

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6031053号

(P6031053)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日 (2016.10.28)

(51) Int.Cl.

F I

C 0 9 D 11/40 (2014.01)

C O 9 D 11/40

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 1 2 9

B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 15 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2014-24981 (P2014-24981)
 (22) 出願日 平成26年2月13日 (2014.2.13)
 (65) 公開番号 特開2015-151430 (P2015-151430A)
 (43) 公開日 平成27年8月24日 (2015.8.24)
 審査請求日 平成28年3月16日 (2016.3.16)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (74) 代理人 100101719
 弁理士 野口 恭弘
 (72) 発明者 梅林 励
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 審査官 大島 彰公

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放射線硬化型インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1 を 2 . 0 ~ 4 . 0 質量 % 含有するマゼンタインク、及び、

C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 を 1 . 5 ~ 4 . 0 質量 % 含有するイエローインク、を含有することを特徴とする

放射線硬化型インクジェットインクセット。

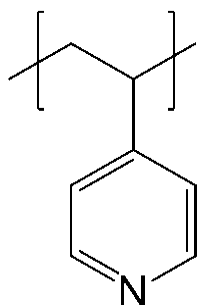
【請求項2】

前記マゼンタインク及び前記イエローインクが共に、アミン価が 3 5 ~ 4 5 m g K O H / g である高分子分散剤を含有する、請求項1に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項3】

前記高分子分散剤が、下記式(1)で表されるモノマー単位を有する共重合体である、請求項2に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【化 1】



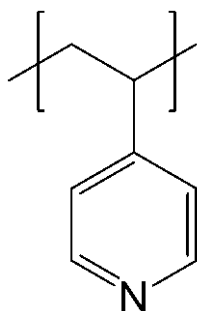
(1)

10

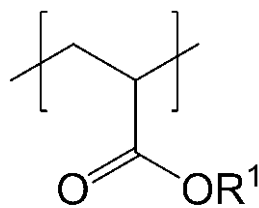
【請求項 4】

前記高分子分散剤が、下記式(1)で表されるモノマー単位と、下記式(2)で表されるモノマー単位と、下記式(3)で表されるモノマー単位とを有する共重合体である、請求項2又は3に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

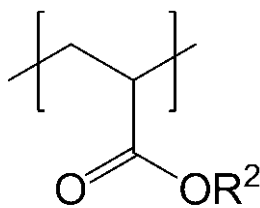
【化 2】



(1)



(2)



(3)

20

式中、 R^1 は炭素数 2 ~ 15 のアルキル基を表し、 R^2 は末端がヒドロキシ基又はアルコキシ基である炭素数 10 ~ 50 のポリアルキレンオキサイド基を表す。

【請求項 5】

30

前記高分子分散剤における式(1)で表されるモノマー単位の含有量が、高分子分散剤を構成する全モノマー単位の総和を 100 モル%とした場合、10 ~ 30 モル%である、請求項3又は4に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 6】

前記マゼンタインク及び前記イエローインク中の C・I・ピグメントレッド 57 : 1 又は C・I・ピグメントイエロー 185 の含有量 M_p と高分子分散剤の含有量 M_d との質量比 M_d / M_p がそれぞれ、0.2 ~ 0.5 である、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 7】

前記マゼンタインク及び前記イエローインクが共に、1 つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物を更に含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

40

【請求項 8】

前記 1 つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物が、2 つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物である、請求項 7 に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 9】

前記マゼンタインク及び前記イエローインクが共に、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールジアクリレートを更に含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

50

【請求項 10】

前記マゼンタインク及び前記イエローインクにおける 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレートの含有量がそれぞれ、50 質量 % 以上である、請求項 9 に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 11】

前記マゼンタインク及び前記イエローインクにおける 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレートの含有量がそれぞれ、50 ~ 75 質量 % である、請求項 9 又は 10 に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 12】

前記マゼンタインク及び前記イエローインクが共に、三官能（メタ）アクリレート化合物を更に含有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

10

【請求項 13】

屋内で使用する印刷物用放射線硬化型インクジェットインクセットである、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 14】

(1) 請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェットインクセットに含まれるマゼンタインク及び / 又はイエローインクを基材上にインクジェット記録用ヘッドから吐出する吐出工程、及び、

(2) 放射線を照射して吐出された前記インクを硬化させる硬化工程、を含有すること
を特徴とする

20

インクジェット記録方法。

【請求項 15】

得られる印刷物が、屋内用印刷物である、請求項 14 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、放射線硬化型インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

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

【0003】

ここ数年家庭用又はオフィス用の写真印刷や文書印刷に留まらず、インクジェットプリンタを用いた商業用印刷や産業用印刷の開発が行われるようになってきた。特に、ショールーム、ビルなどの壁に貼り付ける大判の広告の印刷に適したワイドフォーマットインクジェットプリンタの需要が急速に成長を遂げた。大判の広告は、主に屋外で使用されることが多く、長期間の耐候性が要求されるため、基材としては塩化ビニル等、顔料としては耐候性（光、雨、風）に優れたアゾ骨格の顔料（主にイエロー用途）、キナクリドンの顔料（主にマゼンタ用途）、銅フタロシアニン顔料（主にシアン用途）、カーボンブラック（主にブラック用途）を用いた紫外線硬化型インクジェットインク（UVインクジェットインク）が広く用いられている。

40

また、フルカラー印刷のためには、これらのイエロー、マゼンタ、及びシアンの減色法 3 原色インク並びにブラックインクを加えた 4 色を組み合わせたインクジェットインクセ

50

ットが使用されている。

従来のインク組成物としては、特許文献 1 ～ 5 に記載されたものが挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 2007/029448 号

【特許文献 2】特開 2005-105225 号公報

【特許文献 3】特開 2010-180376 号公報

【特許文献 4】特表 2007-514804 号公報

【特許文献 5】特開 2013-213196 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一方で、近年では、屋外用途だけでなく、店内や駅構内などに設置されたり、屋内において主として使用される屋内用の印刷物、段ボール印刷やシール・ラベル印刷にもインクジェット印刷が用いられるようになってきた。

本発明者は、屋内用印刷に使用されるインクセットには、屋外広告とは異なる特性が求められることを見いだした。すなわち、主として屋内において使用される印刷物に使用される放射線硬化型インクジェットインクセットには、下記のような特性が一層要求される。

20

すなわち、屋内では観察者と印刷物との観察距離が近くなるために、従来品より広い色再現域が求められる。特に、高濃度（L 値が 50 以下）での赤、及び、青での色再現域の拡大の要求が強い。

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、特に高濃度（L 値が 50 以下）での赤、及び、青において、色再現域が十分に広い放射線硬化型インクジェットインクセット、並びに、該インクセットを使用したインクジェット記録方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題は、下記＜1＞又は＜14＞に記載の手段により達成された。好ましい実施態様である＜2＞～＜13＞及び＜15＞と共に以下に列挙する。

30

＜1＞C、I、ピグメントレッド 57：1 を 2.0 ～ 4.0 質量％含有するマゼンタインク、及び、C、I、ピグメントイエロー 185 を 1.5 ～ 4.0 質量％含有するイエローインク、を含有することを特徴とする放射線硬化型インクジェットインクセット、

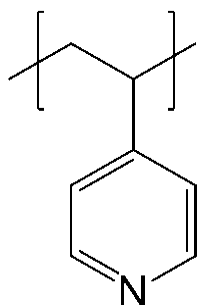
＜2＞上記マゼンタインク及び上記イエローインクが共に、アミン価が 35 ～ 45 mg KOH / g である高分子分散剤を含有する、上記＜1＞に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

＜3＞上記高分子分散剤が、下記式（1）で表されるモノマー単位を有する共重合体である、上記＜2＞に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

【0008】

40

【化 1】



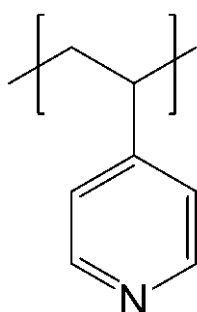
(1)

【0009】

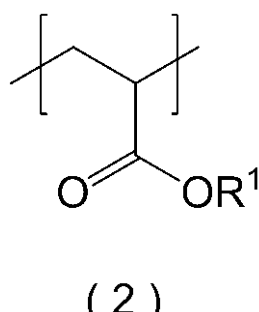
< 4 > 上記高分子分散剤が、下記式 (1) で表されるモノマー単位と、下記式 (2) で表されるモノマー単位と、下記式 (3) で表されるモノマー単位とを有する共重合体である、上記 < 2 > 又は < 3 > に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

【0010】

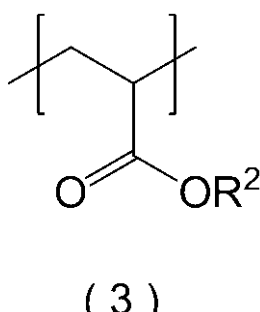
【化 2】



(1)



(2)



(3)

【0011】

式中、 R^1 は炭素数 2 ~ 15 のアルキル基を表し、 R^2 は末端がヒドロキシ基又はアルコキシ基である炭素数 10 ~ 50 のポリアルキレンオキサイド基を表す。

【0012】

< 5 > 上記高分子分散剤における式 (1) で表されるモノマー単位の含有量が、高分子分散剤を構成する全モノマー単位の総和を 100 モル%とした場合、10 ~ 30 モル%である、上記 < 3 > 又は < 4 > に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 6 > 上記マゼンタインク及び上記イエローインク中の C . I . ピグメントレッド 57 : 1 又は C . I . ピグメントイエロー 185 の含有量 M_p と高分子分散剤の含有量 M_d との質量比 M_d / M_p がそれぞれ、0.2 ~ 0.5 である、上記 < 2 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 7 > 上記マゼンタインク及び上記イエローインクが共に、1 つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物を更に含有する、上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 8 > 上記 1 つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物が、2 つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物である、上記 < 7 > に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 9 > 上記マゼンタインク及び上記イエローインクが共に、3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレートを含更に含有する、上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 10 > 上記マゼンタインク及び上記イエローインクにおける 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレートの含有量がそれぞれ、50 質量%以上である、上記 < 9 >

10

20

30

40

50

に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 1 1 > 上記マゼンタインク及び上記イエローインクにおける 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレートの含有量がそれぞれ、5 0 ~ 7 5 質量%である、上記< 9 >又は< 1 0 >に記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 1 2 > 上記マゼンタインク及び上記イエローインクが共に、三官能(メタ)アクリレート化合物を更に含有する、上記< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 つに記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 1 3 > 屋内で使用する印刷物用放射線硬化型インクジェットインクセットである、上記< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載の放射線硬化型インクジェットインクセット、

< 1 4 > (1) 上記< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載の放射線硬化型インクジェットインクセットに含まれるマゼンタインク及び/又はイエローインクを基材上にインクジェット記録用ヘッドから吐出する吐出工程、及び、(2) 放射線を照射して吐出された上記インクを硬化させる硬化工程、を含有することを特徴とするインクジェット記録方法、

< 1 5 > 得られる印刷物が、屋内用印刷物である、上記< 1 4 > に記載のインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0 0 1 3】

本発明によれば、特に高濃度(L 値が 5 0 以下)での赤、及び、青において、色再現域が十分に広い放射線硬化型インクジェットインクセット及びインクジェット記録方法を提供することができた。

【発明を実施するための形態】

【0 0 1 4】

本発明の放射線硬化型インクジェットインクセット(以下、単に「インクセット」ともいう。)は、C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1 (以下「P R 5 7 : 1」ともいう。)を 2 . 0 ~ 4 . 0 質量%含有するマゼンタインク、及び、C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 (以下「P Y 1 8 5」ともいう。)を 1 . 5 ~ 4 . 0 質量%含有するイエローインク、を含有することを特徴とする。

本発明のインクセットは、上述のマゼンタインク及びイエローインクを必須インクとして含有し、必要に応じて、放射線硬化型のシアンインク及び/又はブラックインクが併用することが好ましい。

