

(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2010-59244  
(P2010-59244A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

(51) Int.Cl.	F 1	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 4JO39
	B41J 3/04 1O1Y	
	B41J 3/04 1O1Z	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁)

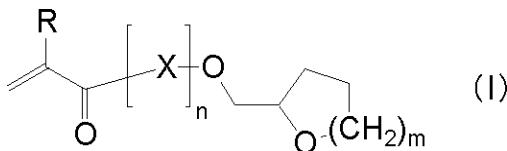
(21) 出願番号	特願2008-223776 (P2008-223776)	(71) 出願人	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成20年9月1日 (2008.9.1)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	中村 一平 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
			F ターム (参考) 2C056 EA04 FC02 HA44
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物及びインクジェット記録方法

## (57) 【要約】

【課題】放射線の照射に対して高感度で硬化し、インクジェット記録用として用いた場合においても、吐出安定性に優れ、柔軟で被記録媒体との密着性に優れた画像を形成しうる活性放射線硬化型のインク組成物及び該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】(A)下記一般式(I)で表される重合性化合物と、(B)(A)成分とは構造が異なる重合性化合物と、(C)光開始剤と、を含有するインク組成物である。下記一般式(I)中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Xは2価の有機基を表す。mは1または2の整数を表し、nは1~20の整数を表す。



10

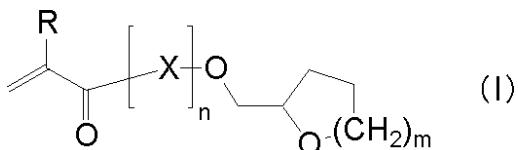
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 下記一般式(I)で表される重合性化合物と、  
 (B) (A)成分とは構造が異なる重合性化合物と、  
 (C) 光開始剤と、  
 を含有するインク組成物。

## 【化 1】



10

一般式(I)中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Xは2価の有機基を表す。mは1または2の整数を表し、nは1～20の整数を表す。

## 【請求項 2】

(D) 着色剤をさらに含有する請求項1に記載のインク組成物。

## 【請求項 3】

インクジェット記録用である請求項1又は請求項2に記載のインク組成物。

## 【請求項 4】

(i - 1) 被記録媒体上に、請求項3に記載のインクジェット記録用インク組成物を吐出する工程、及び、

(i - 2) 吐出されたインクジェット記録用インク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程、

を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、活性放射線の照射により硬化する、インクジェット記録用として有用なインク組成物、及び、該インクジェット記録用のインク組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

画像データ信号に基づき、紙などの被記録媒体に画像を形成する画像記録方法として、電子写真方式、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。電子写真方式は、感光体ドラム上に帯電及び露光により静電潜像を形成するプロセスを必要とし、システムが複雑となり、結果的に製造コストが高価になるなどの問題がある。また熱転写方式は、装置は安価であるが、インクリボンを用いるため、ランニングコストが高く、かつ廃材が出るなどの問題がある。

一方、インクジェット方式は、安価な装置で、且つ、必要とされる画像部のみにインクを吐出し被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率よく使用でき、ランニングコストが安い。更に、インクジェット方式は、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

40

## 【0003】

インクジェット記録用のインク組成物に用いられる、紫外線などの活性放射線の照射により硬化可能なインク組成物(放射線硬化型インク組成物)としては、高感度で硬化し、高画質の画像を形成しうるものが求められている。

## 【0004】

放射線硬化型インク組成物の高感度化を達成することにより、活性放射線の照射による高い硬化性が得られるため、消費電力の低減や活性放射線発生器への負荷軽減による機器の高寿命化などの利点の他、未硬化の低分子物質の揮発抑制、形成された画像強度の低下

50

抑制などの種々の利点をも有することになる。また、放射線硬化型インク組成物の高感度化による硬化被膜強度の向上は、このインク組成物により形成した画像部に高い強度と耐久性をもたらすことになる。

