶媒と

50

を含む顔料分散物を含有する。以下、顔料分散物の各成分について説明する。

【0071】

(顔料)

前記顔料としては、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および無機顔料、または顔料を、分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、或いは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの等を用いることができる。また、樹脂粒子を染料で染色したもの等も用いることができる。

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

10

【0072】

本発明において使用できる有機顔料および無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈するものとしては、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128、C. I. ピグメントイエロー93、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、イソインドリンイエロー(Y-139)の如きイソインドリン顔料、C. I. ピグメントイエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)の如きニトロソ顔料、C. I. ピグメントイエロー117(銅アゾメチンイエロー等)の如き金属錯塩アゾメチン顔料等が挙げられる。

20

【0073】

赤またはマゼンタ色を呈するものとしては、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(フロキシシンBレーキ等)の如き酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントレッド81(ローダミン6G'レーキ等)の如き塩基性染料レーキ顔料、C. I. ピグメントレッド177(ジアントラキノニルレッド等)の如きアントラキノン系顔料、C. I. ピグメントレッド88(チオインジゴボルドー等)の如きチオインジゴ顔料、C. I. ピグメントレッド194(ペリノンレッド等)の如きペリノン顔料、C. I. ピグメントレッド149(ペリレンスカーレット等)の如きペリレン顔料、C. I. ピグメントバイオレット19(無置換キナクリドン)、C. I. ピグメントレッド122(キナクリドンマゼンタ等)の如きキナクリドン顔料、C. I. ピグメントレッド180(イソインドリノンレッド2BLT等)の如きイソインドリノン顔料、C. I. ピグメントレッド83(マダーレーキ等)の如きアリザリンレーキ顔料等が挙げられる。

30

40

【0074】

青またはシアン色を呈する顔料としては、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(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

50

ブルー B O 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 6 0 (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 1 8 (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。

【 0 0 7 5 】

緑色を呈する顔料としては、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 3 6 (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は、C . I . ピグメントオレンジ 6 6 (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 5 1 (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。 10

【 0 0 7 6 】

黒色を呈する顔料としては、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。

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛 ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、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。

【 0 0 7 7 】

ここで、酸化チタンは他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく化学的、物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、更に、酸やアルカリ、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。 20

【 0 0 7 8 】

(分散剤)

分散剤としては水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリアクリレート、脂肪族多価カルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。 30

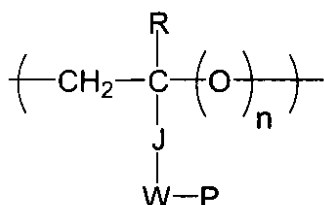
また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料 1 0 0 質量部に対し、1 ~ 5 0 質量部添加することが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明においては、分散剤として、特に、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を含む重合体を用いることが好ましい。前記繰り返し構造単位を有する高分子化合物とすることで、顔料と高分子鎖の間での立体反発効果により分散安定化が可能である。

【 0 0 8 0 】

【化 18】



一般式 (2)

10

[一般式 (2) 中、R は水素原子またはメチル基を表す。J は -CO-、-COO-、-CONR³-、-OCO-、メチレン基またはフェニレン基を表し、R³ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。n は 0 または 1 を表す。W は単結合または 2 価の連結基を表す。P は着色剤を形成する複素環残基を表す。]

【0081】

一般式 (2) 中、J は、-CO-、-COO-、-CONR³-、-OCO-、メチレン基またはフェニレン基を表すが、これらの内、J としては -COO-、-CONH-、フェニレン基が好ましい。R³ は水素原子、アルキル基 (例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、フェニルメチル基、フェニルエチル基など)、アリール基 (例えばフェニル基) を表し、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。

20

【0082】

W は、単結合又は 2 価の連結基を表す。前記 2 価の連結基としては、例えば、直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、アラルキレン基もしくはアリーレン基、また、これらの基もしくはこれらの基の組み合わせと、-NR⁴-、-NR⁴R⁵-、-COO-、-OCO-、-O-、-SO₂NH-、-NH-SO₂-、-NHCOO- もしくは -OCONH- との組み合わせ等が挙げられ、これらは置換基を有してもよい。

前記 W で表されるアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基がより好ましい。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基等が挙げられ、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基等は特に好ましい。

30

前記 W で表されるアラルキレン基としては、炭素数 7 ~ 13 のアラルキレン基が好ましく、例えば、ベンジリデン基、シンナミリデン基等が挙げられる。

前記 W で表されるアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基、クメニレン基、メシチレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられ、中でもフェニレン基は特に好ましい。

前記 R⁴, R⁵ は、それぞれ独立に水素又はアルキル基を表し、水素、メチル基、エチル基、プロピル基等が好適に挙げられる。

40

前記 W で表される連結基の中でも、単結合、アルキレン基が特に好ましく、メチレン基、エチレン基、2-ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

n は 0 または 1 を表し、0 が好ましい。

【0083】

一般式 (2) 中、P は着色剤を形成する複素環残基を表し、該着色剤としては、前述の有機顔料、油溶性染料、水溶性染料が挙げられ、好ましくは有機顔料である。該複素環残基としては前記の複素環残基と同様であり、好ましい例も同様である。

さらに、これらの複素環残基は使用する顔料に類似する複素環残基であることが特に好ましい。具体的には、キナクリドン系顔料に対してはアクリドン、アントラキノン等が本発明においては特に好適に用いられる。

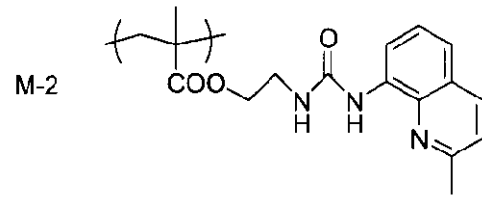
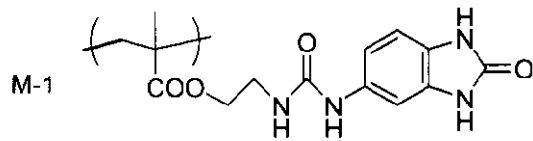
50

【 0 0 8 4 】

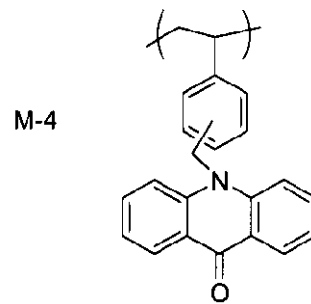
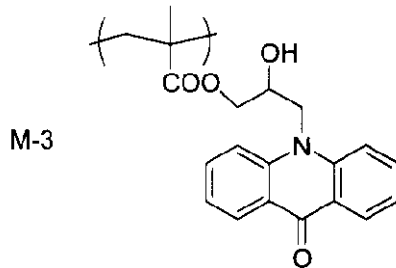
前記一般式(2)で表される単位として好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明はこれに限るものではない。

【 0 0 8 5 】

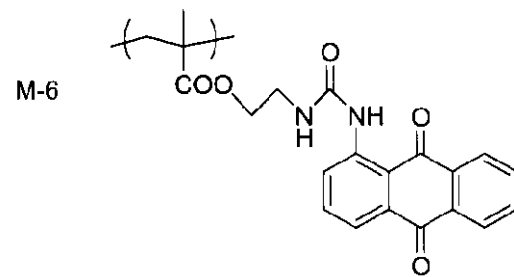
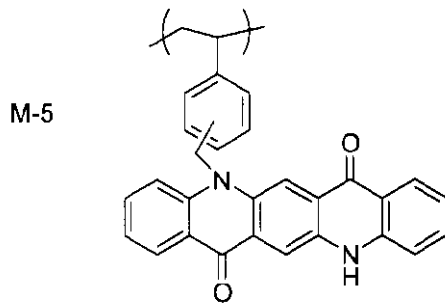
【 化 1 9 】



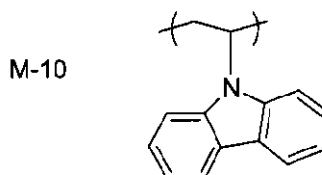
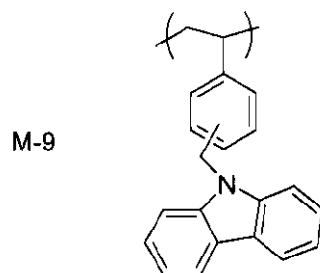
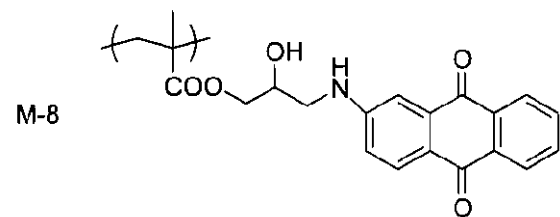
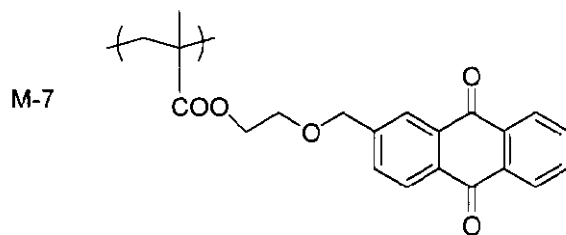
10