本発明のインクセットは、屋内で使用する印刷物用放射線硬化型インクジェットインクセットとして好適に用いることができる。

また、本発明のインクセットは、シール、ラベル、食品やトイレタリーなどのプラスチック容器(紙器、軟包装など)、及び、段ボールなどへの印刷に用いる放射線硬化型インクジェットインクセットとして好適に用いることができ、段ボール、シール及びラベル用放射線硬化型インクジェットインクセットとしてより好適に用いることができ、シール及びラベル用放射線硬化型インクジェットインクセットとして更に好適に用いることができる。

本発明のインクセットは、観察者と印刷物との観察距離が近くなる屋内で使用する印刷物に使用した場合でも、色再現域が広い、特に、高濃度(L 値が 5 0 以下)での赤、及び、青での色再現域が広い、鮮やかな色彩を有する高品質な印刷物を作成することができ、観察者との距離が近くても何ら美観が損なわれない印刷物が得られる。

【0 0 1 5】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、明細書中、「下限 ~ 上限」の記載は「下限以上、上限以下」を表し、「上限 ~ 下限」の記載は「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。高分子化合物における「分子量」は、特に断りのない限り、「重量平均分子量」を意味する。また、「質量部」及び「質量%」は、それぞれ、「重量部」及び「重量%」と同義である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

(1) 放射線硬化型インクジェットインクセット

本発明において、「インク」とは「インク組成物」を意味し、着色顔料の他に放射線硬化性の化合物を含有し、「インクセット」とは、マゼンタ顔料である P R 5 7 : 1 を含有するマゼンタインク及びイエロー顔料である P Y 1 8 5 を含有するイエローインクを必須の着色インクとして含有し、他の色相のインクを任意成分として含むことができる。

また、本発明のインクセットにおいて、イエローインクもマゼンタインクも、放射線硬化性を有し、インクジェット記録用インク組成物として好適に使用される。

【 0 0 1 7 】

本発明のインクセットにおいて、イエローインクもマゼンタインクも、放射線により硬化可能なインク組成物であり、また、油性のインク組成物である。

本発明でいう「放射線」とは、その照射によりインク中において開始種を発生させることができるエネルギーを付与することができる活性放射線であれば、特に制限はなく、広く α 線、 γ 線、X 線、紫外線 (U V)、可視光線、電子線などを包含するものであるが、中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、紫外線及び電子線が好ましく、紫外線が特に好ましい。したがって、本発明のインクセット中の各色インクは、放射線として、紫外線を照射することにより硬化可能なインク組成物が好ましい。

なお、本発明において、「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」とも記載し、また、「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」とも記載する。

【 0 0 1 8 】

(マゼンタ顔料)

本発明の放射線硬化型インクジェットインクセットは、C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1 を 2 . 0 ~ 4 . 0 質量% 含有するマゼンタインクを含む。

C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1 の含有量は、マゼンタインクの全量に対して、好ましくは 2 . 5 ~ 3 . 5 質量% である。本発明のインクセットには、上記の顔料含有量の通常マゼンタインク以外に、淡色マゼンタインクとして、これらの含有量よりも少ないマゼンタインクの併用を排除するものではない。

P R 5 7 : 1 は、粒径としてレーザー回折法で測定した D_{V90} が 0 . 1 μ m 以上 0 . 3 μ m 以下の粒径分布を有する分散物が得られる品種を好適に用いることができる。この粒径分布であると、インクジェット吐出安定性に優れ、かつ、上記の顔料濃度の範囲で流動性が良好となる。市販品として、B A S F 社製の B A S F 社の I r g a l i t e R u b i n e D 4 2 4 0、I r g a l i t e R u b i n e D 4 2 4 2、又は、I r g a l i t e R u b i n e D 4 2 8 0 を好ましく用いることができる。

ここで、分散物は実施例に記載するジルコニアビーズを用いる媒体分散によるものであり、レーザー回折法は定法に従う。

【 0 0 1 9 】

上記のマゼンタインクは、マゼンタ顔料として、P R 5 7 : 1 を全マゼンタ顔料の 8 0 質量% 以上含有することが好ましく、9 0 質量% 以上含有することがより好ましく、9 9 質量% 以上含有することが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明において使用するマゼンタインクに少量成分として併用してもよい赤又はマゼンタ顔料は、以下の顔料が例示される。本発明において、P R 5 7 : 1 以外にこれらの他の顔料を併用する場合、その含有量は 2 0 質量% 未満であることが好ましく、1 0 質量% 未満であることがより好ましく、1 質量% 未満であることが更に好ましく、全く含有しないことが特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

赤又はマゼンタ色を呈するものとして、C . I . ピグメントレッド 3 (トルイジンレッド等) の如きモノアゾ系顔料、C . I . ピグメントレッド 3 8 (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 5 3 : 1 (レーキレッド C 等) の如きア

10

20

30

40

50

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（フロキシソレーキ等）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。

10

【0022】

（イエロー顔料）

本発明の放射線硬化型インクジェットインクセットは、C．I．ピグメントイエロー185を1.5～4.0質量%含有するイエローインクを含む。

C．I．ピグメントイエロー185の含有量は、イエローインクの全量に対して、好ましくは1.8～2.2質量%である。本発明のインクセットには、上記の顔料含有量の通常イエローインク以外に、淡色インクとして、これらの範囲より少ない含有量のイエローインクの併用を排除するものではない。

20

PY185は、粒径としてレーザー回折法で測定した $D_{v,90}$ が0.1 μ m以上0.3 μ m以下の粒径分布を有する分散物が得られる品種を好適に用いることができる。この粒径分布であると、インクジェット吐出安定性に優れ、かつ、上記の顔料濃度の範囲で流動性が良好となる。市販品として、BASFS社のPalio101 Yellow D1155又はPalio101 Yellow L1155を好ましく用いることができる。

ここで、分散物は実施例に記載するジルコニアビーズを用いる媒体分散によるものであり、レーザー回折法は定法に従う。

【0023】

上記のイエローインクは、イエロー顔料として、PY185を全イエロー顔料の80質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましく、99質量%以上含有することが特に好ましい。

30

【0024】

本発明において使用するイエローインクに少量成分として併用してもよいイエロー顔料は、以下の顔料が例示される。本発明において、PY185以外にこれらの他の顔料を併用する場合、その含有量は20質量%未満であることが好ましく、10質量%未満であることがより好ましく、1質量%未満であることが更に好ましく、全く含有しないことが特に好ましい。

【0025】

本発明においてPY185と併用できる有機顔料及び無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈するものとして、C．I．ピグメントイエロー1（ファストイエローG等）、C．I．ピグメントイエロー74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系顔料、イソインドリノイエロー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（

40

50

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例示できる。

【0026】

(シアン顔料及びブラック顔料)

本発明のインクセットをフルカラーの印刷に使用する場合には、上記のマゼンタインク及びイエローインクの他に、シアンインク及びブラックインクを併用することが好ましく、このようなシアンインク及びブラックインクには、下記に例示した顔料が使用できる。

【0027】

青又はシアン色を呈する顔料として、C . I . ピグメントブルー 25 (ジアニシジンプル等) の如きジスアゾ系顔料、C . I . ピグメントブルー 15 (フタロシアニンブルー等) の如きフタロシアニン顔料、C . I . ピグメントブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等) の如き酸性染料レーキ顔料、C . I . ピグメントブルー 1 (ピクロチアピュアブルー B0レーキ等) の如き塩基性染料レーキ顔料、C . I . ピグメントブルー 60 (インダントロンプル等) の如きアントラキノン系顔料、C . I . ピグメントブルー 18 (アルカリブルー V - 5 : 1) の如きアルカリブルー顔料等が挙げられる。

【0028】

ブラック (黒色) を呈する顔料として、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック等が挙げられ、カーボンブラックが好ましい。

【0029】

本発明のインクセットは、使用目的に応じて、他の色相のインクを下記の群から選んで使用することができる。すなわち、他の色相のインクには、ホワイトインク、オレンジインク、バイオレットインク、グリーンインク、クリアーインクが例示できる。なお、本発明の放射線硬化性インクジェットインクセットは、顔料として PR57 : 1 を含有するマゼンタインク、顔料として PY185 を含有するイエローインクに加えて、シアンインク、及び、ブラックインクの 4 色で構成されることが好ましく、更にホワイトインクを加えた 5 色で構成されることがより好ましい。

【0030】

上述のように、本発明のインクセットには、必要に応じて、イエロー、マゼンタ、シアンの減色法に基づく三原色インク以外に、緑、バイオレット及びオレンジのいわゆる特色インクを着色インクとして使用してもよい。

【0031】

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

バイオレットを呈する顔料として、C . I . ピグメントバイオレット 19 (無置換キナクリドン) が例示できる。

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

【0032】

(顔料分散剤)

本発明のインクセットにおいて、マゼンタインク及びイエローインクはそれぞれ、顔料分散剤として、高分子分散剤を更に含有することが好ましい。本発明に好適に用いることができる高分子分散剤について以下説明する。

【0033】

本発明のインクセットを構成するイエローインクとマゼンタインクとは、同じ化学構造を有する分散剤を含有することが好ましく、同一の分散剤を含有することが特に好ましい

10

20

30

40

50

。本発明者が詳細な検討を行った結果、同じ化学構造を有する分散剤を両者に用いることによって、イエローインクとマゼンタインクとの液滴性質が近くなり、記録媒体上での液滴の広がりや混合が均一になり、色再現性がより広くなることを見出した。

また、より広い色再現域を得るためには、分散剤のガラス転移温度が25以下であることが好ましく、分散剤の融点が25以下であることが特に好ましい。分散剤のガラス転移温度/融点が、色再現性に与える作用は、下記の通りと推定している。更に広い色再現域を得るためには、打滴されたインク滴が、既に打滴/硬化されたインク膜上でできるだけ大きく広がることが好ましい。打滴/硬化されたインク膜の表層には、高濃度の分散剤が濃縮されており（切削TOFSSIMS（飛行時間型二次イオン質量分析）解析に基づく）、室温（25前後）での分散剤が流動性を有する（ガラス転移温度が25以下）場合、インク液滴はより広く広がると推定される。

10

【0034】

なお、ガラス転移温度（ T_g ）や融点は、ASTMD3418-8に準拠して、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製：DSC-7）を用い、測定された主体極大ピークより求めることができる。この装置（DSC-7）の検出部の温度補正はインジウムと亜鉛との融点を用い、熱量の補正にはインジウムの融解熱を用いる。サンプルは、アルミニウム製パンを用い、対照用に空パンをセットした。昇温速度10/minで昇温し、150で5分間ホールドし、150から0まで液体窒素を用いて-10/分で降温し、0で5分間ホールドし、再度0から150まで10/分で昇温して得られた、2度目の昇温時の吸熱曲線から解析したオンセット温度に基づき求められる。なお、測定温度については、所望の測定範囲に応じて変更すればよい。

20

【0035】

PY185インクとPR57：1インクとの両方の保存安定性を高める観点から、分散剤のアミン価が35～45mg KOH/gであることが好ましい。

なお、アミン価は下記手順によって測定される。分散剤をメチルイソブチルケトンに溶解し、0.01mol/L過塩素酸メチルイソブチルケトン溶液で電位差滴定を行い、KOHmg/g換算したものをアミン価とした。電位差滴定は平沼産業（株）製、自動滴定装置COM-1500を用いて測定した。

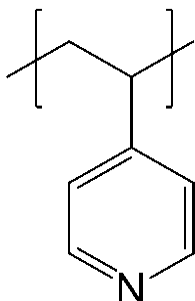
【0036】

更に、保存安定性を高める観点、及び、分散性が良好な観点から、上記高分子分散剤は、下記式（1）で表されるモノマー単位を有する共重合体であることが好ましい。

30

【0037】

【化3】



(1)