#### 【0005】

紫外線硬化型のインク組成物としては、例えば、単官能モノマー又は多官能モノマーのうち、互いに異なる官能基を有するモノマーを組み合わせて用いるインク組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、放射線硬化性組成物として多官能アクリレートを含む組成物が提案されている（例えば、特許文献2参照）。これらのインク組成物は硬化速度に優れ、滲みのない画像を形成しうるものの、硬化時の体積収縮により、被記録媒体との接着性（密着性）が低下するという問題を有していた。

10

#### 【0006】

また、紫外線硬化型のインク組成物における被記録媒体との接着性に関しては、被記録媒体への接着性および硬化後の柔軟性を促進する成分として、N-ビニルラクタムを用いた放射線硬化性インクジェットインク組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、N-ビニルカプロラクタムに代表されるN-ビニルラクタム類は、アクリレート等の汎用のラジカル重合性モノマーとの共重合性の低さに起因して、硬化後のインク画像表面のペトツキや、低分子量成分が表面より滲出する所詮なき出しなどが発生する懸念があり、さらに、N-ビニルラクタム類の反応性に起因してインクの粘度が上昇するなど保存安定性に劣るなど種々の問題があった。

20

#### 【0007】

このように、被記録媒体との接着性に優れ、優れた硬化感度、画像強度を維持しながらも、インクジェット装置に用いた際ににおける安定性や安全性に優れたインク組成物が望まれているが、未だ提供されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平5-214280号公報

【特許文献2】特開平8-41133号公報

【特許文献3】特表2004-514014号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明の目的は、活性放射線の照射に対して感度が高く、硬化性に優れた画像を形成することができ、硬化後の画像と被記録媒体との接着性が良好なインク組成物、特に、インクジェット装置に用いた際ににおける吐出安定性に優れ、インクジェット記録用として好適なインク組成物、及び、該インク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、インク組成物に特定の化合物を使用することにより、前記課題を解決しうることを見出し、本発明の活性放射線の照射により硬化しうるインク組成物、及び、本発明のインク組成物を用いたインクジェット記録方法を完成するに至った。

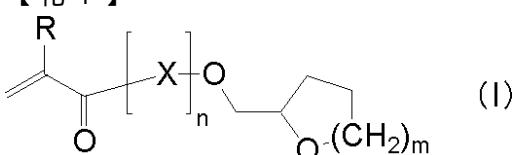
40

#### 【0010】

即ち、本発明の硬化性を有するインク組成物は、(A)下記一般式(I)で表される重合性化合物と、(B)(A)成分とは構造が異なる重合性化合物と、(C)光開始剤と、を含有することを特徴とする。

#### 【0011】

#### 【化1】



50

## 【0012】

前記一般式(Ⅰ)中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Xは2価の有機基を表す。mは1または2の整数を表し、nは1~20の整数を表す。

特に、本発明のインク組成物の好適な態様の一つは、(D)着色剤を更に含有する態様であり、これにより、本発明のインク組成物により着色画像を形成することができる。このような本発明のインク組成物は、吐出安定性に優れることから、インクジェット記録用として特に有用である。

## 【0013】

また、本発明のインクジェット記録方法は、(i-1)被記録媒体上に、本発明のインクジェット記録用のインク組成物を吐出する工程、及び、(i-2)吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。  
10

## 【0014】

即ち、硬化性インク組成物に上記一般式(Ⅰ)で表される重合性化合物を含むことによって、フラン環またはピラン環および連結基の特異的な構造により活性放射線に対する硬化感度向上と、硬化後の被膜(画像)の柔軟性を両立しうるとともに、被印刷媒体への親和性・相溶性が向上したためにインク画像の密着性が改良できるものと推測される。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、活性放射線の照射に対して感度が高く、硬化性に優れた画像を形成することができ、硬化後の画像と被記録媒体との接着性が良好なインク組成物、特には、インクジェット装置に用いた際における吐出安定性に優れ、インクジェット記録用として好適なインク組成物、及び、該本発明のインク組成物を用いたインクジェット記録方法を提供することができる。  
20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