20



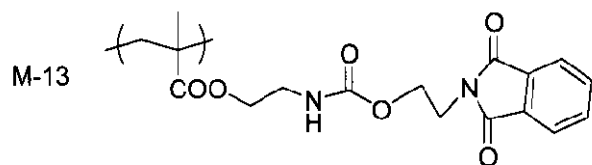
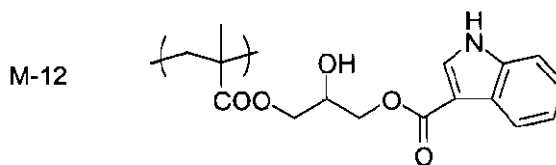
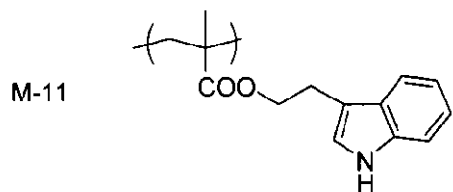
30



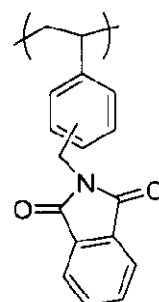
40

【 0 0 8 6 】

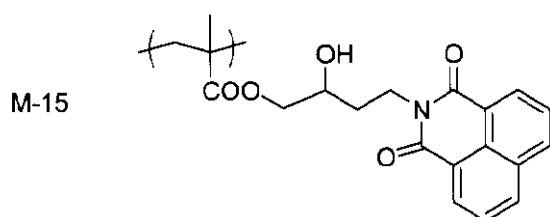
【化 2 0】



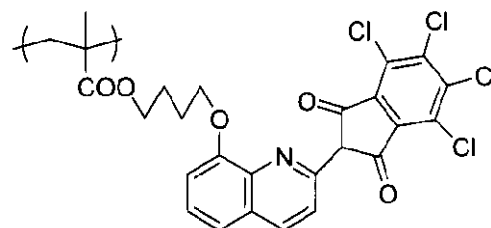
M-14



10

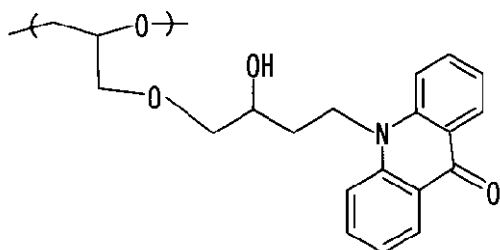


M-16



20

M-17



30

【0087】

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

【0088】

インク組成物において、顔料などの諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶媒で、低分子量成分である前記重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明のインク組成物は、放射線硬化型のインクであり、インクを被記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC (Volatile Organic Compound) の問題が生じるためである。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、最も粘度が低いカチオン重合性モノマー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。

40

【0089】

顔料粒子の体積平均粒径は、0.02~0.60 μmであることが好ましく、最大粒径

50

は3 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは1 μm 以下となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

【0090】

本発明に係る顔料分散物には、カチオン重合性化合物及び/又は溶媒を含む。以下、カチオン重合性化合物、溶媒について順に説明する。

【0091】

(カチオン重合性化合物)

前記カチオン重合性化合物としては、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。カチオン重合性モノマーとしては、例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892、同2001-40068、同2001-55507、同2001-310938、同2001-310937、同2001-220526などの各公報に記載されているビニルエーテル化合物、オキセタン化合物、オキシラン化合物などが挙げられる。

【0092】

前記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-若しくはトリ-ビニルエーテル化合物、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、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、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、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、オクタデシル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。

前記ビニルエーテル化合物としては、ジ-若しくはトリ-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、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。

【0093】

- オキセタン基含有/オキシラン基含有化合物 -

本発明に係る顔料分散液は、カチオン重合性化合物として特に、オキセタン基含有化合物及びオキシラン基含有化合物から選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、少なくとも1種のオキセタン基含有化合物と、少なくとも1種のオキシラン基含有化合物と、を含むことが更に好ましい。

これらの化合物は、後述する光重合開始剤の作用によって活性エネルギー線の照射時に重合してそれ自体硬化し、しかも硬化反応を短時間で行ない得るため、作業効率の観点から特に効果的である。

【0094】

オキセタン基含有化合物(p)とオキシラン基含有化合物(q)とを併用する場合、その硬化性を効果的に向上させ得る点で、含有比(質量比)p/qを50/50~95/5の範囲とすることが好ましく、67/33~90/10の範囲とすることが特に好ましい。

【0095】

オキシラン基含有化合物

前記オキシラン基含有化合物は、分子内に、下記オキシラン環を有する少なくとも1つのオキシラン基(オキシラニル基)を含む化合物、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、モノマー、オリゴマーおよびポリマ

10

20

30

40

50

一のいずれであってもよい。

【0096】

前記オキシラン基含有化合物の具体例としては、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。ここで、エポキシ樹脂とは、モノマー、オリゴマー、またはポリマーをいう。

【0097】

前記芳香族エポキシ樹脂としては、好適なものとしては、少なくとも1つの芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ-またはポリ-グリシジルエーテルが挙げられる。例えば、ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはポリ-グリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはポリ-グリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂などである。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、またはプロピレンオキサイド等が挙げられる。

10

【0098】

前記脂環族エポキシ樹脂としては、好適なものとしては、少なくとも1つのシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。例えば、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シルカルボキシレート等である。

20

【0099】

前記脂肪族エポキシ樹脂としては、好適なものとしては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはポリ-グリシジルエーテル等が挙げられる。例えば、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、または1,6-ヘキサンジオール、ジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジ-またはトリ-グリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等である。ここで、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、またはプロピレンオキサイド等が挙げられる。

30

【0100】

前記オキシラン基含有化合物としては、上述の化合物以外に、分子内に1つのオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾールまたはこれらのアルキレンオキサイド付加体のモノグリシジルエーテル等も挙げられる。

なお、前記オキシラン基含有化合物は、一種単独で用いる以外に、二種以上を併用することもできる。

【0101】

40

(溶媒)

顔料分散に使用する溶媒としては、不揮発性という観点から沸点200以上の溶媒を使用することが好ましい。使用できる化合物は例えば「新版 溶剤ポケットブック」有機合成化学協会編集 オーム社に掲載されている各種溶媒を使用することができる。

【0102】

使用可能な溶媒を例示すると、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジデシル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジルなどのエステル類。

トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエ

50

ーテル、ジプロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、などの多価アルコールとその誘導体が挙げられる。

【0103】

[増感剤]

本発明のインク組成物は増感剤を含有する。

本発明に係る増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ350nm～450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

【0104】

10

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

【0105】

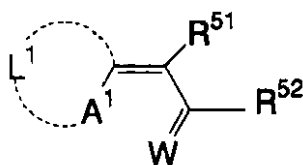
20

本発明において使用される増感剤としては、先ず、下記式(vi)～(xiv)で表される化合物が挙げられる。

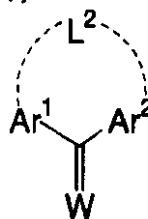
【0106】

【化 2 1】

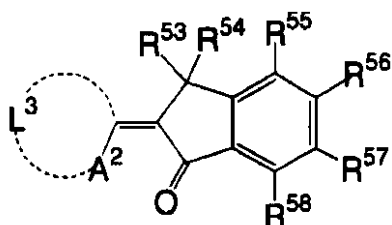
式 (vi)



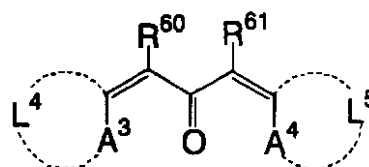
式 (vii)



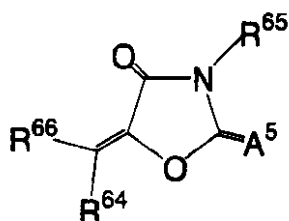
式 (viii)



式 (ix)



式 (x)



【0107】

式 (vi) 中、 A^1 は硫黄原子又は NR^{50} を表し、 R^{50} はアルキル基又はアリール基を表す。 L^1 は隣接する A^1 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表し、 R^{51} 及び R^{52} は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。 W は酸素原子又は硫黄原子を表す。

【0108】

式 (vii) 中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立にアリール基を表し、 L^2 による結合を介して連結している。 L^2 は $-O-$ 又は $-S-$ を表す。 W は式 (vi) に示したものと同義である。

【0109】

式 (viii) 中、 A^2 は硫黄原子又は NR^{59} を表し、 R^{59} はアルキル基又はアリール基を表す。 L^3 は隣接する A^2 及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} は、それぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表す。

【0110】

式 (ix) 中、 A^3 及び A^4 は、それぞれ独立に、 $-S-$ 、 $-NR^{62-}$ 、又は $-NR^{63-}$ を表し、 R^{62} 及び R^{63} は、それぞれ独立に、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表す。 L^4 及び L^5 は、それぞれ独立に、隣接する A^3 、 A^4 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。 R^{60} 及び R^{61} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。 R^{60} と R^{61} は互いに結合して脂