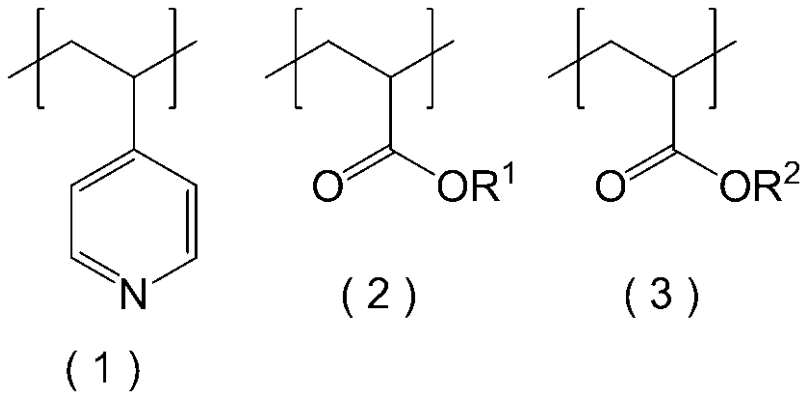
40

【0038】

また、保存安定性を高める観点、及び、分散性が良好な観点から、上記高分子分散剤は、下記式（1）で表されるモノマー単位と、下記式（2）で表されるモノマー単位と、下記式（3）で表されるモノマー単位とを有する共重合体であることがより好ましい。

【0039】

【化 4】



10

【0040】

式中、 R^1 は炭素数 2 ～ 15 のアルキル基を表し、 R^2 は末端がヒドロキシ基又はアルコキシ基である炭素数 10 ～ 50 のポリアルキレンオキシド基を表す。

R^1 におけるアルキル基は、分岐を有していても、環構造を有していてもよい。

R^1 は、炭素数 2 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 4 ～ 8 のアルキル基であることがより好ましく、*n*-ブチル基であることが更に好ましい。

R^2 におけるポリアルキレンオキシド基は、ポリエチレンオキシド基又はポリプロピレンオキシド基であることが好ましい。

20

また、 R^2 は、末端がアルコキシ基である炭素数 10 ～ 50 のポリアルキレンオキシド基であることが好ましく、末端がアルコキシ基である炭素数 10 ～ 50 のポリエチレンオキシド基であることがより好ましい。

式(1)で表されるモノマー単位と、式(2)で表されるモノマー単位と、式(3)で表されるモノマー単位とを有する共重合体の合成方法としては、特に制限はないが、ニトロキシド開始剤(NMP開始剤)を使用したリビングラジカル重合により好適に合成することができる。

【0041】

上記高分子分散剤が上記式(1)で表されるモノマー単位を有する共重合体である場合、特に、上記高分子分散剤が上記式(1)で表されるモノマー単位と、上記式(2)で表されるモノマー単位と、上記式(3)で表されるモノマー単位とを有する共重合体である場合、上記高分子分散剤における式(1)で表されるモノマー単位の含有量が、高分子分散剤を構成する全モノマー単位の総和を 100 モル%とした場合、5 ～ 50 モル%であることが好ましく、10 ～ 30 モル%であることが特に好ましい。上記範囲であると、インクの保存安定性及び顔料の分散性により優れる。

30

また、上記高分子分散剤において、式(2)で表されるモノマー単位の含有量と、式(3)で表されるモノマー単位の含有量とのモル比は、2 : 1 ～ 1 : 2 であることが好ましく、1.5 : 1 ～ 1 : 1.5 であることがより好ましい。

また、高分子分散剤は、ブロック共重合体であることが好ましく、式(1)で表されるモノマー単位からなるブロックと、式(2)で表されるモノマー単位と式(3)で表されるモノマー単位とがランダムに結合したブロックとからなるブロック共重合体であることが特に好ましい。上記態様であると、インクの保存安定性及び顔料の分散性により優れる。

40

【0042】

上記高分子分散剤の重量平均分子量(Mw)は、10,000 ～ 70,000 であることが好ましく、12,000 ～ 30,000 であることがより好ましく、13,000 ～ 25,000 であることが更に好ましく、15,000 ～ 20,000 であることが特に好ましい。

なお、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で測定される。GPCは、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel S

50

uperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200（東ソー（株）製、4.6mmID×15cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用い、カラムオープンの設定温度を40℃として測定する。重量平均分子量の算出には、基準として、標準ポリスチレンを用いる。

【0043】

また、上記の高分子分散剤としては、市販品の高分子分散剤、例えば、味の素ファインテクノ（株）、Evonik社（TEGODISPERシリーズ）、BYK社（DISPERBYKシリーズ、BYKシリーズ）、BASF社（EFKAシリーズ）、Lubrizol社（Solsperserシリーズ）などから入手することができる。マゼンタインク、及び、イエローインク用の高分子分散剤として使用できる市販品としては、BASF社から供給されるEFKA7701（アミン価40.0mg KOH/g）が好ましく例示できる。

10

【0044】

また、上記インクは、顔料分散剤として、低分子型の公知の分散剤を含有してもよい。

本発明に併用することのできる低分子型の顔料分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の活性剤及びこれらの塩を挙げることができる。

20

【0045】

インクにおける顔料の分散方法としては、特に限定されず、当業者に公知の各種の方法が採用できる。一方法としては、ミキサーで予備分散をした後に、いわゆる媒体分散（ボールミル、サンドミル、ビーズミル、循環型ビーズミル等）により微細な顔料粒子にまで最終分散をすることができる。中でもビーズミル分散装置は、分散性に優れるので好ましい。

ビーズミル分散を行う際に使用するビーズは、好ましくは0.01～3.0mm、より好ましくは0.05～1.5mm、更に好ましくは0.1～1.0mmの体積平均径を有するものを用いることにより、安定性に優れた顔料分散物を得ることができる。

また、顔料の分散後に顔料分散体の粗粒分を除去する目的でフィルターを使用することも好ましい。

30

【0046】

上記マゼンタインク及び上記イエローインク中のC.I.ピグメントレッド57：1又はC.I.ピグメントイエロー185の含有量Mpと高分子分散剤の含有量Mdとの質量比Md/Mpはそれぞれ、0.1～0.8であることが好ましく、0.2～0.7であることがより好ましく、0.2～0.5であることが更に好ましい。上記範囲であると、分散性及び保存安定性により優れる。

【0047】

（エチレン性不飽和化合物）

本発明のインクセットに含まれるイエローインク及びマゼンタインクは共に放射線硬化性を有する。放射線硬化性を具備するために、両インク共に放射線硬化性の化合物を含有する。両インクに、シアンインク及び／又はブラックインクを併用する場合にも、これらのインクは放射線硬化性を有することが好ましい。

40

イエローインク及びマゼンタインク共に、放射線硬化性の化合物として、重合性化合物を含有することが好ましい。

重合性化合物としては、カチオン重合性の環状エーテル類（エポキシ化合物、オキセタン化合物など）やラジカル重合性及び／又はカチオン重合性のエチレン性不飽和化合物が挙げられ、エチレン性不飽和化合物が好ましい。また、重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物が好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、1つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレ

50

ン性不飽和化合物が好ましく挙げられ、2つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物がより好ましく挙げられる。上記態様であると、硬化性及び保存安定性により優れる。

【0048】

1つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物としては、多官能ビニルエーテル化合物、及び、1つ以上のビニルエーテル基及び1つ以上の(メタ)アクリロキシ基を有する化合物が好ましく例示できる。

1つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物として、具体的には、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、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、ジブ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、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、及び、トリメチロールプロパントリビニルエーテルが好ましく挙げられる。これらの中でも、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、トリエチレングリコールジビニルエーテルがより好ましく、トリエチレングリコールジビニルエーテルが特に好ましい。上記態様であると、保存安定性により優れる。

また、吐出性の観点からは、エチレン性不飽和化合物として、1つ以上のビニルエーテル基及び1つ以上の(メタ)アクリロキシ基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、及び、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。

【0049】

各インクにおける1つ以上のビニルエーテル基を有する多官能エチレン性不飽和化合物の含有量は、インクの全質量に対し、1~40質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましく、10~20質量%であることが更に好ましく、12~18質量%であることが特に好ましい。上記範囲であると、硬化性及び保存安定性により優れる。

【0050】

また、本発明のインクセットに含まれる上記マゼンタインク及び上記イエローインクは共に、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレートを含むことが好ましく、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレートを、インクの全質量に対し、50質量%以上含有することがより好ましく、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレートを、インクの全質量に対し、50~75質量%含有することが更に好ましく、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレートを、インクの全質量に対し、55~75質量%含有することが特に好ましく、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレートを、インクの全質量に対し、66.0~71.0質量%含有すること最も好ましい。上記態様であると、保存安定性により優れ、また、硬化インク中の成分の外部への泣き出しを抑制することができる。

【0051】

また、本発明のインクセットに含まれる上記マゼンタインク及び上記イエローインクは共に、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート以外の多官能(メタ)アクリレート化合物を含有することが好ましく、三官能以上の(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、三~六官能(メタ)アクリレート化合物を含有することが更に好ましく、三官能(メタ)アクリレート化合物を含有することが特に好ましい。上記態様であると、硬化性により優れ、また、硬化インク中成分の外部への泣き出しを抑制することができる。

【0052】

3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート以外の二官能(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジメタクリレート

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

10

【0053】

三官能 (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキシド変性トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリロイルオキシプロピル) エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキシド変性トリ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリ (メタ) アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ヒドロキシピバリン酸アルデヒド変性ジメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ソルビトールトリ (メタ) アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等が挙げられる。

20

四官能 (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

30

五官能 (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、ソルビトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートが挙げられる。

六官能 (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ (メタ) アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキシド変性ヘキサ (メタ) アクリレート、 ϵ - カプトラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートが特に好ましい。

【0054】

各インクにおける 3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオールジアクリレート以外の多官能 (メタ) アクリレート化合物の含有量は、インクの全質量に対し、0.1 ~ 30 質量%であることが好ましく、0.5 ~ 20 質量%であることがより好ましく、1 ~ 10 質量%であることが更に好ましい。上記範囲であると、硬化性により優れ、また、硬化インク中の成分の外部への泣き出しを抑制することができる。

40

【0055】

また、本発明のインクセットに含まれる上記マゼンタインク及び上記イエローインクは共に、含有するエチレン性不飽和化合物の全質量の 90 質量%以上が多官能エチレン性不飽和化合物であることが好ましく、95 質量%以上が多官能エチレン性不飽和化合物であることがより好ましく、99 質量%以上が多官能エチレン性不飽和化合物であることが更に好ましく、100 質量%が多官能エチレン性不飽和化合物であることが特に好ましい。

50

上記範囲であると、硬化性により優れ、また、硬化インク中の成分の外部への泣き出しを抑制することができる。

本発明のインクセットに含まれる上記マゼンタインク及び上記イエローインクは共に、エチレン性不飽和化合物として、単官能エチレン性不飽和化合物を含有していてもよいが、その含有量は、含有するエチレン性不飽和化合物の全質量の10質量%未満であることが好ましく、含まないことがより好ましい。

【0056】

単官能エチレン性不飽和化合物としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、サイクリクトリメチロールプロパンフォルマル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、イソフォルル(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(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、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(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、及び、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

なお、本発明のインクセットに使用される各色インクは、いずれも揮発性の溶媒を含有しない無溶媒インクであることが好ましい。

本明細書において、「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、「アクリロキシ」、「メタクリロキシ」の双方あるいはいずれかを指す場合「(メタ)アクリロキシ」と、それぞれ記載する。

【0057】

また、本発明に用いることができるインクは、重合性化合物として、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乃至架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

エチレン性不飽和化合物の分子量は、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。

【0058】

本発明に用いることができるインクは、エチレン性不飽和基を有するオリゴマーを含有することもできる。上記エチレン性不飽和基としては、ラジカル重合性のチレン性不飽和基が好ましく、(メタ)アクリロキシ基がより好ましい。