## [インク組成物]

本発明のインク組成物は、(A)一般式(Ⅰ)で表される重合性化合物と、(B)(A)成分とは構造が異なる重合性化合物と、(C)光開始剤と、を含有することを特徴とするものであり、活性放射線の照射により硬化する特性を有する。以下、このような特性を有するインク組成物を放射線硬化性インク組成物と称する。  
30

以下、本発明の放射線硬化性インク組成物に必須の成分について順次説明する。

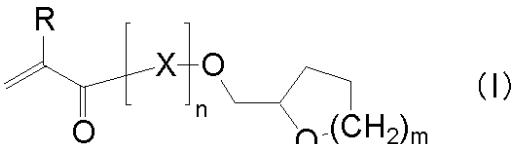
## 【0017】

## &lt;(A)一般式(Ⅰ)で表される重合性化合物&gt;

本発明の放射線硬化性インク組成物は、(A)下記一般式(Ⅰ)で表される重合性化合物(以下、適宜「特定重合性化合物」と称する。)を含有する。

## 【0018】

## 【化2】



## 【0019】

前記一般式(Ⅰ)式中、Rは水素原子またはメチル基を表し、Xは2価の有機基を表す。mは1または2の整数を表し、nは1~20の整数を表す。

本発明に用いる(A)特定重合性化合物としては、一般式(Ⅰ)で表される化合物に包含されるものであれば、いずれの化合物であってもよい。以下に、なかでも好ましい化合物を例示するが本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0020】

一般式(Ⅰ)で、Rは水素原子又はメチル基を表し、放射線硬化性インク組成物の硬化

10

20

30

40

50

性の観点からは、Rは水素原子であることが好ましい。

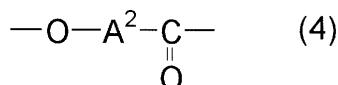
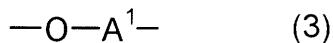
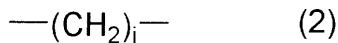
【0021】

一般式(I)におけるXは、2価の有機基であり、該有機基としては、例えば、炭素原子数2~12のアルキレン基、または、炭素数1~12のアルキレン基中のメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)の1或いは2以上が、エーテル結合(-O-)、カルボニル基(-CO-)および-NH-から選択される構造により置換されてなる2価の有機基が好ましく、該2価の有機基は、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、水酸基より選択される置換基により置換されていてもよい。

なお、Xとして好ましい2価の有機基としては下記式(2)~式(4)で表される基が挙げられる。また、Xで表される2価の有機連結基は、式(2)~式(4)で表される基が複数組み合わされて構成されていてもよい。

【0022】

【化3】



【0023】

式(2)において、jは1~12の整数を表し、この場合、Xは炭素数1~12のアルキレン基を表す。Xが式(2)で表される基である場合、特定重合性化合物の粘度、臭気の観点から、jは4~8の整数であることが好ましい。

式(3)において、A<sup>1</sup>は炭素原子数2~4の直鎖状または分岐鎖を有するアルキレン基を表し、組成物の硬化性および硬化後の柔軟性の観点から式(3)におけるアルキレン基は、炭素原子数2~3のアルキレン基が好ましく、エチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)またはプロピレン基(-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)がより好ましい。

式(4)において、A<sup>2</sup>は直鎖状または分岐鎖を有する炭素数2~8のアルキレン基を表し、組成物の硬化性および硬化後の柔軟性の観点から、式(4)におけるアルキレン基は、炭素原子数3~6のアルキレン基が好ましく、ブチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)またはペンタメチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)であることがより好ましい。