10

20

30

40

50

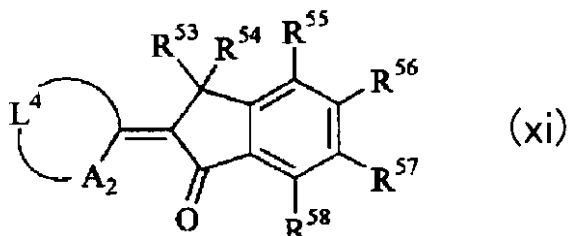
脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

【0111】

式(x)中、 R^{66} は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表す。 A^5 は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{67}-$ を表す。 R^{64} 、 R^{65} 及び R^{67} はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団を表す。 R^{67} と R^{64} 、及び R^{65} と R^{67} は、それぞれ互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

【0112】

【化22】



10

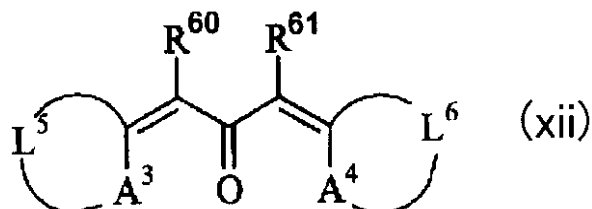
【0113】

式(xi)中、 A_2 は硫黄原子又は NR^{59} を表し、 L^4 は隣接する A_2 及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、 R^{59} はアルキル基又はアリール基を表す。

20

【0114】

【化23】



30

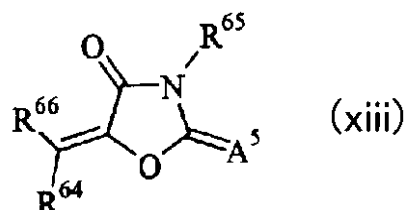
【0115】

式(xii)中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ独立に $-S-$ 、 $-NR^{62}-$ 又は $-NR^{63}-$ を表し、 R^{62} 、 R^{63} はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表し、 L^5 、 L^6 はそれぞれ独立に、隣接する A^3 、 A^4 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{60} 、 R^{61} はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団であるか又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。

【0116】

【化24】

40



【0117】

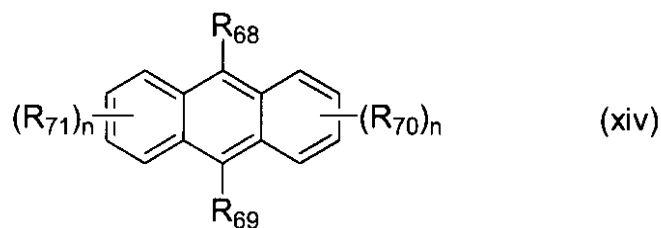
式(xiii)中、 R^{66} は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、 A^5 は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^{67}-$ を表す。 R^{64} 、 R^{65} 及び R^{67} はそれぞれ独立に水素原子又

50

は一価の非金属原子団を表し、 R^{67} と R^{64} 、及び R^{65} と R^{67} はそれぞれ互いに脂肪族性又は芳香族性の環を形成するため結合することができる。

【 0 1 1 8 】

【 化 2 5 】



10

式 (xiv) 中、 R_{68} 、及び、 R_{69} それぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表す。 R_{70} 、及び、 R_{71} は、それぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し n は0-4の整数を表す。 n が2以上のとき R_{70} 、 R_{71} はそれぞれ互いに脂肪族性又は芳香族性の環を形成するため結合することができる。

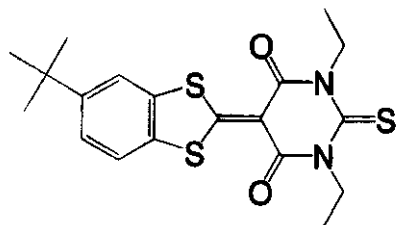
【 0 1 1 9 】

式 (vi) ~ (xiv) 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 (C - 1) ~ (C - 23) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

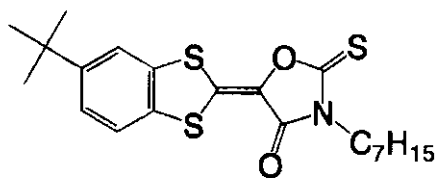
【 0 1 2 0 】

20

【化 2 6】

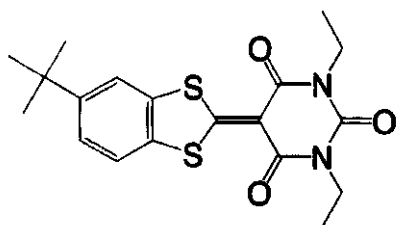


(C-1)

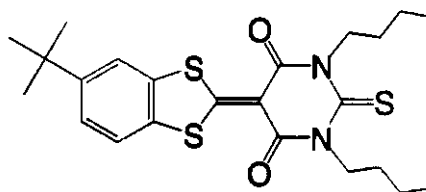


(C-2)

10

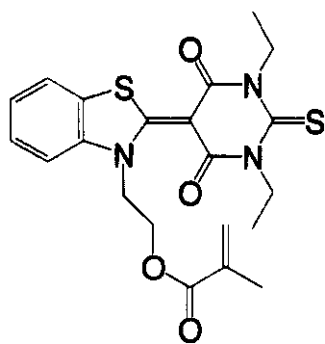


(C-3)

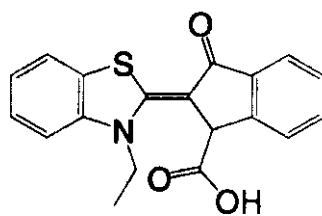


(C-4)

20



(C-5)

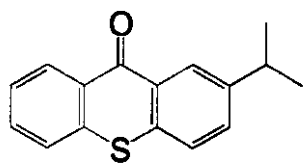


(C-6)

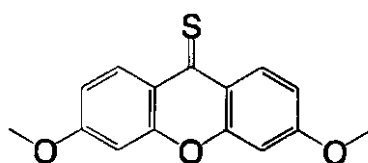
30

【 0 1 2 1 】

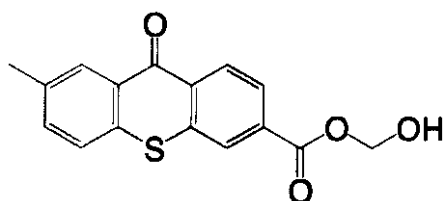
【化 2 7】



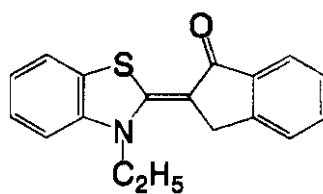
(C-7)



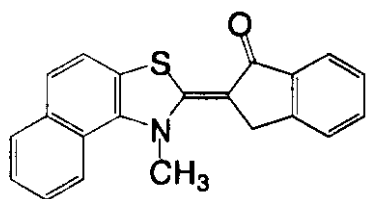
(C-8)



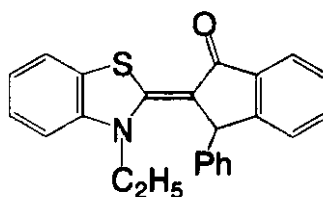
(C-9)



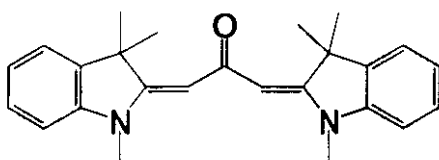
(C-10)



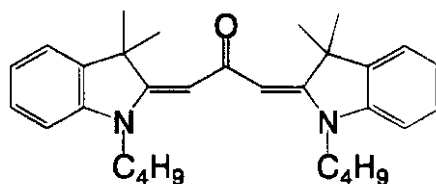
(C-11)



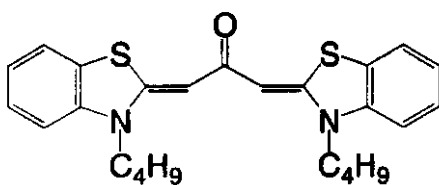
(C-12)



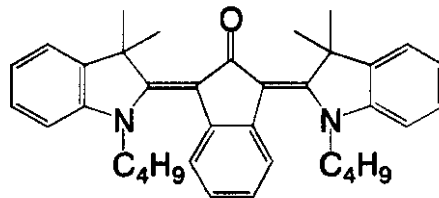
(C-13)



(C-14)



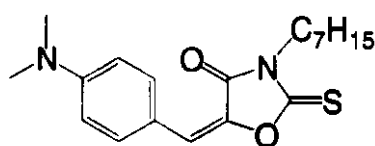
(C-15)



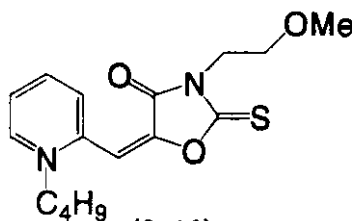
(C-16)

【 0 1 2 2 】

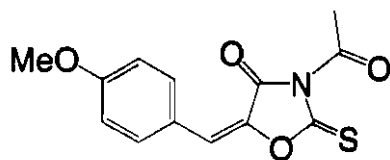
【化 28】



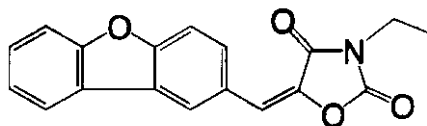
(C-17)