上記エチレン性不飽和基を有するオリゴマーとしては、例えば、ラジカル重合性基を有する、オレフィン系(エチレンオリゴマー、プロピレンオリゴマーブテンオリゴマー等)、ビニル系(スチレンオリゴマー、ビニルアルコールオリゴマー、ビニルピロリドンオリゴマーアクリレートオリゴマー、メタクリレートオリゴマー等)、ジエン系(ブタジエンオリゴマー、クロロプレンゴム、ペンタジエンオリゴマー等)、開環重合系(ジ-,トリ-,テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチルイミン等)、重付加系(オリゴエステルアクリレート、ポリアミドオリゴマー、ポリイソシアネートオリゴマー)、付加縮合オリゴマー(フェノール樹脂、アミノ樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂等)等を挙げることができる。この中で、オリゴエステル(メタ)アクリレートが好ましく、その中では、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートがより好ましく、ウレタン(メタ)アクリレートが更に好ましい。

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

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

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

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

10

【0059】

エチレン性不飽和基を有するオリゴマーは、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

インクにおけるエチレン性不飽和基を有するオリゴマーの含有量としては、インクの全質量に対して、0.1~50質量%であることが好ましく、0.5~20質量%であることがより好ましく、1~10質量%であることが更に好ましい。

【0060】

本発明に用いることができるインク全体におけるエチレン性不飽和化合物の含有量は、硬化性及び密着性の観点から、インクの全質量に対し、50~95質量%であることが好ましく、60~90質量%であることがより好ましく、70~90質量%であることが更に好ましい。

20

【0061】

(重合開始剤)

本発明のインクセットに含まれるインクは、重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明で用いることができる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を使用することができる。

本発明に用いることができる重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、カチオン重合開始剤とラジカル重合開始剤とを併用してもよいが、少なくともラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。

本発明に用いることのできる重合開始剤は、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である。重合を開始するために使用される外部エネルギーは、熱及び放射線(活性放射線)に大別され、それぞれ、熱重合開始剤及び光重合開始剤が使用される。

30

【0062】

<ラジカル重合開始剤>

本発明で用いることができるラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく、公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。

本発明に用いることができるラジカル重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、(c)芳香族オニウム塩化合物、(d)有機過酸化物、(e)チオ化合物、(f)ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(h)ボレート化合物、(i)アジニウム化合物、(j)メタロセン化合物、(k)活性エステル化合物、(l)炭素ハロゲン結合を有する化合物及び(m)アルキルアミン化合物等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、上記(a)~(m)の化合物を単独若しくは組み合わせて使用してもよい。

40

これらの中でも、(a)芳香族ケトン類、及び、(b)アシルホスフィン化合物を使用することが好ましい。

【0063】

(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、及び、(e)チオ化合物の好ましい例としては、"RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY", J. P. FO UASSIER, J.F. RABEK(1993)、pp. 77~117記載のベンゾフェノン骨格又はチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。より好ましい例としては、特公昭4

50

7 - 6 4 1 6 号公報記載の α - チオベンゾフェノン化合物、特公昭 4 7 - 3 9 8 1 号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭 4 7 - 2 2 3 2 6 号公報記載の α - 置換ベンゾイン化合物、特公昭 4 7 - 2 3 6 6 4 号公報記載のベンゾイン誘導体、特開昭 5 7 - 3 0 7 0 4 号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭 6 0 - 2 6 4 8 3 号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭 6 0 - 2 6 4 0 3 号公報、特開昭 6 2 - 8 1 3 4 5 号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平 1 - 3 4 2 4 2 号公報、米国特許第 4 , 3 1 8 , 7 9 1 号、欧州特許第 0 2 8 4 5 6 1 号明細書記載の α - アミノベンゾフェノン類、特開平 2 - 2 1 1 4 5 2 号公報記載の p - ジ (ジメチルアミノベンゾイル) ベンゼン、特開昭 6 1 - 1 9 4 0 6 2 号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平 2 - 9 5 9 7 号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平 2 - 9 5 9 6 号公報記載のアシルホスフィン、特公昭 6 3 - 6 1 9 5 0 号公報記載のチオキサントン類、特公昭 5 9 - 4 2 8 6 4 号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。

10

【 0 0 6 4 】

本発明のインクセットに含有されるインクは、ラジカル重合開始剤として、アシルホスフィンオキシド化合物を含有することが好ましく、アシルホスフィンオキシド化合物とチオキサントン化合物とを含有することがより好ましい。上記態様であると、硬化性により優れ、また、硬化インク中の成分の外部への泣き出しを抑制することができる。

【 0 0 6 5 】

アシルホスフィンオキシド化合物の好適な例としては、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 6 - ジメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 - メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 6 - ジメチルベンゾイル) - 2 - メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 , 4 - ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 6 - ジメチルベンゾイル) - 2 , 4 - ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - 2 , 4 - ジペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 6 - ジメチルベンゾイル) - 2 , 4 - ジペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2 , 6 - ジメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (L U C I R I N T P O 、 B A S F 社製) 、 2 , 6 - ジメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル (4 - ペンチルオキシフェニル) フェニルホスフィンオキシド、2 , 6 - ジメチルベンゾイル (4 - ペンチルオキシフェニル) フェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

20

30

【 0 0 6 6 】

これらの中でも、アシルホスフィンオキシド化合物としては、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (I R G A C U R E 8 1 9 、 B A S F 社製) 、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキシドが好ましく、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シドが特に好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

本発明に用いることができるインクは、重合開始剤として、特定の活性エネルギー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。) を含有することが好ましい。

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 , 1 0 - 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

50

ー、トリイジブルー等)、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)、チオキサントン類(例えば、イソプロピルチオキサントン等)、チオクロマノン類(例えば、チオクロマノン等)等が挙げられる。

中でも、増感剤としては、チオキサントン類が好ましく、イソプロピルチオキサントンがより好ましい。

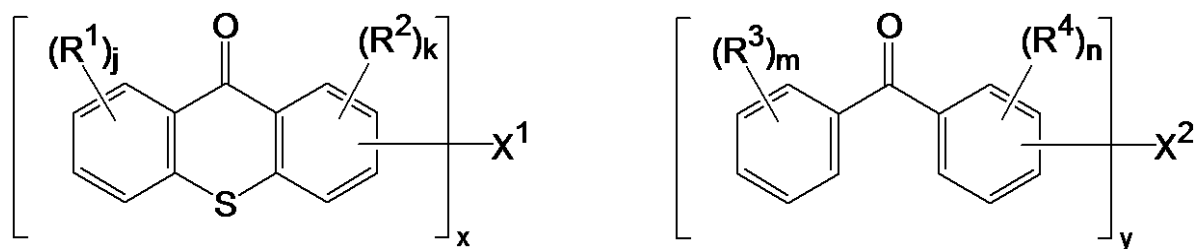
また、増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0068】

本発明に用いることができるインクは、重合開始剤として、下記式(1)又は式(2)で表される化合物を少なくとも含むことが好ましく、下記式(1)で表される化合物を少なくとも含むことがより好ましい。上記態様であると、硬化性により優れ、また、硬化インク中の成分の外部への泣き出しをより抑制することができる。

【0069】

【化5】



(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 は炭化水素鎖、エーテル結合、エステル結合のいずれかを少なくとも含む x 個の連結基を表し、 X^2 は炭化水素鎖、エーテル結合、エステル結合のいずれかを少なくとも含む y 個の連結基を表す。)

【0070】

上記インク組成物における分子量が340未満の重合開始剤の含有量は、硬化膜からの化合物の溶出、臭気及びブロッキングを抑制する観点から、含有しないか、又は、インク組成物全体の0質量%を超え1.0質量%以下であることが好ましく、含有しないか、又は、0質量%を超え0.5質量%以下であることがより好ましく、含有しないか、又は、0質量%を超え0.3質量%以下であることが更に好ましく、含有しないことが特に好ましい。

【0071】

- 式(1)で表される化合物 -

上記インク組成物は、重合開始剤として、式(1)で表される化合物を含有することが好ましい。

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、上記炭素数1~5のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状であることが好ましく、また、炭素数1~4のアルキル基であることが好ましく、炭素数2又は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。

これらの中でも、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にエチル基、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であることが好ましく、4であることがより好ましい。

【0072】

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 価の炭化水素鎖からなる、 x 価の連結基を表す。

10

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、 $[]$ 内に表された構造)を複数(x 個)有するが、それらは互いに同一でも異なってもよく特に限定されない。合成上の観点からは、同一であることが好ましい。

【0073】

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

20

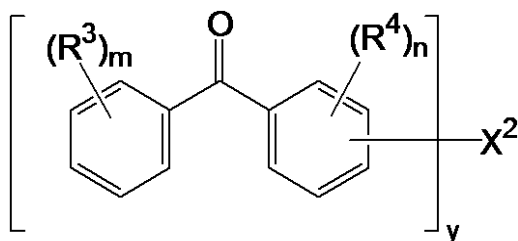
【0074】

- 式(2)で表される化合物 -

上記インクは、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。

【0075】

【化6】



30

(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もよく、 X^2 は炭化水素鎖、エーテル結合、エステル結合のいずれかを少なくとも含む y 価の連結基を表す。)

40

【0076】

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、上記炭素数1～5のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐状であることが好ましく、また、炭素数1～4のアルキル基であることが好ましく、炭素数2又は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

50

ことがより好ましい。mが2以上の整数の場合、複数存在する R^3 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

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であることが好ましく、2であることがより好ましい。

【0077】

式(2)中、 X^2 は炭化水素鎖、エーテル結合(-O-)及びエステル結合(-(C=O)-O-)よりなる群から選択された少なくとも1つを含むy個の連結基を表す。

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、[]内に表された構造)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。

【0078】

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)が例示される。

【0079】

式(1)又は式(2)で表される化合物の含有量は、インク全体の0.01~10質量%であることが好ましく、0.05~8.0質量%であることがより好ましく、0.1~5.0質量%であることが更に好ましく、0.1~2.4質量%であることが特に好ましい。上記範囲内であると、硬化性に優れる。

20

【0080】

重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

重合開始剤の総含有量は、インク全体の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く、1.5~7.0質量%であることが更に好ましい。上記範囲内であると、硬化性に優れる。

【0081】

(界面活性剤)

本発明に用いることがインクには、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。

30

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。また、上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。上記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。上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。

40

【0082】

上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、アラルキル変性、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

50

エ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、S I L W E T L - 7 6 0 4、S I L W E T L - 7 6 0 7 N、S I L W E T F Z - 2 1 0 4、S I L W E T F Z - 2 1 6 1（日本ユニカー（株）製）、B Y K 3 0 6、B Y K 3 0 7、B Y K 3 3 1、B Y K 3 3 3、B Y K 3 4 7、B Y K 3 4 8等（B Y K C h e m i e社製）、K F - 3 5 1 A、K F - 3 5 2 A、K F - 3 5 3、K F - 3 5 4 L、K F - 3 5 5 A、K F - 6 1 5 A、K F - 9 4 5、K F - 6 4 0、K F - 6 4 2、K F - 6 4 3、K F - 6 0 2 0、X - 2 2 - 6 1 9 1、X - 2 2 - 4 5 1 5、K F - 6 0 1 1、K F - 6 0 1 2、K F - 6 0 1 5、K F - 6 0 1 7（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

これらの中でも、界面活性剤としてはシリコーン系界面活性剤が好ましく挙げられ、ポリシロキサン系界面活性剤がより好ましく挙げられ、ポリジメチルシロキサン系界面活性剤が更に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、0.0001～3質量%であることが好ましい。

【0083】

本発明のインクセットにおいて、マゼンタインク及びイエローインクは、それぞれ、ポリシロキサン系界面活性剤を0.01質量%以上3質量%以下更に含有することが好ましい。上記の界面活性剤を併用することにより、インクの表面張力を調節して、印刷に使用する基材上に打滴したインクの小滴に適度のぬれ性と色相の異なるインクの重なり性を付与することができる。