【0024】

一般式(I)におけるnは1~20の整数を表し、特定重合性化合物の粘度の観点から1~4の整数であることが好ましく、1~2の整数であることがより好ましく、nは1であることが特に好ましい。なお、nが2~20である場合、複数存在するXは互いに同じであっても、異なっていてもよい。例えば、-(X)<sub>2</sub>-である場合、この式で表される2価の有機連結基は、前記式(2)で表されるメチレン基が1つ或いは複数結合してなるアルキレン基と前記式(3)で表されるオキシアルキレン基とが結合してなるものであってもよい。

【0025】

一般式(I)におけるmは1または2の整数を表し、mが1の場合、この環構造は、酸素原子を含むヘテロ5員環であり、mが2である場合には、ヘテロ6員環となる。なかでも、硬化したインク組成物の被印刷媒体への密着性の観点からmは1であることが好ましい。

【0026】

本発明の特定重合性化合物の具体例(A-1~A-12)を以下に挙げるが、本発明における特定重合性化合物は、これらに制限されるものではない。

【0027】

10

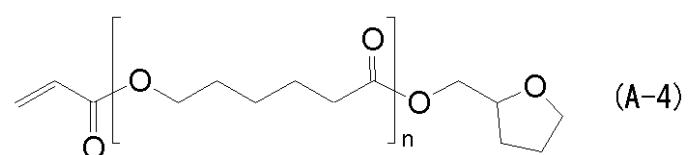
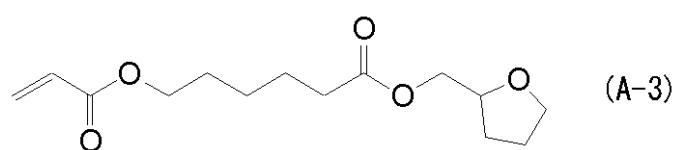
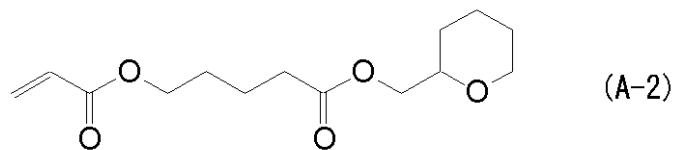
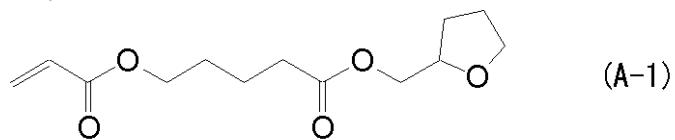
20

30

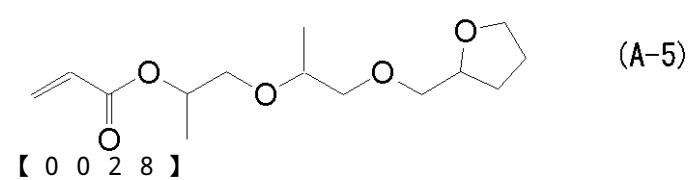
40

50

【化4】



※n=1~4の混合物

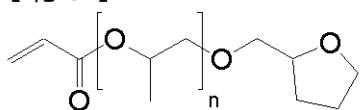


【0 0 2 8】

10

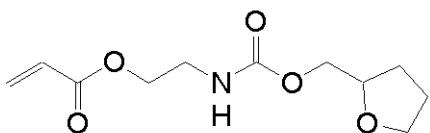
20

## 【化5】

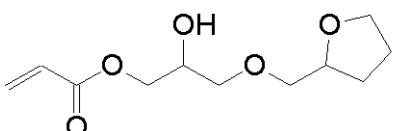


(A-6)

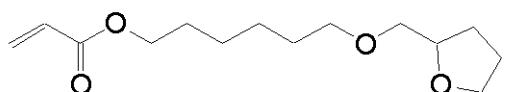
※n=1~4の混合物



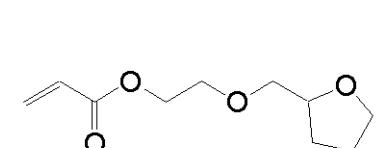
(A-7)