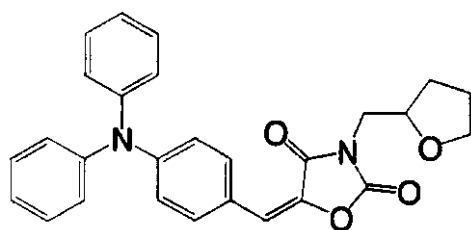
(C-18)



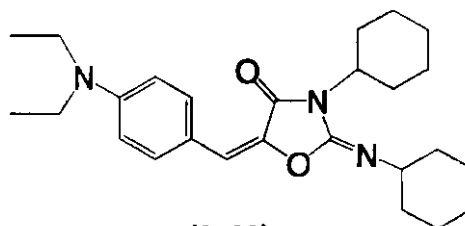
(C-19)



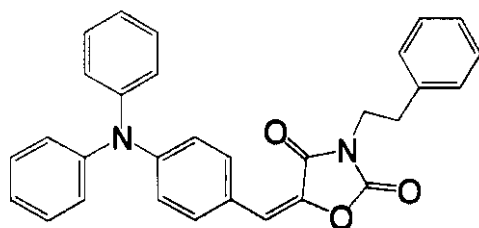
(C-20)



(C-21)



(C-22)



(C-23)

【0123】

本発明のインク組成物における(c)増感剤の含有量は、インクの着色性の観点から、インク組成物の全固形分に対し、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましく、更に好ましくは0.5～10質量%の範囲である。

(c)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。

また、(c)増感剤と前記(a)特定重合開始剤とのインク組成物中における含有比としては、重合開始剤の分解率向上と照射した光の透過性の観点から、重量比で、 $a/c = 100 \sim 0.5$ が好ましく、 $a/c = 50 \sim 1$ がより好ましく、 $a/c = 10 \sim 1.5$ が更に好ましい。

【0124】

本発明においては、増感剤として特にアントラセン化合物が好ましい。該アントラセン化合物としては、置換基を有していてもよいアントラセンが挙げられる。

【0125】

前記アントラセンが置換基を有する場合、該置換基としては、アルキル基、アルコキシ

10

20

30

40

50

基、アリールオキシ基、などが挙げられ、中でも特に、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基が好ましい。また、アントラセンの置換基の個数は、1 ~ 4 個であることが好ましく、1 ~ 2 個であることがより好ましい。特に、1 置換の場合の置換基の位置としては 9 位であることが好ましく、2 置換の場合の置換基の位置としては 9, 10 位であることが好ましい。この中でも特に、2 置換の場合の 9, 10 位である、9, 10 - 置換アントラセン化合物であることが好ましい。

【0126】

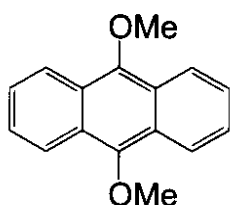
以下にアントラセン化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されることはない。

【0127】

10

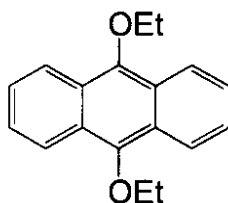
【化29】

(1)



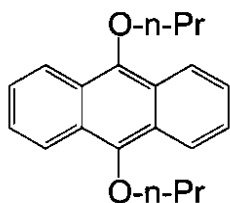
(2)

20



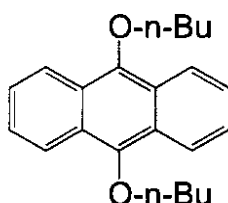
(3)

30

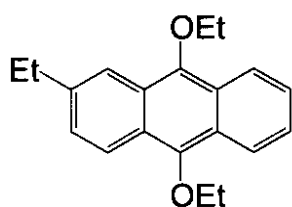


(4)

40



(5)

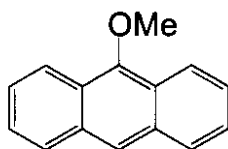


50

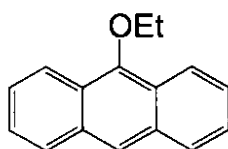
【 0 1 2 8 】

【 化 3 0 】

(6)

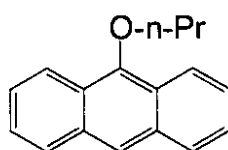


(7)



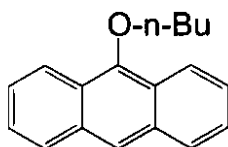
10

(8)



20

(9)



【 0 1 2 9 】

以上のアントラセン化合物の含有量は、光重合開始剤の20～100質量%であることが好ましく、30～80質量%であることがより好ましく、40～70質量%であることがさらに好ましい。

30

【 0 1 3 0 】

〔界面活性剤〕

本発明のインク組成物には、公知の界面活性剤を含有させることが好ましい。公知の界面活性剤としては、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릴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の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）およ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。

40

【 0 1 3 1 】

(添加物)

本発明のインク組成物には、各必須成分に加え、目的に応じて種々の添加剤を併用する

50

ことができる。これらの任意成分について説明する。

【0132】

- 共増感剤 -

本発明のインク組成物には更に、共増感剤として、感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を加えてもよい。

【0133】

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

10

【0134】

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

20

【0135】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、特開平6-250387号公報記載のリン化合物(ジエチルホスファイト等)、特願平6-191605号記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の総量(全質量)に対して、0.01~10質量%程度である。

30

【0136】

- 重合禁止剤 -

本発明のインク組成物は、重合禁止剤の少なくとも一種を含有することができる。

前記重合禁止剤としては、フェノール系水酸基含有化合物、およびキノン類、N-オキシド化合物類、ピペリジン-1-オキシスルフィラジカル化合物類、ピロリジン-1-オキシスルフィラジカル化合物類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、およびカチオン染料類からなる群より選択される化合物が好適に挙げられる。

【0137】

- 紫外線吸収剤 -

本発明のインク組成物には、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を添加することができる。

40

前記紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物

50

に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤などが挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の総量（全質量）に対して、0.01～10質量％程度である。

【0138】

- 酸化防止剤 -

本発明のインク組成物には、安定性向上のため、酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

10

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の総量（全質量）に対して、0.01～10質量％程度である。

【0139】

- 褪色防止剤 -

本発明のインク組成物には、各種の有機系および金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類、などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式および化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

20

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の総量（全質量）に対して、0.01～10質量％程度である。

30

【0140】

- 導電性塩類 -

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

【0141】

- 溶剤 -

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

40

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

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

50

【0142】

- 高分子化合物 -

本発明のインク組成物には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することができる。高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラル樹脂、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、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。これらのうち、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。更に、高分子結合材の共重合組成として、「カルボキシル基含有モノマー」、「メタクリル酸アルキルエステル」、

10

【0143】

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

前記タッキファイヤーとしては、具体的には、特開2001-49200号公報の5～6pに記載されている高分子量の粘着性ポリマー（例えば、（メタ）アクリル酸と炭素数1～20のアルキル基を有するアルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数3

20

【0144】

〔インク組成物の好ましい物性〕

本発明のインク組成物は、インクジェット記録に適用する場合、吐出性を考慮し、吐出時の温度におけるインク粘度が、5～30mPa・sであることが好ましく、7～20mPa・sが更に好ましい。このため、前記範囲になるように適宜組成比を調整し決定することが好ましい。

また、室温（25～30℃）でのインク組成物の粘度は、7～120mPa・sが好ましく、10～80mPa・sが更に好ましい。室温での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を防ぎ、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となり、更にインク液滴着弾時のドット渗みを抑えることができ、その結果として画質を改善することができる。

30

【0145】

本発明のインク組成物の表面張力は、20～40mN/mであることが好ましく、20～30mN/mであることが更に好ましい。また、本発明のインク組成物を、ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な被記録媒体へ記録する場合、しみおよび浸透の観点から、前記表面張力は20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では30mN/m以下であることが好ましい。

40

【0146】

本発明のインク組成物は、インクジェット記録用のインクとして好適に用いることができる。インクジェット記録方式には特に制限はなく、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出する電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出する音響型インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、発生した圧力を利用するサーマル型インクジェット方式、等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

50

前記のうち、ピエゾ素子を用いたドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）のインクジェット記録用インクとして好適である。

【0147】

<画像形成方法およびその記録物>

本発明のインク組成物は、該インク組成物を吐出するインクジェット記録によって被記録材に画像を記録する画像記録工程を含む画像形成方法や、本発明のインク組成物を用いて被記録材に画像を記録する画像記録工程と、前記画像記録工程において前記被記録材に記録された画像に活性エネルギー線（活性線）を照射して硬化させる画像硬化工程とを含む画像形成方法に用いることができる。

即ち、本発明の画像記録方法は、インクジェット記録によって画像を形成する画像記録工程のみを含む方法であってもよいし、これに画像硬化工程を組み合わせた方法であってもよい。更には、画像記録工程においてインクジェット記録以外の方法で画像を記録し、これに画像硬化工程を組み合わせた方法であってもよい。

【0148】

本発明における画像硬化工程においては、画像硬化工程において活性エネルギー線を利用し、画像記録工程で被記録材に画像記録した後、記録された画像に活性エネルギー線を照射することによって、画像化に寄与する重合性化合物の重合硬化が進行し、良好に硬化され堅牢性の高い画像を形成することができる。