本発明のインクセットを屋内用印刷に使用する場合、特に段ボール（corrugated board）を基材として使用する場合、段ボールの表面は、比較的平滑性に乏しく（凸凹がある）、また、表面張力が低い。そのため、均一な硬化膜を得るために、マゼンタインク及びイエローインクには更にポリシロキサン系の界面活性剤を0.01質量%以上3質量%以下含有することが好ましく、0.1質量%以上2質量%以下含有することがより好ましい。

【0084】

（その他の成分）

本発明のインクセットが含有するイエローインク及び／又はマゼンタインクは、必要に応じて、上記各成分以外に、増感剤、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んでもよい。これらは、例えば特開2009-221416号公報に記載されており、本発明においても使用できる。

【0085】

また、本発明のインクセットにおけるインクは、保存性、及び、ヘッド詰まりの抑制という観点から、重合禁止剤を含有することが好ましい。

重合禁止剤は、インク全量に対し、200～20,000ppm添加することが好ましい。

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。

【0086】

（インク物性）

本発明のインクセットが含有するマゼンタインク及び／又はイエローインクにおいて、それらの粘度や表面張力は、使用するプリンターに搭載するインクジェットヘッドでの吐出に適した範囲であることが好ましい。一般的に広く用いられているピエゾ型インクジェットヘッドを使用することを想定すると、インクの粘度としては6～30mPa・s（25℃）であることが好ましく、15～25mPa・sであることが特に好ましい。

また、吐出温度（好ましくは25～80℃、より好ましくは25～50℃）における粘度が、3～15mPa・sであることが好ましく、3～13mPa・sであることがより好ましい。インクは、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

10

20

30

40

50

。室温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。更にインクの液滴着弾時のインク滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善されるので好ましい。

【0087】

一方、インクの25における表面張力は20～40mN/mであることが好ましく、28～38mN/mであることが特に好ましい。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では、40mN/m以下が好ましい。

【0088】

10

（インクジェット記録方法）

本発明のインクジェット記録方法は、（1）本発明のインクセットに含まれるマゼンタインク及び／又はイエローインクを記録媒体である基材上にインクジェット記録用ヘッドから吐出する工程、及び、（2）放射線を照射して吐出された上記インクを硬化させる工程、を含有することを特徴とする。

フルカラー印刷のためには、マゼンタインク及びイエローインクの他に、シアンインクを併用することが好ましく、更にブラックインクの併用がより好ましく、更にホワイトインクの併用が特に好ましい。

本発明のインクジェット記録方法は、上記の（1）及び（2）の両工程を含むことにより、記録媒体（基材）上にマゼンタインク及びイエローインクを含む着色インクの硬化画像が形成される。

20

また、本発明のインクジェット記録方法により、基材上に硬化されたマゼンタインク及びイエローインクを含む印刷物が得られる。

【0089】

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

【0090】

（インクジェット記録装置）

本発明のインクジェット記録方法に用いることができるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。すなわち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、本発明のインクジェット記録方法の1）吐出工程における記録媒体へのインク組成物の吐出を実施することができる。

30

【0091】

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1～100p1、より好ましくは8～30p1のマルチサイズドットを、好ましくは320×320～4,000×4,000dpi、より好ましくは400×400～1,600×1,600dpi、更に好ましくは720×720dpi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、2.54cm当たりのドット数を表す。

40

【0092】

上記マゼンタインク及び上記イエローインク（本発明において両インクをまとめて「インク」ともいう。）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。

50

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱することが好ましい。加熱を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。

【0093】

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

10

放射線硬化型インクジェットインクは、概して通常インクジェット記録において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。インクの粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。したがって、吐出時のインクの温度はできるだけ一定に保つことが好ましい。よって、本発明において、インクの温度の制御幅は、好ましくは設定温度の ± 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。

20

【0094】

次に、(2) 吐出されたインク組成物に放射線(活性放射線)を照射して、上記インク組成物を硬化する硬化工程について説明する。

記録媒体上に吐出されたインク組成物は、放射線を照射することによって硬化する。これは、インクに含まれる重合開始剤が活性エネルギー線の照射により分解して、ラジカルや酸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エネルギー線を吸収して励起状態となり、重合開始剤との相互作用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。

30

【0095】

ここで、使用される放射線は、 α 線、 γ 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。放射線のピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、200 ~ 600 nm であることが好ましく、300 ~ 450 nm であることがより好ましく、320 ~ 420 nm であることが更に好ましく、放射線が、ピーク波長が340 ~ 400 nm の範囲の紫外線であることが特に好ましい。

【0096】

また、インクの重合開始系は、低出力の放射線であっても十分な感度を有するものである。したがって、露光面照度が、好ましくは10 ~ 4,000 mW/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。

40

【0097】

放射線源(光源)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)を活性エネルギー線

50

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エネルギー線を放出し得る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エネルギー線源はUV-LEDであり、特に好ましくは340~400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

なお、LEDの記録媒体上での最高照度は10~2,000mW/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。

10

【0098】

インクは、このような放射線に、好ましくは0.01~120秒、より好ましくは0.1~90秒照射されることが適当である。

放射線の照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。放射線の照射は、インクの着弾後、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。

【0099】

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、明度の高い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の高いインクから順に重ねることにより、下部のインクまで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、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。

30

このようにして、インクは、放射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。

【0100】

本発明のインクセットには、シアン、ブラック及びホワイトのインクを加えたインクセットとして使用することが好ましい。

40

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

50

クの順で記録媒体上に付与することが好ましい。

【0101】

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

10

【0102】

段ボールとは、板紙を多層構造で強靱にし、包装資材などに使用できるよう加工した板状の紙製品をいう。素材としての段ボールシートのほか、再加工した段ボール箱、その他の段ボール製品を含む。段ボールとしては、通常の前紙の色であるクラフト色の段ボールでもよいが、白ライナーを使った外観が白色の白段ボールがきれいな印刷に仕上がるので好ましい。クラフト色の段ボールの場合、必要に応じて、ホワイトインクをベタ印刷してからカラー印刷してもよい。

20

【実施例】

【0103】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、以下において特に断らない限り、「部」は「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。

【0104】

<ピリジン骨格を有する重合体1～3（高分子分散剤）の作製>

- 第一工程：ポリアクリレートの合成 -

表1の重合体1に記載の比率のMNP開始剤2種類とモノマー1種とをフラスコ内（窒素雰囲気下、室温（15～30℃））で均一に混合した。なお、混合中2～4回程度、脱気及びN₂置換処理を行った。その後、100～130℃に加温したオイルバスにて液体を加熱して、5～15時間程度、重合反応を促した。固形分が約50体積%程度に達したら、液体窒素にて冷却し、反応を停止させた。その後、未反応のモノマーを真空蒸留によって除去した。

30

【0105】

- 第二工程：ポリアクリレート-ポリ（ビニルピリジン）の合成 -

表1の重合体1に記載の比率のMNP開始剤1種類、第一工程で作製したポリマー、及び、4-ビニルピリジンをフラスコ内（窒素雰囲気下、室温）で均一に混合した。なお、混合中2～4回程度、脱気及びN₂置換処理を行った。その後、100～140℃に加温したオイルバスにて液体を加熱して、2～5時間程度、重合反応を促した。固形分が約90体積%程度に達したら、液体窒素にて冷却し、反応を停止させた。その後、未反応のモノマーを真空蒸留によって除去した。

40

【0106】

- 第三工程：ピリジン骨格を有する重合体の合成 -

表1の重合体1に記載の比率の第二工程で作製したポリマー、及び、グリコールエーテル類をフラスコ内（窒素雰囲気下、室温）で均一に混合した。なお、混合中2～4回程度、脱気及びN₂置換処理を行った。その後、100～140℃に加温したオイルバスにて液体を加熱した。その後、1時間置きに触媒溶液の添加（リチウムメタノレート10%メタノール溶液、0.2質量部）、及び、減圧蒸留を5回繰り返した。液体窒素にて冷却

50

し、反応を停止させた。

【 0 1 0 7 】

また、重合体 2 及び 3 は、表 1 に記載の比率に変更した以外は、重合体 1 の作製方法と同様にして作製した。

【 0 1 0 8 】

上記第三工程で得られたポリマーのゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) 分析、及び、核磁気共鳴分光法 (N M R) 分析により、表 1 に示す分子量 (重量平均分子量、 M w) 及び重合度を確認した。

【 0 1 0 9 】

【表 1】

	重合体1	重合体2	重合体3
第一工程			
NMP開始剤1	12質量部	12質量部	12質量部
NMP開始剤2	4質量部	4質量部	4質量部
n-ブチルアクリレート(nBA)	84質量部	84質量部	84質量部
第二工程			
NMP開始剤2	2質量部	2質量部	2質量部
ポリ(nBA) 第一工程で得たポリマー	66質量部	78質量部	38質量部
4-ビニルピリジン(4VP)	32質量部	20質量部	60質量部
第三工程			
ポリ(nBA-4VP) 第二工程で得たポリマー	33質量部	33質量部	33質量部
ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル Mw = 550g/mol	66質量部	66質量部	66質量部
リチウムメタノラート10%メタノール溶液	1質量部	1質量部	1質量部
重量平均分子量 Mw	17,000	16,500	17,500
重合度(モル比) アクリレート:アルキレングリコール:ピリジン	47:37:16	52:38:10	33:37:30

【 0 1 1 0 】

表 1 に記載の使用した材料の詳細を以下に示す。

N M P 開始剤 1 : N-tert-Butyl-N-(2-Methyl-1-phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl)hydr oxylamine (A l d r i c h 社製、製品番号 7 0 0 7 0 3)

N M P 開始剤 2 : 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxide (A l d r i c h 社製、製品番号 7 1 0 7 3 3)

n - ブチルアクリレート (三菱化学 (株) 製)

4 - ビニルピリジン (東京化成工業 (株) 製、製品番号 V 0 0 2 5)

ポリ (エチレングリコール) メチルエーテル (M w = 5 5 0 g / m o l 、和光純薬工業 (株) 製、製品コード 0 4 1 5 6 1)

リチウムメタノラート 1 0 % メタノール溶液 (A l d r i c h 社製、製品コード 6 2 5 6 2)

【 0 1 1 1 】

< イエロー顔料分散物の作製 >

下記表 2 に示すイエロー顔料分散物 Y M 1 ~ Y M 6 について、以下に記載の方法で作製した。表 2 に記載の組成のうち、顔料以外の成分 8 0 部を S I L V E R S O N 社製ミキサーで攪拌し (1 0 ~ 1 5 分、2, 0 0 0 ~ 3, 0 0 0 回転 / 分)、均一な透明液 (分散剤希釈液) を得た。この透明液 (分散剤希釈液) に顔料を加え、更にミキサーで攪拌し (1 0 ~ 2 0 分、2, 0 0 0 ~ 3, 0 0 0 回転 / 分)、均一な予備分散液を得た。その後、E I G E R 社製の循環型ピーズミル装置 (L a b o r a t o r y M i n i M i l l) を用いて分散処理を実施した。分散条件は直径 0 . 6 5 m m のジルコニアピーズを 1 0 0 部充填し、周速を 1 5 m / s とし、分散時間は 6 0 ~ 1 2 0 分で行った。

【 0 1 1 2 】

【表 2】

		YM1	YM2	YM3	YM4	YM5	YM6
顔料	Paliotol Yellow D1155 (PY185)	20	—	—	20	20	20
	Gromophtal Yellow L 1061 HD (PY151)	—	20	—	—	—	—
	INKJET YELLOW H2G (PY120)	—	—	20	—	—	—
分散剤	重合体1	10	10	10	—	—	—
	Sol32000	—	—	—	10	—	—
	重合体2	—	—	—	—	10	—
	重合体3	—	—	—	—	—	10
モノマー	3MPDDA	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9
禁止剤	UV22	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

10

【 0 1 1 3 】

表 2 に記載の数値の単位は、質量部である。

上記のイエロー顔料分散物 Y M 1 ~ Y M 6 の作製に使用した各成分の詳細は、以下の通りである。また、略号は後述においても同様である。

Paliotol Yellow D1155 (PY185) : イエロー顔料 C. I. Pigment Yellow 185 (B A S F 社製)