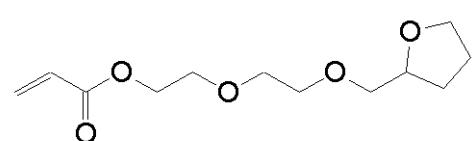
(A-8)



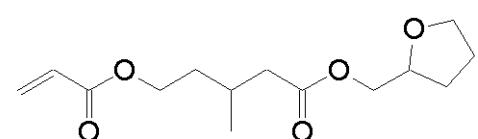
(A-9)



(A-10)



(A-11)



(A-12)

## 【0029】

これらの具体例の中でも、例示化合物(A-1)、(A-3)～(A-6)、(A-9)および(A-10)がより好ましく、例示化合物(A-3)及び(A-5)が特に好ましい。

本発明における特定重合性化合物は、例えば、特開昭56-75482号公報、特開平1-85969号公報等の資料に記載されている公知の方法で合成することができる。

## 【0030】

本発明のインク組成物における(A)特定重合性化合物の含有量は、硬化速度、硬化膜と被記録媒体と密着性、及び、インク組成物のインクジェット適性の観点から、インク組成物全体の質量に対して、1～50質量%の範囲であることが好ましく、5～35質量%の範囲がより好ましく、10～30質量%の範囲が更に好ましい。

また、(A)特定重合性化合物は、本発明のインク組成物中に、1種のみを用いてよいし、2種以上を用いてよい。

## 【0031】

<(B)(A)成分とは構造が異なる重合性化合物(他の重合性化合物)>

本発明のインク組成物は、前記(A)特定重合性化合物に加えて、(A)特定重合性化合物とは構造が異なる重合性化合物(以下、適宜、他の重合性化合物と称する)を含有す

10

20

30

40

50

る。

本発明に併用可能な他の重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物のいずれであってもよく、目的とするインク組成物の諸特性、或いは、後述のラジカル重合開始剤との関連において適宜選択して用いればよい。

#### 【0032】

以下、本発明に適用しうる（B）他の重合性化合物について更に説明する。

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

10

#### 【0033】

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

#### 【0034】

具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等のアクリル酸誘導体；n-ブチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体；その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体、が挙げられる。更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；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)等に記載の市販品若しく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。

20

30

#### 【0035】

これらのアクリレート類及びメタクリレート類の中でも、硬化性と硬化後の膜物性の観点から、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート等のエーテル酸素原子を有するアルコールのアクリレートが好ましいものとして挙げられる。また、同様の理由から、脂環構造を有するアルコールのアクリレートも好ましく、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等のビシクロ環構造又はトリシクロ環構造を有するアクリレートが好ましいものの具体例として挙げられ、中でも、脂環構造内に二重結合を有する、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレートが特に好ましいものとして挙げられる。

40

#### 【0036】

更に、ラジカル重合性化合物としては、ビニルエーテル化合物を用いることができる。好適に用いられるビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニル

50

エーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、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モノビニルエーテル、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、ヘキサン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、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物；エチルビニルエーテル、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、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキサン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。

ビニルエーテル化合物としては、Rapi-Cure DVE-3、Rapi-Cure DVE-2（いずれも、ISP Europe製）、等の市販品を用いることもできる。

#### 【0037】

また、他の重合性化合物としては、（メタ）アクリル系モノマー或いはプレポリマー、エポキシ系モノマー或いはプレポリマー、ウレタン系モノマー或いはプレポリマー等の（メタ）アクリル酸エステル（以下、適宜、アクリレート化合物と称する。）を用いてもよく下記に示す化合物が化合物例として挙げられる。

#### 【0038】

即ち、EO付加物アクリレート、変性グリセリントリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジアクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアナートウレタンプレポリマー、ラクトン変性可撓性アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアナートウレタンプレポリマー、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアナートウレタンプレポリマー、ラクトン変性アクリレート、等が挙げられる。