前記画像硬化工程においては、インク組成物の有する感応波長に対応する波長領域の活性エネルギー線を発する光源を用いて重合硬化を促進する露光処理を行なうことができる。光源、露光時間および光量は、本発明に係る重合性化合物の重合硬化の程度に応じて適宜選択すればよい。

画像硬化工程において硬化した画像の厚みは、2～30 μmであることが好ましい。ここで、「画像の厚み」とは、インク組成物により形成された画像を硬化した硬化物の厚みのことである。該画像の厚みが2～30 μmであることで、低濃度から高濃度の画像を表現することができる。

【0149】

前記画像硬化工程においては、インク組成物の有する感応波長に対応する波長領域の活性エネルギー線を発する光源を用いて重合硬化を促進する露光処理を行なうことができる。具体的には、250～450 nm、好ましくは365±20 nmの波長領域に属する活性線を発する光源、例えば、LD、LED（発光ダイオード）、蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ケミカルランプなどを用いて好適に行なうことができる。好ましい光源には、LED、高圧水銀灯、メタルハライドランプが挙げられる。

【0150】

ラジカル重合により硬化させる場合、酸素により重合が阻害されるため、酸素濃度の低い状態、すなわち窒素等のガス雰囲気下で露光させることにより低エネルギーで硬化させることができる。

このインクにより得られた記録物は、画像部が紫外線などの放射線照射により硬化しており、画像部の強度に優れるため、例えば、平版印刷版のインク受容層（画像部）としても用いることができる。

【0151】

前記記録工程においては、インクジェットプリンタによるインクジェット記録方法を適用するのが好ましい。具体的には、前記画像記録工程は、前記インク組成物を吐出するインクジェット記録によって前記画像を記録することが好ましい。

【0152】

〔インクジェット記録方法およびインクジェット記録装置〕

次に、本発明の画像記録方法に好適に採用され得るインクジェット記録方法およびインクジェット記録装置について、以下説明する。

【0153】

10

20

30

40

50

・システム

インクを吐出するインクジェット記録システムとしては、特開 2 0 0 2 - 1 1 8 6 0 号公報に示すような形態が一例としてあげられるが、これに限定されるものではなく、他の形態であってもよい。

【 0 1 5 4 】

・インク保持手段

インクを保持する手段としては、公知のインクカートリッジに充填することが好ましく、特開平 5 - 1 6 3 7 7 号公報に開示されるように変形可能な容器に収納し、タンクとなすことも可能である。また特開平 5 - 1 6 3 8 2 に開示されるように、サブタンクを有するとインクをヘッドへの供給が更に安定する。また特開平 8 - 1 7 4 8 6 0 号公報に開示されるように、インク供給室の圧力が低下した場合に、弁の移動によりインクを供給する形態のカートリッジを用いることも可能である。これらのインク保持手段でヘッド内のメニスカスを適切にたもつための負圧付与方法としては、インク保持手段の高さすなわち水頭圧による方法、またインク流路中にもうけたフィルタの毛細管力による方法、また、ポンプ等により圧力を制御する方法、また、特開昭 5 0 - 7 4 3 4 1 号公報に開示されるようにインクをインク吸収体に保持し、この毛細管力により負圧を付与方法等が適切である。

10

【 0 1 5 5 】

・インク供給路

インクをこれらインク保持手段からヘッドに供給する方法として、ヘッドユニットに直接保持手段を連結する方法でもよいし、チューブ等の流路により連結する方法でもよい。これらインク保持手段および流路は、インクに対して良好な濡れ性を持つような素材であること、もしくは表面処理が施されていることが好ましい。

20

【 0 1 5 6 】

・ヘッド

インクを打滴する方法としては、特開平 5 - 1 0 4 7 2 5 号公報に開示されるように、連続的にインク滴を吐出させ、画像に応じて滴を偏向して被記録材に着弾させるか、させないかを選択制御する方法であってもよいし、所謂オンデマンド方式と呼ばれる、画像として必要な部分にのみインク滴を吐出させる方式であってもよい。オンデマンド方式は、特開平 5 - 1 6 3 4 9 に開示されるように、圧電素子等を用いて構造体の変形によりインク圧を発生させ、吐出させる方式であってもよいし、特開平 1 - 2 3 4 2 5 5 に開示されるように、熱エネルギーによる気化にともなう膨張により発生する圧力で吐出する方式であってもよい。また特開 2 0 0 1 - 2 7 7 4 6 6 号公報に開示されるように、電界により被記録材への吐出を制御する方式であってもよい。

30

【 0 1 5 7 】

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用いて被記録材に画像記録を行なうが、その際に使用するインク吐出ノズル等につい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。ノズルはたとえば特開平 5 - 3 1 9 0 8 号公報に記載されるような形態が適用可能である。なお、このとき複数色のインクを吐出させるため、ノズルは特開 2 0 0 2 - 3 1 6 4 2 0 号公報に記載されるように、複数列に構成されることにより、高速にカラー画像を形成することが可能となり、さらに複数のノズル列を有するヘッドユニットを複数配置することにより更に高速化が可能である。

40

【 0 1 5 8 】

さらにノズルを特開昭 6 3 - 1 6 0 8 4 9 号公報に記載されるように画像の幅と同等以上の幅分配置し、所謂ラインヘッドとなし、これらのノズルからの打滴と同時に被記録材を移動させることにより、高速に画像を形成することが可能となる。

またノズルの表面は、特開平 5 - 1 1 6 3 2 7 号公報に開示されるような表面処理を施すことにより、ノズル表面へのインク滴の飛沫の付着、およびインク滴の付着を防ぐことが可能となる。

【 0 1 5 9 】

50

このような処理を施しても、なお汚れが付着する場合があります、このため、特開平 6 - 7 1 9 0 4 号公報に開示されるように、ブレードにより清掃を行うことが好ましい。

また、ノズルから各色のインクが均等に吐出されるとは限らず、特定のインクは長時間吐出されない場合もありうる。このようなときに、メニスカスを安定に保つために、特開平 1 1 - 1 5 7 1 0 2 号公報に開示されるように、画像領域外で適宜インクを吐出させ、ヘッドに新しいインクを補給することにより、インク物性を適性値に維持することが好ましい。

【 0 1 6 0 】

また、このような処置を施してもなお気泡がヘッド内に侵入もしくはヘッド内で発生することがある。このような場合は、特開平 1 1 - 3 3 4 0 9 2 号公報に記載されるように、ヘッド外より強制的にインクを吸引することにより、物性の変化したインクを廃棄するとともに、気泡もヘッド外に排出することができる。更に長時間打滴しない場合は特開平 1 1 - 1 3 8 8 3 0 号公報に開示されるように、キャップでノズル表面を覆うことによりノズル表面を保護することができる。これらの措置を講じてもなお吐出しない場合がありうる。

10

ノズルの一部が吐出しない状態で画像をプリントすると、画像にムラが発生する等の問題が発生する。このようなことを避けるため、特開平 2 0 0 0 - 3 4 3 6 8 6 号公報に開示されるように、吐出しないことを検出して処置をとることが有効である。

【 0 1 6 1 】

ヘッドユニットを特開平 6 - 1 1 5 0 9 9 号公報に記載されるように機械的に移動させ、これと同期させて被記録材を直交方向に間欠的に移動させることにより重畳打滴を行うと、被記録材の間欠的な移動の精度不良にともなうムラを見えにくくする効果があり、高画質を実現することが可能となる。このとき、ヘッドの移動速度、被記録材の移動量、ノズル数の関係を適宜設定することにより、画質と記録速度の関係を好ましい関係に設定することが可能となる。

20

【 0 1 6 2 】

また、逆にヘッドを固定し、被記録材を機械的に所定方向に往復移動するとともに、それと直交方向に間欠移動させることにより、同様の効果を得ることが可能である。

【 0 1 6 3 】

・ 温度制御

30

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く、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。

【 0 1 6 4 】

インクジェット記録方法においては、上記インク組成物を 4 0 ~ 8 0 に加熱して、インク組成物の粘度を 3 0 m P a ・ s 以下、好ましくは 2 0 m P a ・ s 以下に下げた後、射出することが好ましく、この方法を用いることにより高い射出安定性を実現することができる。一般に、放射線硬化型インク組成物では、概して水性インクより粘度が高いため、印字時の温度変動による粘度変動幅が大きい。このインク組成物の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴射出速度に対して大きな影響を与え、これにより画質劣化を引き起こすため、印字時のインク組成物温度はできるだけ一定に保つことが必要である。このためにはインク温度検出手段と、インク加熱手段、および検出されたインク温度に応じて加熱を制御する制御手段を有することが好ましい。

40

【 0 1 6 5 】

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、インク組成物流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断もしくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンタ立上げ時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

50

あるいは、インク温度に応じてインクを吐出させる手段への印加工エネルギーを制御する手段を有することも好適である。

【0166】

インク組成物温度の制御幅は設定温度 ± 5 とすることが好ましく、より好ましくは設定温度 ± 2 、更に好ましくは設定温度 ± 1 である。

【0167】

・露光

光源としては、前記したように、一般的に用いられる水銀灯、メタルハライドランプ等を用いてもよいし、発光ダイオード、半導体レーザ、蛍光灯等を用いることができる。また熱陰極管、冷陰極管、電子線、X線等、インクの重合反応が進行する光源、電磁波等を用いることが出来る。