Cromophtal Yellow L 1061 HD (PY151) : イエロー顔料 C. I. Pigment Yellow 151 (B A S F 社製)

20

INKJET YELLOW H2G (PY120) : イエロー顔料 C. I. Pigment Yellow 120 (C l a r i a n t 社製)

Sol32000 : 高分子分散剤 (Solsperser 32000、L u b r i z o l 社製)

3 M P D D A : 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールジアクリレート (S R 3 4 1、S a r t o m e r 社製)

U V 2 2 : 4 - ベンジリデン - 2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - シクロヘキサ - 2 , 5 - ジエノン、商品名 I r g a s t a b U V 2 2、B A S F 社製

【 0 1 1 4 】

< マゼンタ顔料分散物の作製 >

下記表 3 に示すマゼンタ顔料分散物 M M 1 ~ M M 6 について、以下に記載の方法で作製した。表 3 に記載の組成のうち、顔料以外の成分 8 0 部を S I L V E R S O N 社製ミキサーで撹拌し (1 0 ~ 1 5 分、2 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 回転 / 分)、均一な透明液 (分散剤希釈液) を得た。この透明液 (分散剤希釈液) に顔料を加え、更にミキサーで撹拌し (1 0 ~ 2 0 分、2 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 回転 / 分)、均一な予備分散液を得た。その後、E I G E R 社製の循環型ビーズミル装置 (L a b o r a t o r y M i n i M i l l) を用いて分散処理を実施した。分散条件は直径 0 . 6 5 m m のジルコニアビーズを 1 0 0 部充填し、周速を 1 5 m / s とし、分散時間は 6 0 ~ 1 2 0 分で行った。

30

【 0 1 1 5 】

【表 3】

		MM1	MM2	MM3	MM4	MM5	MM6
顔料	Irgalite Rubine D 4240 (PR57:1)	20	—	—	20	20	20
	Irgalite Red L 3773 (PR48:4)	—	20	—	—	—	—
	Cinquasia Pink. K 4430 FP (PR122)	—	—	20	—	—	—
分散剤	重合体1	10	10	10	—	—	—
	Sol32000	—	—	—	10	—	—
	重合体2	—	—	—	—	10	—
	重合体3	—	—	—	—	—	10
モノマー	3MPDDA	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9	69.9
禁止剤	UV22	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

10

【 0 1 1 6 】

表 3 に記載の数値の単位は、質量部である。

上記のマゼンタ顔料分散物 M M 1 ～ M M 6 の作製に使用した顔料の詳細は、以下の通りである。

Irgalite Rubine D 4240 : マゼンタ顔料 C. I. Pigment Red 57:1 (B A S F 社製)

Irgalite Red L 3773 : マゼンタ顔料 C. I. Pigment Red 48:4 (B A S F 社製)

Cinquasia Pink K 4430 FP : マゼンタ顔料 C. I. Pigment Red 122 (B A S F 社製)

20

【 0 1 1 7 】

< シアン顔料分散物及びブラック顔料分散物の作製 >

下記表 4 に記載の組成のうち、顔料以外の成分 8 0 部を S I L V E R S O N 社製ミキサーで撹拌し (1 0 ～ 1 5 分、 2 , 0 0 0 ～ 3 , 0 0 0 回転 / 分)、均一な透明液 (分散剤希釈液) を得た。この透明液 (分散剤希釈液) に顔料を加え、更にミキサーで撹拌し (1 0 ～ 2 0 分、 2 , 0 0 0 ～ 3 , 0 0 0 回転 / 分)、均一な予備分散液を得た。その後、E I G E R 社製の循環型ビーズミル装置 (L a b o r a t o r y M i n i M i l l) を用いて分散処理を実施した。分散条件は直径 0 . 6 5 m m のジルコニアビーズを 1 0 0 部充填し、周速を 1 5 m / s とし、分散時間は 3 0 ～ 6 0 分で行った。

【 0 1 1 8 】

30

【表 4】

		CM1	KM1
顔料	Heliogen Blue D 7110 F (PB15:4)	30	—
	MOGUL E (CB)	—	40
分散剤	重合体1	10	10
モノマー	3MPDDA	59.9	49.9
禁止剤	UV22	0.1	0.1

【 0 1 1 9 】

40

表 4 に記載の数値の単位は、質量部である。

表 4 に記載の顔料は、以下の通りである。

Heliogen Blue D 7110 F : シアン顔料 C. I. Pigment Blue 15:4 (P B 1 5 : 4 、 B A S F 社製)

MOGUL E : ブラック顔料 C. I. Pigment Black 7 (カーボンブラック (C B)、C a b o t 社製)

【 0 1 2 0 】

本実施例に使用した分散剤のアミン価を調べたところ、重合体 1 は、 3 8 . 0 m g K O H / g、重合体 2 は 2 8 . 0 m g K O H / g、重合体 3 は 5 8 . 1 m g K O H / g、S o l 3 2 0 0 0 は 1 0 . 3 m g K O H / g であった。

50

なお、アミン価は下記手順によって測定した。分散剤をメチルイソブチルケトンに溶解し、0.01モル/L過塩素酸メチルイソブチルケトン溶液で電位差滴定を行い、mg KOH/g換算したものをアミン価とした。電位差滴定は平沼産業(株)製、自動滴定装置COM-1500を用いて測定した。

【0121】

<インクの作製、及び、予備評価>

表5～表17に記載の組成のうち、顔料分散物以外の成分をSILVERSON社製ミキサーで攪拌し(10～15分、2,000～3,000回転/分)、均一な透明液を得た。この透明液に、上記の通り作製した分散物を添加、攪拌し(10～20分、2,000～3,000回転/分)、インクを得た。なお、作製後のインクは、1.5μmのフィルタ(PROFILE STAR PALL社製)にてろ過処理を実施した。表中の数値は、質量部を示す。

作製後、予備評価として、吐出性、反射濃度、高温経時安定性を評価した。この予備評価で合格したインクのみに対し、実際のプリンターを用いた本評価を行った。

予備評価1(吐出性)：富士フイルムDimatix社製インクジェットヘッド(Q-Class)を搭載した吐出試験機にインクを充填し、15kHzの吐出周波数で、20分間の連続吐出(印字率90%)を実施した。合計10回の連続吐出を実施し、1回当たりのノズル抜け数の平均値で合否を判定した。評価基準は、表18に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

予備評価2(反射濃度)：手動塗布(12μmの塗布バーを使用)により、白色基材(Nユボ80、王子タック(株)製)上に塗布し、500～1,000mJ/cm²の露光条件で硬化し、評価サンプルを作製した。反射濃度を測色計(SpectroEye、Xrite社製、型番i0、観察光源D50、視野角2度)により測定した。反射濃度の数値により合否を判定した。評価基準は、表18に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

予備評価3(高温保存安定性)：作製したインク220gを250mL容量のガラス瓶に充填し、60℃に保持した恒温槽に4週間保管した。作製直後及び経時後のインク粘度をブルックフィールド型粘度計(デジタル粘度計LV DV-I+、Brookfield社製)でそれぞれ測定し、経時での粘度の変化率を算出し、合否を判定した。評価基準は、表18に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

【0122】

【表5】

インクNo.		Y1(5)	Y1(8)	Y1(10)	Y1(20)	Y1(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	64.6	62.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY185分散物 YM1	5	8	10	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	優秀	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	十分	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	優秀	優秀	優秀	優秀	良好
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

【0123】

【表 6】

インクNo.		Y2(5)	Y2(8)	Y2(10)	Y2(20)	Y2(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	64.6	62.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY151分散物 YM2	5	8	10	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	十分	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	大きく不足	大きく不足	不足	十分	優秀
	高温保存安定性	良好	良好	良好	良好	十分
備考		不合格	不合格	不合格	合格	不合格

10

【 0 1 2 4 】

【表 7】

インクNo.		Y3(5)	Y3(8)	Y3(10)	Y3(20)	Y3(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	64.6	62.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY120分散物 YM3	5	8	10	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	良好	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	大きく不足	不足	不足	十分	優秀
	高温保存安定性	十分	十分	十分	十分	不足
備考		不合格	不合格	不合格	合格	不合格

20

30

【 0 1 2 5 】

【表 8】

インクNo.		Y4(5)	Y4(8)	Y4(10)	Y4(20)	Y4(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	64.6	62.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY185分散物 YM4	5	8	10	20	25
予備評価	吐出性	良好	良好	良好	十分	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	十分	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	十分	十分	十分	十分	不足
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

10

【 0 1 2 6 】

【表 9】

インクNo.		Y5(5)	Y5(8)	Y5(10)	Y5(20)	Y5(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	64.6	62.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY185分散物 YM5	5	8	10	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	優秀	不足
	手塗布(反射濃度)	不足	十分	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	良好	良好	良好	十分	十分
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

20

30

【 0 1 2 7 】

【表 1 0】

インクNo.		Y6(5)	Y6(8)	Y6(10)	Y6(20)	Y6(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	64.6	62.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY185分散物 YM6	5	8	10	20	25
予備評価	吐出性	良好	良好	良好	十分	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	十分	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	優秀	優秀	優秀	優秀	優秀
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

10

【 0 1 2 8】

【表 1 1】

インクNo.		M1(5)	M1(12)	M1(15)	M1(20)	M1(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	60.6	57.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PR57:1分散物 MM1	5	12	15	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	良好	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	良好	優秀	優秀	優秀
	高温保存安定性	優秀	優秀	優秀	良好	十分
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

20

30

【 0 1 2 9】

【表 1 2】

インクNo.		M2(5)	M2(12)	M2(15)	M2(20)	M2(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	60.6	57.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PR48:4分散物 MM2	5	12	15	20	25
予備評価	吐出性	優秀	良好	十分	不足	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	大きく不足	十分	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	優秀	優秀	優秀	良好	十分
備考		不合格	不合格	合格	不合格	不合格

10

【 0 1 3 0 】

【表 1 3】

インクNo.		M3(5)	M3(12)	M3(15)	M3(20)	M3(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	60.6	57.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PR122分散物 MM3	5	12	15	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	不足	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	大きく不足	大きく不足	不足	十分	良好
	高温保存安定性	十分	十分	十分	不足	大きく不足
備考		不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

20

30

【 0 1 3 1 】

【表 1 4】

インクNo.		M4(5)	M4(12)	M4(15)	M4(20)	M4(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	60.6	57.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PR57:1分散物 MM4	5	12	15	20	25
予備評価	吐出性	良好	良好	良好	十分	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	良好	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	十分	十分	十分	十分	不足
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

10

【 0 1 3 2 】

【表 1 5】

インクNo.		M5(5)	M5(12)	M5(15)	M5(20)	M5(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	60.6	57.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PR57:1分散物 MM5	5	12	15	20	25
予備評価	吐出性	優秀	優秀	優秀	良好	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	良好	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	良好	良好	良好	良好	十分
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

20

30

【 0 1 3 3 】

【表 1 6】

インクNo.		M6(5)	M6(12)	M6(15)	M6(20)	M6(25)
モノマー	3MPDDA	67.6	60.6	57.6	52.6	47.6
	DVE3	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PR57:1分散物 MM6	5	12	15	20	25
予備評価	吐出性	良好	良好	良好	十分	大きく不足
	手塗布(反射濃度)	不足	良好	良好	優秀	優秀
	高温保存安定性	優秀	優秀	優秀	優秀	良好
備考		不合格	合格	合格	合格	不合格

10

【 0 1 3 4】

【表 1 7】

インクNo.		C	K
モノマー	3MPDDA	62.6	72.6
	DVE3	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1
顔料分散物	シアン分散物 CM1	10	—
	ブラック分散物 KM1	—	8
予備評価	吐出性	優秀	優秀
	手塗布(反射濃度)	優秀	優秀
	高温保存安定性	優秀	優秀
備考		合格	合格