#### 【0039】

これらのアクリレート化合物は、UV硬化型インクに用いられてきた重合性化合物として、皮膚刺激性や感作性（かぶれ易さ）が小さく、比較的低粘度で安定したインク吐出性が得られ、重合感度、被記録媒体との接着性が良好であるため好ましい。

ここで他の重合性化合物として列挙されているモノマーは、低分子量であっても感作性が小さいものであり、かつ、反応性が高く、粘度が低く、記録媒体への接着性に優れる。

#### 【0040】

感度、滲み、被記録媒体との接着性をより改善するためには、他の重合性化合物成分として、モノアクリレートと、分子量400以上、好ましくは500以上の多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーを併用することが好ましい態様である。

#### 【0041】

更に、単官能、二官能、三官能以上の多官能モノマーの少なくとも3種の重合性化合物を併用する態様が、安全性を維持しつつ、更に、感度、滲み、被記録媒体との接着性をより改善することができるという観点から、好ましい態様として挙げられる。

#### 【0042】

モノアクリレートとしてはステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートが感度も高く、低収縮性でカールの発生を防止できるとともに、滲み防止、印刷物の臭気、照射装置のコストダウンの点で好ま

しい。

#### 【0043】

本発明において、他の重合性化合物として、前記アクリレート化合物を使用する場合、他の重合性化合物の全質量に対して、前記アクリレート化合物が30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。また、他の重合性化合物のすべてを、前記アクリレート化合物とすることもできる。

#### 【0044】

本発明のインク組成物において、重合性化合物の総含有量、即ち、既述の(A)特定重合性化合物と(B)他の重合性化合物との総含有量は、インク組成物の物性や硬化感度の観点から、本発明のインク組成物全体の質量に対し、60質量%以上95質量%以下であることが好ましく、より好ましくは70質量%以上90質量%以下である。

上記範囲において、インク組成物の硬化性と、インクジェット記録用として用いた場合の吐出安定性が良好となる。

#### 【0045】

##### <(C)光重合開始剤>

本発明のインク組成物は、光重合開始剤を含有することを要する。

#### 【0046】

光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を、併用する重合性化合物の種類、インク組成物の使用目的に応じて、適宜選択して使用することができる。

本発明のインク組成物に使用する光重合開始剤は、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。光重合開始剤としては公知の化合物が使用できる。

#### 【0047】

本発明で使用し得る好ましい光重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィンオキシド化合物、(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、並びに(m)アルキルアミン化合物等が挙げられる。

本発明においてラジカル重合開始剤は単独で用いてもよいし、併用してもよい。効果の観点からは、2種以上のラジカル重合開始剤を併用することが好ましい。

インク組成物の硬化性の観点からは、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィンオキシド化合物などが好ましい。また、2種以上組合せて使用する場合、例えば、(a)芳香族ケトン類と(b)アシルホスフィンオキシド化合物との組合せなどが好ましく挙げられる。

#### 【0048】

本発明におけるラジカル重合開始剤は、(A)特定重合性化合物、(B)他の重合性化合物の総量に対して、また、後述する(D)着色剤を併用する場合には、(A)特定重合性化合物、(B)他の重合性化合物、及び(D)着色剤の総量に対して、1~50質量%の範囲が好ましく、2~40質量%の範囲がより好ましく、5~35質量%の範囲が更に好ましい。

また、インク組成物における(C)重合開始剤の好ましい含有量としては、0.1~15質量%の範囲であり、1~12質量%の範囲であることがより好ましい。

#### 【0049】

また、ラジカル重合開始剤は、後述の必要に応じて用いることのできる増感色素に対して、重合開始剤：増感色素の質量比で、200:1~1:200、好ましくは、50:1~1:50、より好ましくは、20:1~1:5の範囲で含まれることが適當である。