10

【0168】

メタルハライドランプを用いる場合、ランプは $10 \sim 1000 \text{ W/cm}$ のものを使用し、被記録材面で $1 \text{ mW/cm}^2 \sim 100 \text{ W/cm}^2$ の照度であることが好ましい。

また、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等では放電にともない、オゾンが発生するため、排気手段を有することが好ましい。排気手段は、インク吐出時に発生するインクミストの回収を兼ねるべく配置してあることが好適である。

【0169】

次に活性エネルギー線の好ましい照射条件について述べる。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、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間をおいて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。WO99/54415号では、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いる。本発明においては、これらの照射方法を用いることが可能である。

20

【0170】

硬化させるための活性エネルギー線がインク吐出ノズルに照射されると、ノズル面表面に付着したインクミスト等が固化し、インク吐出の妨げとなる可能性があるため、ノズルへの照射を最小限にとどめるため、遮光等の措置を施すことが好ましい。具体的には、ノズルプレートへの照射を防止する隔壁を設ける、あるいは迷光を低減するべく被記録材への入射角を限定するための手段を設ける等が好適である。

30

【0171】

また本発明では、着弾から照射までの時間を $0.01 \sim 0.5$ 秒とすることが望ましく、好ましくは $0.01 \sim 0.3$ 秒、更に好ましくは $0.01 \sim 0.15$ 秒後に放射線を照射することにある。このように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、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な被記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為、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。上記説明したインクジェット記録方法と本発明のインク組成物とを併せて用いることにより、大きな相乗効果をもたらすことになる。このような記録方法を取ることで、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことが出来、画質が向上する。

40

【0172】

・システムパラメータ

画像を形成するうえで、被記録材上でのインク着弾径は $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の間にあることが好適であり、このためには吐出時のインク滴の直径は $5 \sim 250 \mu\text{m}$ であることが好ましく、このときのノズル径は $15 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

画像を形成するためには1インチあたりの画素数が $50 \sim 2400 \text{ dpi}$ であることが好ましく、そのためには、ヘッドのノズル密度は $10 \sim 2400 \text{ dpi}$ であることが好ましい。ここで、ヘッドのノズル密度は低くとも、被記録材の搬送方向に対して傾ける、あ

50

るいは複数のヘッドユニットを相対的にずらして配置することにより、ノズル間隔の大きいヘッドで高密度の着弾を実現することが可能である。また上記のようにヘッドもしくは被記録材の往復移動により、低ノズルピッチでヘッドが移動するごとに被記録材を所定量搬送させ、インク滴を異なる位置に着弾させることにより、高密度の画像記録を実現することができる。

【0173】

被記録材へのインク打滴量としては、良好な階調を表現するためには0.05～25 g/m²の間で任意量に制御できることが好適であり、これを実現するためにヘッドからの吐出インク滴の大きさ、およびまたは数量を制御することが好ましい。

【0174】

ヘッドと被記録材の間隔に関しては、広すぎるとヘッドもしくは被記録材の移動に伴う空気の流でインク滴の飛翔が乱れ、着弾位置精度が低下する。逆に間隔が狭いと、被記録材の凹凸、搬送機構に起因する振動等によりヘッドと被記録材が接触する危険性があり、0.5～2 mm程度に維持されることが好ましい。

【0175】

・インクセット

インクは単色であってもよいし、シアン、マゼンタ、イエローのカラーであってもよいし、さらにブラックを加えた4色、あるいはさらに特色と呼ばれるこれら以外の特定色のインクを用いてもよい。色材は、染料であってもよいし、顔料であってもよい。これらのインクの打滴順は、明度の低い順に着弾するように打滴させてもよいし、明度の高い順に着弾させてもよいし、画像記録品質上好適な順に打滴させることが好ましい。

【0176】

明度の高い色から順に重ねていくと、下部のインクまで活性エネルギー線が到達しやすく、硬化感度の阻害、残留モノマーの増加および臭気の発生、密着性の劣化が生じにくい。また、照射は、全色を射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。

記録すべき画像信号は、たとえば特開平6-210905号公報に記載されるように、良好な色再現を得るべく信号処理を施すことが好ましい。

【0177】

[被記録材]

本発明のインク組成物を用いて記録される被記録媒体としてはインク浸透性の被記録媒体、および、インク非浸透性の被記録媒体をともに使用することができる。インク浸透性の被記録媒体は、普通紙、インクジェット専用紙、コート紙、電子写真共用紙、布、不織布、多孔質膜、高分子吸収体等が挙げられる。これらについては特開2001-189154号公報などに「被記録材」として記載されている。

【0178】

前記インク非浸透性の被記録媒体としては、アート紙、合成樹脂、ゴム、樹脂コート紙、ガラス、金属、陶器、木材等が挙げられる。加えて各機能を付加する為に、これら材質を複数組み合わせ複合化した基材を使用することもできる。

【0179】

前記合成樹脂としてはいかなる合成樹脂も用いることができるが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、および、ポリブタジエンテレフタレート等のポリエステル；ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリウレタン、および、ポリプロピレン等のポリオレフィン；並びに、アクリル樹脂、ポリカーボネート、および、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等や、ジアセテート、トリアセテート、ポリイミド、セロハン、および、セルロイド等が挙げられる。

【0180】

前記合成樹脂を用いた基材の形状（厚み）は、フィルム状でもよいし、カード状またはブロック状でもよく、特に限定されることなく所望の目的に応じて適宜選定することができる。また、これら合成樹脂は透明であってもよいし、不透明であってもよい。前記合成

10

20

30

40

50

樹脂の使用形態としては、いわゆる軟包装に用いられるフィルム状で用いることが好ましい態様の一つであり、各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができる。各種プラスチック製のフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、および、TACフィルムを挙げることができる。

【0181】

前記樹脂コート紙としては、例えば、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルム、および、紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体が挙げられ、前記紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体が特に好ましい。

10

【0182】

以上のように、本発明のインク組成物を用いた画像記録によると、高感度で硬化性に優れた画像を得ることができ、得られた記録物、すなわち本発明の記録物は、硬化性に優れるとともに、十分な耐擦過性を有するのである。

【実施例】

【0183】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例ではインク組成物の一例としてインクジェット記録用のインクを作製した例を示す。

【0184】

20

< 顔料分散物の作製 >

まず、表1に示す顔料と分散剤をボールミルに入れて、直径0.5mmのジルコンビーズを使用して、20時間分散して顔料分散物を得た。顔料分散物の平均粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)で測定した。測定結果を表1に示す。

【0185】

【表 1】

顔料	シアン 顔料分散物(1)	シアン 顔料分散物(2)	マゼンタ 顔料分散物	イエロー 顔料分散物	ブラック 顔料分散物
Irgalite Blue GLVO (PB-15:4) :チバスペシヤリティーケミカルズ製	30	30	-	-	-
Cinquasia RT-355D (PV-19/PR-202) :チバスペシヤリティーケミカルズ製	-	-	30	-	-
Novoperm Yellow P-HG (PY-180) :クラリアント製	-	-	-	30	-
Printex 35(カーボンブラック):デグサ製	-	-	-	-	30
OXT-221(カチオン重合性化合物) :東亜合成製	30	-	64	61	40
フタル酸ジエチル(溶媒)	-	30	-	-	-
分散剤					
Byk168:ビツクケミー社製	40	40	-	-	-
グラフト重合体1	-	-	6	-	-
グラフト重合体2	-	-	-	9	-
Solsperse 32000:ルーブリゾール社製	-	-	-	-	30
平均粒径(nm)	92	88	155	160	76

10

20

30

40

【0186】

表1中、グラフト重合体1は、下記合成例1で得られたグラフト重合体1であり、グラフト重合体2は、下記合成例2で得られたグラフト重合体2である。

【0187】

50

(合成例 1)

(モノマー 1 の合成)

9 (10H) アクリドン 9.76 部、t - ブトキシカリウムをジメチルスルホキシド 30 部に溶解させ、45 に加熱する。これにクロロメチルスチレン 15.26 部を滴下し、50 でさらに 5 時間加熱攪拌を行う。この反応液を蒸留水 200 部に攪拌しながら注ぎ、得られた析出物を濾別、洗浄することで、モノマー 1 を 11.9 部得た。

(グラフト重合体 1 の合成)

メチルエチルケトン 15 質量部を窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機 (新東科学 (株) : スリーワンモータ) にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 78 まで昇温する。別に調製した、下記のモノマー溶液と開始剤溶液をそれぞれ 2 時間かけて同時に滴下した。滴下後、さらに V - 65 を 0.08 質量部添加し、78 にて 3 時間加熱攪拌を行った。得られた反応液をヘキサン 1000 部に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることでグラフト重合体 1 を得た。

10

【0188】

(モノマー溶液)

- ・モノマー 1 3.0 質量部
- ・末端にメタクリロイル基を有するポリメチルメタクリレート
(数平均分子量 6000、東亜合成化学 (株) 製 AA - 6) 21.0 質量部
- ・3 - (N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド) 6.0 質量部
- ・メチルエチルケトン 45 質量部

20

【0189】

(開始剤溶液)

- ・2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル)
(和光純薬 (株) 製 V - 65) 0.04 質量部
- ・メチルエチルケトン 9.6 質量部