20

30

【 0 1 3 5】

【表 18】

		優秀	良好	十分	不足	大きく不足
予備評価	吐出性	0.2未満	0.2以上 0.5未満	0.5以上 1.0未満	1.0以上 1.5未満	1.5以上
	手塗布(反射濃度) イエローインク	2.0以上	1.9以上 2.0未満	1.8以上 1.9未満	1.6以上 1.8未満	1.6未満
	手塗布(反射濃度) マゼンタインク	1.9以上	1.8以上 1.9未満	1.7以上 1.8未満	1.5以上 1.7未満	1.5未満
	手塗布(反射濃度) シアンインク	2.2以上	2.1以上 2.2未満	2.0以上 2.1未満	1.8以上 2.0未満	1.8未満
	手塗布(反射濃度) ブラックインク	2.0以上	1.9以上 2.0未満	1.8以上 1.9未満	1.6以上 1.8未満	1.6未満
	高温保存安定性	5%未満	5%以上 10%未満	10%以上 20%未満	20%以上 25%未満	25%以上

10

【0136】

なお、表5～表17に記載の各成分の数値の単位は、質量部である。

上述した以外の使用した各成分の詳細は、以下の通りである。また、略号は後述においても同様である。

DVE3：トリエチレングリコールジビニルエーテル、ISP Europe社製

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート、SR350、Sartomer社製

20

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シド、BASF社製、分子量419

Speedcure 7010：1,3-di({ α -[1-chloro-9-oxo-9H-thioxanthen-4-yl]oxy}acetyl)poly[oxy(1-methylethylene)]oxy)-2,2-bis({ α -[1-chloro-9-oxo-9H-thioxanthen-4-yl]oxy}acetyl)poly[oxy(1-methylethylene)]oxymethyl)propane、CAS No. 10035-67-83-6、Lambson社製、分子量1,899

Byk 307：ポリジメチルシロキサン系界面活性剤、BYK Chemie社製 BYK-307

【0137】

30

<実機プリンターでの印刷評価(色再現域、色濃度)>

上記の予備評価で合格したインクを表19～表28の組み合わせで、実機プリンター(Acuity Advance HS HD3545、富士フイルム(株)製)に充填し、色再現域及び色濃度の評価に用いるサンプルを印刷した。シアンインク及びブラックインクは、表17に記載のインクCとインクKを用いた。基材としては、白色基材(Nユポ80、王子タック(株)製)を用いた。

色再現域の分析(2次色)には、市販のカラーマネージメントソフトウェア(Product Inspector 7、Colorgate社)を利用した。分析に用いた印刷イメージは、上記ソフトウェアに備え付けのCMYK Profiling Target A4 (Eye One i0)を用いた。測色は、市販の測色計(Eye One i0、グレッグ・マクベス社)により実施した。測色の結果のうち、L値が30、50及び70の時の青領域($a^* > 0$, $b^* < 0$)と赤領域($a^* > 0$, $b^* > 0$)との彩度C(Red)、C(Blue)を、上記ソフトウェアにて読み取り、色再現域の評価に用いた。

40

色再現域の分析(単色)、及び、色濃度の評価に用いたサンプルは、イエロー100%、マゼンタ100%、レッド100%、ブルー100%、グリーン100%の条件で印刷したサンプルを利用した。なお、ここで100%とは、同機標準インクのK1インクシリーズ(KI867、KI215、KI052、FujiFilm Speciality Ink Systems社製)の印刷条件を準拠して印刷した場合に得られる最高インク量の条件である。測色は、市販の測色計(Eye One i0、グレッグ・マクベス社)により実施した。

50

色再現性、及び、色濃度の評価基準は、表 2 9 に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

【 0 1 3 8 】

< 連続印刷安定性 >

上記の予備評価で合格したインクを表 1 9 ~ 表 2 8 の組み合わせで、実機プリンター (Acuity Advance HS HD3545、富士フイルム (株) 製) に充填し、4 カラーブラック (全色 1 0 0 % の印刷条件) の大判画像 (サイズ 1 . 2 m × 2 . 0 m) を 1 0 枚印刷した。連続印刷安定性の評価のために、印刷中の抜け数を記録した。連続印刷安定性の評価基準は、表 2 9 に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

【 0 1 3 9 】

【表 1 9】

		実施例1		実施例2		実施例3		
イエローインク	インクNo.	Y1(8)		Y1(10)		Y1(20)		
	顔料	PY185	1.6wt%	PY185	2.0wt%	PY185	4.0wt%	
	分散剤	重合体1		重合体1		重合体1		
マゼンタインク	インクNo.	M1(15)		M1(15)		M1(15)		
色再現性	L=30	C(Red)	59.7	十分	63.1	優秀	66.2	優秀
		C(Blue)	56.0	優秀	54.5	優秀	55.7	優秀
	L=50	C(Red)	73.9	良好	78.1	優秀	81.9	優秀
		C(Blue)	70.5	優秀	70.1	優秀	70.0	優秀
	L=70	C(Red)	72.1	良好	76.2	優秀	79.9	優秀
		C(Blue)	38.5	優秀	37.3	優秀	38.0	優秀
	Y単色	C(Yellow)	101.5	十分	107.2	優秀	112.4	優秀
	M単色	C(Magenta)	78.0	優秀	78.9	優秀	78.4	優秀
色濃度	R2次色		2.1	良好	2.1	良好	2.2	優秀
	Y単色		1.8	良好	1.9	優秀	2.1	優秀
	M単色		1.7	良好	1.7	良好	1.7	良好
連続印刷安定性		M	優秀		優秀		十分	
		Y	優秀		優秀		十分	

【 0 1 4 0 】

10

20

30

【表 2 0】

		比較例1		比較例2		
イエローインク	インクNo.	Y2(20)		Y3(20)		
	顔料	PY151	4.0wt%	PY120	4.0wt%	
	分散剤	重合体1		重合体1		
マゼンタインク	インクNo.	M1(15)		M1(15)		
色再現性	L=30	C(Red)	53.0	不足	53.6	不足
		C(Blue)	55.1	優秀	55.4	優秀
	L=50	C(Red)	65.6	不足	65.9	不足
		C(Blue)	70.8	優秀	70.1	優秀
	L=70	C(Red)	64.0	不足	64.8	不足
		C(Blue)	39.0	優秀	38.1	優秀
	Y単色	C(Yellow)	90.1	不足	91.1	不足
	M単色	C(Magenta)	77.3	良好	78.9	優秀
色濃度	R2次色		2.0	十分	2.0	十分
	Y単色		1.7	十分	1.7	十分
	M単色		1.7	良好	1.7	良好
連続印刷安定性		M	十分		十分	
		Y	十分		十分	

【 0 1 4 1 】

【表 2 1】

		実施例4		実施例5		実施例6		
イエローインク		インクNo.	Y4(8)		Y4(10)		Y4(20)	
		顔料	PY185	1.6wt%	PY185	2.0wt%	PY185	4.0wt%
		分散剤	Sol32000		Sol32000		Sol32000	
マゼンタインク		インクNo.	M1(15)		M1(15)		M1(15)	
色再現性	L=30	C(Red)	58.9	十分	62.0	良好	65.5	優秀
		C(Blue)	55.2	優秀	54.8	良好	54.8	優秀
	L=50	C(Red)	72.9	良好	76.7	良好	81.0	優秀
		C(Blue)	69.8	良好	70.6	優秀	69.6	良好
	L=70	C(Red)	71.2	良好	74.8	良好	79.0	優秀
		C(Blue)	38.8	優秀	38.8	優秀	38.2	優秀
	Y単色	C(Yellow)	100.1	十分	105.3	良好	111.2	優秀
	M単色	C(Magenta)	78.8	優秀	78.4	優秀	77.5	良好
色濃度	R2次色		2.1	良好	2.1	良好	2.2	優秀
	Y単色		1.8	良好	1.9	優秀	2.1	優秀
	M単色		1.7	良好	1.7	良好	1.7	良好
連続印刷安定性		M	優秀		優秀		十分	
		Y	優秀		優秀		十分	

【 0 1 4 2 】

【表 2 2】

		実施例7		実施例8		実施例9		
イエローインク	インクNo.	Y5(8)		Y5(10)		Y5(20)		
	顔料	PY185	1.6wt%	PY185	2.0wt%	PY185	4.0wt%	
	分散剤	重合体2		重合体2		重合体2		
マゼンタインク	インクNo.	M1(15)		M1(15)		M1(15)		
色再現性	L=30	C(Red)	59.7	十分	63.0	優秀	66.0	優秀
		C(Blue)	55.5	優秀	55.6	優秀	55.0	優秀
	L=50	C(Red)	73.9	良好	78.0	優秀	81.7	優秀
		C(Blue)	70.0	優秀	69.8	良好	70.6	優秀
	L=70	C(Red)	72.1	良好	76.1	優秀	79.8	優秀
		C(Blue)	38.0	優秀	38.3	優秀	37.6	優秀
	Y単色	C(Yellow)	101.4	十分	107.0	優秀	112.2	優秀
	M単色	C(Magenta)	78.6	優秀	78.8	優秀	77.4	良好
色濃度	R2次色		2.1	良好	2.1	良好	2.2	優秀
	Y単色		1.8	良好	1.9	優秀	2.1	優秀
	M単色		1.7	良好	1.7	良好	1.7	良好
連続印刷安定性		M	優秀		優秀		十分	
		Y	優秀		優秀		十分	

【 0 1 4 3 】

【表 2 3】

		実施例10		実施例11		実施例12		
イエローインク	インクNo.	Y5(8)		Y5(10)		Y5(20)		
	顔料	PY185	1.6wt%	PY185	2.0wt%	PY185	4.0wt%	
	分散剤	重合体3		重合体3		重合体3		
マゼンタインク	インクNo.	M1(15)		M1(15)		M1(15)		
色再現性	L=30	C(Red)	59.5	十分	62.5	優秀	65.9	優秀
		C(Blue)	55.8	優秀	54.8	優秀	55.9	優秀
	L=50	C(Red)	73.7	良好	77.4	優秀	81.6	優秀
		C(Blue)	69.6	良好	69.7	良好	71.1	優秀
	L=70	C(Red)	71.9	良好	75.5	優秀	79.6	優秀
		C(Blue)	37.5	優秀	38.7	優秀	39.0	優秀
	Y単色	C(Yellow)	101.1	十分	106.2	優秀	112.0	優秀
	M単色	C(Magenta)	78.7	優秀	77.8	良好	78.7	優秀
色濃度	R2次色		2.1	良好	2.1	良好	2.2	優秀
	Y単色		1.8	良好	1.9	優秀	2.1	優秀
	M単色		1.7	良好	1.7	良好	1.7	良好
連続印刷安定性		M	優秀		優秀		十分	
		Y	優秀		優秀		十分	

【 0 1 4 4 】

【表 2 4】

		実施例13		実施例14		実施例15		
マゼンタインク		インクNo.	M1(12)		M1(15)		M1(20)	
		顔料	PR57:1	2.4wt%	PR57:1	3.0wt%	PR57:1	4.0wt%
		分散剤	重合体1		重合体1		重合体1	
イエローインク		インクNo.	Y1(10)		Y1(10)		Y1(10)	
色再現性	L=30	C(Red)	56.8	十分	63.1	優秀	64.4	優秀
		C(Blue)	44.3	十分	55.4	優秀	58.2	優秀
	L=50	C(Red)	70.3	良好	78.1	優秀	79.6	優秀
		C(Blue)	56.0	十分	70.1	優秀	73.6	優秀
	L=70	C(Red)	68.4	十分	76.2	優秀	77.7	優秀
		C(Blue)	30.5	十分	38.1	優秀	40.0	優秀
	Y単色	C(Yellow)	107.3	優秀	107.3	優秀	106.9	優秀
	M単色	C(Magenta)	75.2	十分	78.0	優秀	81.3	優秀
色濃度	R2次色		2.0	十分	2.1	良好	2.3	優秀
	Y単色		1.9	優秀	1.9	優秀	1.9	優秀
	M単色		1.6	十分	1.7	良好	1.9	優秀
連続印刷安定性		M	優秀		優秀		十分	
		Y	優秀		優秀		十分	