#### 【0050】

##### <(D)着色剤>

本発明のインク組成物は、特に着色画像を形成することは必須ではないが、着色画像を

10

20

30

40

50

形成しようとするときには着色剤を含有することができる。

【0051】

本発明に使用することのできる着色剤としては、特に制限はなく、顔料、油溶性染料、水溶性染料、分散染料、等の任意の公知の着色剤から選択して使用することができる。この中でも、着色剤としては、耐候性に優れ、色再現性に富んだ顔料、油溶性染料が好ましく、顔料であることがより好ましい。

【0052】

本発明のインク組成物に好適に使用し得る着色剤は、活性放射線による硬化反応の感度を低下させないという観点からは、硬化反応である重合反応において重合禁止剤として機能しない化合物を選択することが好ましい。

【0053】

- 顔料 -

本発明に使用できる顔料としては、特に限定されるわけではないが、例えば、カラーパレットに記載される下記の番号の有機又は無機顔料が使用できる。

【0054】

赤或いはマゼンタ顔料としては、例えば、Pigment Red 3, 5, 19, 22, 31, 38, 43, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 48 : 5, 49 : 1, 53 : 1, 57 : 1, 57 : 2, 58 : 4, 63 : 1, 81, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 81 : 4, 88, 104, 108, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 177, 178, 179, 184, 185, 208, 216, 226, 257, Pigment Violet 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88, Pigment Orange 13, 16, 20, 36、等が挙げられる。

青又はシアン顔料としては、例えば、Pigment Blue 1, 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60、等が挙げられる。

【0055】

緑顔料としては、例えば、Pigment Green 7, 26, 36, 50、等が挙げられる。

黄顔料としては、例えば、Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 34, 35, 37, 55, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 108, 109, 110, 120, 137, 138, 139, 153, 154, 155, 157, 166, 167, 168, 180, 185, 193、等が挙げられ、Pigment Yellow 120, 155, 180 が好ましい。

黒顔料としては、例えば、Pigment Black 7, 28, 26、等が挙げられる。

白色顔料としては、例えば、Pigment White 6, 18, 21、等が挙げられる。

これらの顔料は、目的に応じて適宜選択して使用できる。

【0056】

- 油溶性染料 -

以下に、本発明で使用することのできる油溶性染料について説明する。

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを使用することができる。例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えば、カップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えば、ベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えば、ナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料；等が挙げられ、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

## 【0057】

本発明に使用可能な油溶性染料のうち、マゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えば、カップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチニン染料；例えば、アリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチニン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；例えば、ナフトキノン、アントラキノン、アントラビリドンなどのようなキノン系染料；例えば、ジオキサジン染料等のような縮合多環系染料；等を挙げることができる。

## 【0058】

本発明に適用可能な油溶性染料のうち、シアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えば、インドアニリン染料、インドフェノール染料或いはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチニン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチニン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；インジゴ・チオインジゴ染料；等を挙げることができる。

## 【0059】

前記の各染料は、クロモフォア（発色性の原子団）の一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、更にはそれらを構造に有するポリマークアチオンであってもよい。

## 【0060】

以下に限定されるものではないが、好ましい具体例としては、例えば、C.I.ソルベント・ブラック 3, 7, 27, 29 及び 34；C.I.ソルベント・イエロー 14, 16, 19, 29, 30, 56, 82, 93 及び 162；C.I.ソルベント・レッド 1, 3, 8, 18, 24, 27, 43, 49, 51, 72, 73, 109, 122, 132 及び 218；C.I.ソルベント・バイオレット 3；C.I.ソルベント・ブルー 2, 11, 25, 35, 38, 67 及び 70；C.I.ソルベント・グリーン 3 及び 7；並びに C.I.ソルベント・オレンジ 2；等が挙げられる。

これらの中で特に好ましいものは、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue 2606、Oil Blue BOS（以上、オリエント化学（株）製）、Aizen Spilon Blue GNH（保土ヶ谷化学（株）製）、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue 808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238（以上、BASF社製）等である。