【0190】

(合成例 2)

合成例 1 において末端にメタクリロイル基を有するポリメチルメタクリレートをもトキシポリエチレングリコールメタクリレート (新中村化学 (株) 製 NK エステル M - 230G) に変更したこと以外は、合成例 1 と同様にしてグラフト重合体 2 を得た。

30

【0191】

[実施例 I - 1]

以下の成分を攪拌混合し、5.0 μm のメンブランフィルターでろ過してシアンインクを得た。

<インク組成物成分>

- モノマー : 3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル) オキセタン
(アロンオキセタン OXT - 212 東亜合成製) ... 40 g
- モノマー : 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シルカルボキシレート (サイラキュア UVR - 6105 : ダウ・ケミカル製) ... 30 g
- モノマー : ビス [1 - エチル (3 - オキセタニル)] メチルエーテル
(アロンオキセタン OXT - 221 東亜合成製) ... 27 g
- 顔料分散物 (表 1 のシアン顔料分散物 (1)) ... 7 g
- 光重合開始剤 : トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
(UVI - 6992 ダウケミカル製) ... 9.0 g
- 増感剤 : 9, 10 - ジブトキシアントラセン ... 3.0 g
- 界面活性剤 : BYK 307 (ビッケミー製) ... 0.1 g

40

【0192】

[実施例 I - 2]

以下の成分を攪拌混合し、5.0 μm のメンブランフィルターでろ過してシアンインクを得た。

50

<インク組成物成分>

モノマー：3 - エチル - 3 - フェノキシオキセタン (アロンオキセタンOXT - 211 東亜合成製)	... 70 g	
モノマー：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シルカルボキシレート (サイラキュア UVR - 6105 : ダウ・ケミカル製)	... 10 g	
モノマー：ビス〔1 - エチル(3 - オキセタニル)〕メチルエーテル (アロンオキセタンOXT - 221 東亜合成製)	... 17 g	
顔料分散物(表1のシアン顔料分散物(1))	... 7 g	
光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液 (UVI - 6992 ダウケミカル製)	... 9 . 0 g	10
増感剤：9, 10 - ジブトキシアントラセン	... 3 . 0 g	
界面活性剤：BYK 307 (ビッケミー製)	... 0 . 1 g	

【0193】

[実施例I - 3]

顔料分散物(1) 7 gを、前記表1に記載の顔料分散物(2) 7 gに変更したこと以外は実施例I - 1と同様にしてシアンインクを得た。

【0194】

[実施例I - 4]

顔料分散物(1) 7 gを、前記表1に記載の顔料分散物(2) 7 gに変更したこと以外は実施例I - 2と同様にしてシアンインクを得た。

【0195】

[比較例I - 1]

以下の成分を攪拌混合し、5 . 0 μmのメンブランフィルターでろ過してシアンインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル) オキセタン (アロンオキセタンOXT - 212 東亜合成製)	... 20 g	
モノマー：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シルカルボキシレート (サイラキュア UVR - 6105 : ダウ・ケミカル製)	... 40 g	
モノマー：ビス〔1 - エチル(3 - オキセタニル)〕メチルエーテル (アロンオキセタンOXT - 221 東亜合成製)	... 37 g	30
顔料分散物(表1のシアン顔料分散物(1))	... 7 g	
光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液 (UVI - 6992 ダウケミカル製)	... 9 . 0 g	
増感剤：9, 10 - ジブトキシアントラセン	... 3 . 0 g	
界面活性剤：BYK 307 (ビッケミー製)	... 0 . 1 g	

【0196】

[比較例I - 2]

以下の成分を攪拌混合し、5 . 0 μmのメンブランフィルターでろ過してシアンインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：3 - エチル - 3 - フェノキシオキセタン (アロンオキセタンOXT - 211 東亜合成製)	... 80 g	
モノマー：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シルカルボキシレート (サイラキュア UVR - 6105 : ダウ・ケミカル製)	... 10 g	
モノマー：ビス〔1 - エチル(3 - オキセタニル)〕メチルエーテル (アロンオキセタンOXT - 221 東亜合成製)	... 7 g	
顔料分散物(表1のシアン顔料分散物(1))	... 7 g	
光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液 (UVI - 6992 ダウケミカル製)	... 9 . 0 g	50

増感剤： 9 , 10 - ジブトキシアントラセン ... 3 . 0 g
 界面活性剤： B Y K 3 0 7 (ビックケミー製) ... 0 . 1 g

【 0 1 9 7 】

[比較例 I - 3]

光重合開始剤として、トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液 (U V I - 6 9 9 2 ダウケミカル製) 9 . 0 g の代わりに、ヨードニウム塩 (I r g a c u r e 2 5 0 : チバスペシャリティーケミカルズ製) 6 . 0 g を使用した以外は実施例 I - 1 と同様にしてシアンインクを得た。

【 0 1 9 8 】

[実施例 I I - 1]

10

以下の成分を攪拌混合し、 5 . 0 μ m のメンブランフィルターでろ過してマゼンタインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー： 3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル) オキセタン
 (アロンオキセタン O X T - 2 1 2 東亜合成製) ... 3 5 g

モノマー： 1 , 2 , 8 , 9 ジエポキシリモネン
 (セロキサイド 3 0 0 0 : ダイセル ユーシービー製) ... 3 0 g

モノマー：ビス〔 1 - エチル (3 - オキセタニル) 〕メチルエーテル
 (アロンオキセタン O X T - 2 2 1 東亜合成製) ... 2 9 g

20

顔料分散物 (表 1 のシアン顔料分散物) ... 1 2 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
 (C P I - 1 0 0 P サンアプロ製) ... 9 . 0 g

増感剤： 9 , 10 - ジブトキシアントラセン ... 3 . 0 g

界面活性剤： B Y K 3 0 7 (ビックケミー製) ... 0 . 1 g

【 0 1 9 9 】

[実施例 I I - 2]

以下の成分を攪拌混合し、 5 . 0 μ m のメンブランフィルターでろ過してマゼンタインクを得た。

<インク組成物成分>

30

モノマー： 3 - エチル - 3 - フェノキシオキセタン
 (アロンオキセタン O X T - 2 1 1 東亜合成製) ... 6 0 g

モノマー： 1 , 2 , 8 , 9 ジエポキシリモネン
 (セロキサイド 3 0 0 0 : ダイセル ユーシービー製) ... 2 0 g

モノマー：ビス〔 1 - エチル (3 - オキセタニル) 〕メチルエーテル
 (アロンオキセタン O X T - 2 2 1 東亜合成製) ... 1 4 g

顔料分散物 (表 1 のマゼンタ顔料分散物) ... 1 2 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
 (C P I - 1 0 0 P サンアプロ製) ... 9 . 0 g

増感剤： 9 , 10 - ジブトキシアントラセン ... 3 . 0 g

40

界面活性剤： B Y K 3 0 7 (ビックケミー製) ... 0 . 1 g

【 0 2 0 0 】

[比較例 I I - 1]

以下の成分を攪拌混合し、 5 . 0 μ m のメンブランフィルターでろ過してマゼンタインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー： 1 , 2 , 8 , 9 ジエポキシリモネン (セロキサイド 3 0 0 0 : ダイセル ユーシービー製) ... 6 0 g

モノマー：ビス〔 1 - エチル (3 - オキセタニル) 〕メチルエーテル
 (アロンオキセタン O X T - 2 2 1 東亜合成製) ... 3 4 g

50

顔料分散物（表１のマゼンタ顔料分散物） ... 1 2 g
 光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
 （ＣＰＩ－１００Ｐ サンアプロ製） ... 9 . 0 g
 増感剤：９，１０－ジプトキシアントラセン ... 3 . 0 g
 界面活性剤：ＢＹＫ３０７（ビッケミー製） ... 0 . 1 g

【０２０１】

[比較例 Ｉ Ｉ － ２]

以下の成分を攪拌混合し、５．０ μ mのメンブランフィルターでろ過してマゼンタインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：３－エチル－３－フェノキシオキシタン
 （アロンオキシタンＯＸＴ－２１１ 東亜合成製） ... 8 0 g
 モノマー：１，２，８，９ジエポキシリモネン
 （セロキサイド３０００：ダイセル ユーシービー製） ... 1 0 g
 モノマー：ビス〔１－エチル（３－オキシタニル）〕メチルエーテル
 （アロンオキシタンＯＸＴ－２２１ 東亜合成製） ... 6 g
 顔料分散物（表１のマゼンタ顔料分散物） ... 1 2 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
 （ＣＰＩ－１００Ｐ サンアプロ製） ... 9 . 0 g
 増感剤：９，１０－ジプトキシアントラセン ... 3 . 0 g
 界面活性剤：ＢＹＫ３０７（ビッケミー製） ... 0 . 1 g

【０２０２】

[比較例 Ｉ Ｉ － ３]

光重合開始剤として、トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
 （ＣＰＩ－１００Ｐ サンアプロ製）９．０ gの代わりに、ヨードニウム塩（ＣＩ－５１
 ０２：日本曹達製）９．０ gを使用したこと以外は実施例 Ｉ Ｉ － １と同様にしてマゼン
 タインクを得た。