【 0 1 4 5 】

【表 2 5】

		比較例3			比較例4	
マゼンタインク		インクNo.	M2(12)		M2(15)	
		顔料	PR48:4	2.4wt%	PR48:4	3.0wt%
		分散剤	重合体1		重合体1	
イエローインク		インクNo.	Y1(10)		Y1(10)	
色再現性	L=30	C(Red)	52.6	不足	58.4	十分
		C(Blue)	29.1	不足	36.2	不足
	L=50	C(Red)	76.6	良好	85.0	優秀
		C(Blue)	40.2	不足	50.2	不足
	L=70	C(Red)	70.5	良好	78.3	優秀
		C(Blue)	32.0	十分	41.2	優秀
	Y単色	C(Yellow)	106.6	優秀	107.8	優秀
	M単色	C(Magenta)	79.4	優秀	82.2	優秀
色濃度	R2次色		1.9	不足	2.0	十分
	Y単色		1.9	優秀	1.9	優秀
	M単色		1.5	十分	1.6	十分
連続印刷安定性		M	優秀		良好	
		Y	優秀		良好	

【 0 1 4 6 】

【表 2 6】

		実施例16		実施例17		実施例18		
マゼンタインク		インクNo.	M4(12)		M4(15)		M4(20)	
		顔料	PR57:1	2.4wt%	PR57:1	3.0wt%	PR57:1	4.0wt%
		分散剤	Sol32000		Sol32000		Sol32000	
イエローインク		インクNo.	Y1(10)		Y1(10)		Y1(10)	
色再現性	L=30	C(Red)	54.0	十分	60.0	良好	62.0	良好
		C(Blue)	42.1	十分	52.6	良好	55.3	優秀
	L=50	C(Red)	66.8	十分	74.2	良好	76.5	良好
		C(Blue)	53.2	十分	66.6	良好	70.0	優秀
	L=70	C(Red)	65.0	十分	72.4	良好	73.4	良好
		C(Blue)	29.0	十分	36.2	良好	38.0	優秀
	Y単色	C(Yellow)	107.8	優秀	106.6	優秀	107.1	優秀
	M単色	C(Magenta)	73.1	十分	74.9	良好	77.9	良好
色濃度	R2次色		2.0	十分	2.1	良好	2.3	優秀
	Y単色		1.9	優秀	1.9	優秀	1.9	優秀
	M単色		1.6	十分	1.7	良好	1.9	優秀
連続印刷安定性		M	優秀		良好		十分	
		Y	優秀		良好		十分	

【 0 1 4 7 】

【表 2 7】

		実施例19		実施例20		実施例21		
マゼンタインク		インクNo.	M5(12)		M5(15)		M5(20)	
		顔料	PR57:1	2.4wt%	PR57:1	3.0wt%	PR57:1	4.0wt%
		分散剤	重合体2		重合体2		重合体2	
イエローインク		インクNo.	Y1(10)		Y1(10)		Y1(10)	
色再現性	L=30	C(Red)	56.8	十分	63.1	優秀	64.4	優秀
		C(Blue)	44.3	十分	55.3	優秀	58.1	優秀
	L=50	C(Red)	70.4	良好	77.9	良好	79.6	優秀
		C(Blue)	56.0	十分	70.3	優秀	73.7	優秀
	L=70	C(Red)	68.3	十分	76.4	優秀	77.7	優秀
		C(Blue)	30.5	十分	38.3	優秀	40.1	優秀
	Y単色	C(Yellow)	107.1	優秀	107.4	優秀	108.1	優秀
	M単色	C(Magenta)	75.4	十分	77.7	良好	80.9	優秀
色濃度	R2次色		2.0	十分	2.1	良好	2.3	優秀
	Y単色		1.9	優秀	1.9	優秀	1.9	優秀
	M単色		1.6	十分	1.7	良好	1.9	優秀
連続印刷安定性		M	優秀		優秀		十分	
		Y	優秀		優秀		十分	

【 0 1 4 8 】

【表 28】

		実施例22		実施例23		実施例24		
マゼンタインク	インクNo.	M6(12)		M6(15)		M6(20)		
	顔料	PR57:1	2.4wt%	PR57:1	3.0wt%	PR57:1	4.0wt%	
	分散剤	重合体3		重合体3		重合体3		
イエローインク	インクNo.	Y1(10)		Y1(10)		Y1(10)		
色再現性	L=30	C(Red)	56.6	十分	62.9	良好	64.5	優秀
		C(Blue)	44.2	十分	55.0	優秀	58.1	優秀
	L=50	C(Red)	70.3	良好	77.7	良好	79.6	優秀
		C(Blue)	55.9	十分	70.1	優秀	73.6	優秀
	L=70	C(Red)	68.2	十分	75.9	優秀	77.5	優秀
		C(Blue)	30.4	十分	38.2	優秀	39.1	優秀
	Y単色	C(Yellow)	106.2	優秀	106.6	優秀	108.0	優秀
	M単色	C(Magenta)	74.8	十分	77.6	良好	81.2	優秀
色濃度	R2次色		2.0	十分	2.1	良好	2.3	優秀
	Y単色		1.9	優秀	1.9	優秀	1.9	優秀
	M単色		1.6	十分	1.7	良好	1.9	優秀
連続印刷安定性		M	優秀		良好		十分	
		Y	優秀		良好		十分	

【0149】

【表 29】

			優秀	良好	十分	不足
色再現性	L=30	C(Red)	63以上	60以上63未満	54以上60未満	54未満
		C(Blue)	54以上	50以上54未満	40以上50未満	40未満
	L=50	C(Red)	78以上	70以上78未満	66以上70未満	66未満
		C(Blue)	70以上	60以上70未満	52以上60未満	52未満
	L=70	C(Red)	75以上	70以上75未満	65以上70未満	65未満
		C(Blue)	37以上	33以上37未満	29以上33未満	29未満
	Y単色	C(Yellow)	106以上	103以上106未満	100以上103未満	100未満
	M単色	C(Magenta)	78以上	76以上78未満	73以上76未満	73未満
色濃度	R2次色		2.2以上	2.1以上2.2未満	2.0以上2.1未満	2.0未満
	Y単色		1.9以上	1.8以上1.9未満	1.7以上1.8未満	1.7未満
	M単色		1.8以上	1.7以上1.8未満	1.5以上1.7未満	1.5未満
連続印刷安定性			0又は1	2又は3	4又は5	5を超える

【0150】

<インクの作製、及び、評価>

表30に記載の組成のうち、顔料分散物以外の成分をSILVERSON社製ミキサーで攪拌し(10～15分、2,000～3,000回転/分)、均一な透明液を得た。この透明液に、上記の通り作製した分散物を添加、攪拌し(10～20分、2,000～3,000回転/分)、インクを得た。なお、作製後のインクは、1.5μmのフィルター(PROFILE STAR PALL社製)にてろ過処理を実施した。表30中の数値は、質量部を示す。

【0151】

上記の予備評価で合格したインクを表30の組み合わせで、実機プリンター(Acuity A

10

20

30

40

50

dvance HS HD3545、富士フィルム（株）製）に充填し、色再現域及び色濃度の評価に用いるサンプルを印刷した。シアン、ブラックインクは、表 17 に記載のインク C とインク K を用いた。基材としては、白色基材（Nユボ 80、王子タック（株）製）を用いた。

評価方法（吐出性と色再現域）：評価項目のうち色再現域と連続印刷安定性は、表 19 ～ 表 28 のインクと同じ方法で評価した。色再現域及び連続印刷安定性の評価基準は、表 31 に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

評価方法（臭気）：実機プリンター（Acuity Advance HS HD3545、富士フィルム（株）製）にて、レッド 100% の条件で 10 cm × 10 cm の印刷物を作成した。印刷終了後 10 分以内に、印刷物を 500 mL の容量の大口ガラス瓶に入れしっかりと密閉し、3 日間放置した。3 日後、臭気について官能評価を実施した。評価基準は不快な臭気を感じる人数をカウントすることにより実施し、評価基準は表 31 に示す通りである。このうち、優秀、良好、及び、十分を合格と判定した。

評価方法（室温保存安定性（ろ過））：作製したインク 220 g を 250 mL 容量のガラス瓶に充填し、25 に保持した恒温槽に 50 週間保管した。50 週後のフィルタータイム（10 mL 及び 50 mL のフィルタータイム、T（10）及び T（50））を測定した。フィルターは、ポリプロピレン製ディスクフィルター（PEPLYN PLUS シリーズ（25 mm 直径、7 μm 精度）、Parker 社）を用いた。ろ過中の容器内の圧力は、400 mBar（40 kPa）になるように設定した。また、ろ過直前にインク温度が 25 になるよう、恒温槽にインクを 30 分程度保管した。室温保存安定性（ろ過）は、下記式で算出される値で合否を判定した。評価基準は、表 30 に示す通りであり、優秀、良好、及び、十分が合格と判定した。

ろ過性（フィルターインデックス）= $T(50) \div (T(10) \times 5)$

【0152】

【表 30】

インクセットNo.		YMインクセット1		YMインクセット2		YMインクセット3		YMインクセット4	
モノマー	3MPDDA	62.6	57.6	62.6	57.6	77.6	72.6	60.6	55.6
	DVE3	15.0	15.0	—	—	—	—	15.0	15.0
	TMPTA	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	VEEA	—	—	15.0	15.0	—	—	—	—
	PEA	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0
重合開始剤	Irgacure819	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Speedcure7010	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV22	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
界面活性剤	Byk 307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散物	PY185分散物 YM1	10	—	10	—	10	—	10	—
	PR57:1分散物 MM1	—	15	—	15	—	15	—	15
評価	色再現域	全領域で優秀		全領域で優秀		全領域で優秀		全領域で優秀	
	連続印刷安定性	優秀		優秀		優秀		優秀	
	臭気	優秀		十分		優秀		十分	
	室温保存安定性(ろ過)	優秀		良好		十分		良好	

【0153】

【表 3 1】

			優秀	良好	十分	不足
色再現性	L=30	C(Red)	63以上	60以上63未満	54以上60未満	54未満
		C(Blue)	54以上	50以上54未満	40以上50未満	40未満
	L=50	C(Red)	78以上	70以上78未満	66以上70未満	66未満
		C(Blue)	70以上	60以上70未満	52以上60未満	52未満
	L=70	C(Red)	75以上	70以上75未満	65以上70未満	65未満
		C(Blue)	37以上	33以上37未満	29以上33未満	29未満
	Y単色	C(Yellow)	106以上	103以上106未満	100以上103未満	100未満
	M単色	C(Magenta)	78以上	76以上78未満	73以上76未満	73未満
連続印刷安定性			0又は1	2又は3	4又は5	5を超える
臭気			0又は1人	2又は3人	4又は5人	5人を超える
室温保存安定性(ろ過)			1.1未満	1.1以上1.5未満	1.5以上2.0未満	2.0以上

10

【0 1 5 4】

なお、表 3 0 に記載の各成分の数値の単位は、質量部である。

また、上述した以外の表 3 0 に記載の各成分は、以下の通りである。

V E E A : アクリル酸 2 - (2 - ビニロキシエトキシ) エチル、(株) 日本触媒製

P E A : フェノキシエチルアクリレート、S a r t o m e r 社製 S R 3 3 9 C

20

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2013/133123(WO, A1)

特許第5156964(JP, B1)

特開2008-208189(JP, A)

特開2007-291342(JP, A)

特表2002-526254(JP, A)

特開2012-203146(JP, A)

特開2011-84727(JP, A)

特開2007-261206(JP, A)

特開2009-221374(JP, A)

特開2006-057071(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 13/00

B41J 2/01、 2/165 - 2/185、

2/21 - 2/215

B41M 5/00 - 5/52

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)