【０２０３】

[実施例 Ｉ Ｉ Ｉ － １]

以下の成分を攪拌混合し、５．０ μ mのメンブランフィルターでろ過してイエローイン
 クを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：３－エチル－３－（２－エチルヘキシロキシメチル）オキシタン
 （アロンオキシタンＯＸＴ－２１２ 東亜合成製） ... 4 2 g
 モノマー：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シルカ
 ルボキシレート（サイラキュア ＵＶＲ－６１０５：ダウ・ケミカル製） ... 3 0 g
 モノマー：ビス〔１－エチル（３－オキシタニル）〕メチルエーテル
 （アロンオキシタンＯＸＴ－２２１ 東亜合成製） ... 2 2 g
 顔料分散物（表１のイエロー顔料分散物） ... 1 2 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
 （ＵＶＩ－６９９２ ダウケミカル製） ... 9 . 0 g
 増感剤：９，１０－ジプロポキシアントラセン ... 3 . 0 g
 界面活性剤：ＢＹＫ３０７（ビッケミー製） ... 0 . 1 g

【０２０４】

[実施例 Ｉ Ｉ Ｉ － ２]

以下の成分を攪拌混合し、５．０ μ mのメンブランフィルターでろ過してイエローイン
 クを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：３－エチル－３－フェノキシオキシタン
 （アロンオキシタンＯＸＴ－２１１ 東亜合成製） ... 7 8 g

10

20

30

40

50

モノマー：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シルカルボキシレート（サイラキュア UVR－6105：ダウ・ケミカル製） ... 10 g

モノマー：ビス〔1－エチル（3－オキシタニル）〕メチルエーテル
（アロンオキシタンOXT－221 東亜合成製） ... 6 g

顔料分散物（表1のイエロー顔料分散物） ... 12 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
（UVI－6992 ダウケミカル製） ... 9.0 g

増感剤：9，10－ジプロポキシアントラセン ... 3.0 g

界面活性剤：BYK307（ビッケミー製） ... 0.1 g

10

【0205】

[実施例IV－1]

以下の成分を攪拌混合し、5.0 μmのメンブランフィルターでろ過してブラックインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：3－エチル－3－（2－エチルヘキシロキシメチル）オキシタン
（アロンオキシタンOXT－212 東亜合成製） ... 35 g

モノマー：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シルカルボキシレート（サイラキュア UVR－6105：ダウ・ケミカル製） ... 30 g

モノマー：ビス〔1－エチル（3－オキシタニル）〕メチルエーテル
（アロンオキシタンOXT－221 東亜合成製） ... 31 g

顔料分散物（表1のブラック顔料分散物） ... 8 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
（UVI－6992 ダウケミカル製） ... 9.0 g

増感剤：9，10－ジプトキシアントラセン ... 3.0 g

界面活性剤：BYK307（ビッケミー製） ... 0.1 g

20

【0206】

[実施例IV－2]

以下の成分を攪拌混合し、5.0 μmのメンブランフィルターでろ過してブラックインクを得た。

<インク組成物成分>

モノマー：3－エチル－3－フェノキシオキシタン
（アロンオキシタンOXT－211 東亜合成製） ... 60 g

モノマー：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シルカルボキシレート（サイラキュア UVR－6105：ダウ・ケミカル製） ... 20 g

モノマー：ビス〔1－エチル（3－オキシタニル）〕メチルエーテル
（アロンオキシタンOXT－221 東亜合成製） ... 16 g

顔料分散物（表1のブラック顔料分散物） ... 8 g

光重合開始剤：トリアリールスルフォニウム塩のプロピレンカーボネート溶液
（UVI－6992 ダウケミカル製） ... 9.0 g

増感剤：9，10－ジプトキシアントラセン ... 3.0 g

界面活性剤：BYK307（ビッケミー製） ... 0.1 g

30

【0207】

<評価>

1. 印字、露光テスト

実施例及び比較例で得られたインクをピエゾ方式のヘッドを用いて打滴を行った。ヘッドは25.4 mmあたり150のノズル密度で、318ノズルを有しており、これを2個ノズル列方向にノズル間隔の1/2ずらして固定することにより、メディア上にはノズル配列方向に25.4 mmあたり300滴打滴される。

40

【0208】

ヘッドおよびインクは、ヘッド内に温水を循環させることにより吐出部分近辺が50 ±

50

0.5 となるように制御されている。

ヘッドからのインク吐出は、ヘッドに付与されるピエゾ駆動信号により制御され、一滴あたり6～42 p lの吐出が可能であって、本実施例ではヘッドの下1 mmの位置でメディアが搬送されながらヘッドより打滴される。搬送速度は50～200 mm/sの範囲で設定可能である。またピエゾ駆動周波数は最大4.6 KHzまでが可能であって、これらの設定により打滴量を制御することができる。本実施例では、搬送速度90 mm/s、駆動周波数1.9 KHzとすることにより、インク吐出量を制御し10 g/m²の打滴を行った。

【0209】

メディアは打滴された後、露光部に搬送され紫外発光ダイオード(UV-LED)により露光される。本実施例ではUV-LEDは日亜化学製NCCU033を用いた。本LEDは1チップから波長365 nmの紫外光を出力するものであって、約500 mAの電流を通電することにより、チップから約100 mWの光が発光される。これを7 mm間隔に複数個配列し、メディア表面で0.3 W/cm²のパワーが得られる。打滴後露光されるまでの時間、および露光時間はメディアの搬送速度およびヘッドとLEDの搬送方向の距離により変更可能である。本実施例では着弾後、約0.5秒後に露光される。

メディアとの距離および搬送速度の設定に応じて、メディア上の露光エネルギーを0.01～15 J/cm²の間で調整することができる。本実施例では搬送速度により露光エネルギーを200 mJ/cm²に調整した。

これら露光パワー、露光エネルギーの測定にはウシオ電機製スペクトロラジオメータURS-40Dを用い、波長220 nmから400 nmの間を積分した値を用いた。

本実施例ではメディアとして厚み100 μmのPETフィルムを使用し、印字及び露光テストは23℃、RH:60%の環境で実施した。硬化した画像の厚みは10 μmであった。

【0210】

2. クニック評価

印字・露光を行った被記録媒体の印字面を折り曲げた状態にて印字面を観察し、次のように評価した。評価結果を表2～5に示す。

○：ひび割れ無し。

×：ひび割れ生じる。

【0211】

3. 硬化性評価

印字・露光を行った被記録媒体の印字面に触れて粘着性の程度により次のように評価した。評価結果を表2～5に示す。

○：粘着性なし(タックフリー)。

×：粘着性あり。

【0212】

4. インク安定性評価

調製した各インク組成物をサーモ処理(60℃、4週間)して次のように評価した。評価結果を表2～5に示す。

○：サーモ処理による増粘が10%未満

○：サーモ処理による増粘が10%以上50%未満

×：サーモ処理による増粘が50%以上またはゲル化

【0213】

10

20

30

40

【表 2】

	単官能オキセタン	光重合開始剤	クニック	硬化性	インク安定性
実施例Ⅰ-1	40%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
実施例Ⅰ-2	70%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
実施例Ⅰ-3	40%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
実施例Ⅰ-4	70%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
比較例Ⅰ-1	20%	トリアリールスルホニウム塩	×	○	○
比較例Ⅰ-2	80%	トリアリールスルホニウム塩	○	×	○
比較例Ⅰ-3	40%	ヨードニウム塩	○	○	×

10

【0214】

【表 3】

	単官能オキセタン	光重合開始剤	クニック	硬化性	インク安定性
実施例Ⅱ-1	35%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
実施例Ⅱ-2	60%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
比較例Ⅱ-1	0%	トリアリールスルホニウム塩	×	○	○
比較例Ⅱ-2	80%	トリアリールスルホニウム塩	○	×	○
比較例Ⅱ-3	35%	ヨードニウム塩	○	○	×

20

【0215】

【表 4】

	単官能オキセタン	光重合開始剤	クニック	硬化性	インク安定性
実施例Ⅲ-1	42%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
実施例Ⅲ-2	65%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○

30

【0216】

【表 5】

	単官能オキセタン	光重合開始剤	クニック	硬化性	インク安定性
実施例Ⅳ-1	35%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○
実施例Ⅳ-2	60%	トリアリールスルホニウム塩	○	○	○

40

【0217】

表 2～表 5 より、実施例のインク組成物は、印字後の画像のひび割れ（クニック）がなく、硬化性及びインク保存安定性において優れていることが分かる。これに対し、本発明の要件のいずれかを満足しない比較例は、クニック、硬化性、及びインク安定性のすべてを同時に満足させることができなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 武彦

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 EC14 EC72 FC02 HA44

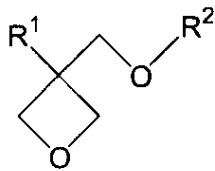
2H186 AB11 BA08 DA09 FA16 FA18 FA20 FB04 FB08 FB13 FB15

FB29 FB40 FB41 FB42 FB44 FB45 FB46 FB48 FB54 FB57

4J039 AD01 AD03 AD08 AD10 AD12 AE05 AE07 BE01 BE22 BE27

CA06 EA34 EA44 EA48 GA24

【要約の続き】



一般式 (1)

[一般式 (1) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表す。]

【選択図】なし