## 【0061】

## - 分散染料 -

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

分散染料の好ましい具体例としては、C.I.ディスパースイエロー 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224 及び 237；C.I.ディスパーズオレンジ 13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119 及び 163；C.I.ディスパーズレッド 54, 60, 72, 73

10

20

30

40

50

, 8 6 , 8 8 , 9 1 , 9 2 , 9 3 , 1 1 1 , 1 2 6 , 1 2 7 , 1 3 4 , 1 3 5 , 1 4 3 ,  
 1 4 5 , 1 5 2 , 1 5 3 , 1 5 4 , 1 5 9 , 1 6 4 , 1 6 7 : 1 , 1 7 7 , 1 8 1 , 2 0  
 4 , 2 0 6 , 2 0 7 , 2 2 1 , 2 3 9 , 2 4 0 , 2 5 8 , 2 7 7 , 2 7 8 , 2 8 3 , 3 1  
 1 , 3 2 3 , 3 4 3 , 3 4 8 , 3 5 6 及び 3 6 2 ; C . I . ディスパーズバイオレット  
 3 3 ; C . I . ディスパーズブルー 5 6 , 6 0 , 7 3 , 8 7 , 1 1 3 , 1 2 8 , 1 4 3  
 , 1 4 8 , 1 5 4 , 1 5 8 , 1 6 5 , 1 6 5 : 1 , 1 6 5 : 2 , 1 7 6 , 1 8 3 , 1 8 5  
 , 1 9 7 , 1 9 8 , 2 0 1 , 2 1 4 , 2 2 4 , 2 2 5 , 2 5 7 , 2 6 6 , 2 6 7 , 2 8 7  
 , 3 5 4 , 3 5 8 , 3 6 5 及び 3 6 8 ; 並びに C . I . ディスパーズグリーン 6 : 1 及  
 び 9 ; 等が挙げられる。

## 【0062】

10

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

## 【0063】

また、着色剤の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、その種類に特に制限はないが、好ましくは高分子分散剤を用いることであり、高分子分散剤としては、例えば、N o v e o n 社の S o l s p e r s e シリーズが挙げられる。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。本発明において、これらの分散剤及び分散助剤は、着色剤 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。

20

## 【0064】

着色剤は、本発明のインク組成物の調製に際して、各成分とともに直接添加により配合してもよいが、分散性向上のため、あらかじめ溶剤、又は本発明における（A）特定重合性化合物、（B）他の重合性化合物のような分散媒体に添加し、均一分散或いは溶解させた後、配合することもできる。

## 【0065】

着色剤は、インク組成物の使用目的に応じて、1種又は2種以上を適宜選択して用いればよい。

30

## 【0066】

なお、本発明のインク組成物中において、固体のまま存在する顔料などの着色剤を使用する際には、着色剤粒子の平均粒径は、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 4 5  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは、0 . 0 1 5 ~ 0 . 4  $\mu\text{m}$ となるよう、着色剤、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができるので好ましい。

## 【0067】

本発明のインク組成物における（D）着色剤の含有量は、インク組成物の使用目的により適宜選択されるが、インク物性、着色性を考慮すれば、一般的には、インク組成物全体の質量に対して、0 . 5 ~ 1 0 質量%であることが好ましく、1 ~ 8 質量%であることがより好ましい。

40

なお、本発明のインク組成物が、酸化チタン等の白色顔料を着色剤とする白色インク組成物である場合における着色剤の含有量は、隠蔽性を確保するために、インク組成物全体の質量に対して、5 ~ 3 0 質量%であることが好ましく、1 0 ~ 2 5 質量%であることがより好ましい。

## 【0068】

本発明のインク組成物には、前記（A）成分、～（C）成分の必須成分及び（D）着色剤に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、物性向上などの目的で、他の成分を併用することができる。

50

以下、これら任意の成分について以下に説明する。

【0069】

〔(E)増感色素〕

本発明のインク組成物には、光重合開始剤の活性光線照射による分解を促進させるために増感色素を添加することができる。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、重合開始剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用を生じ、これにより重合開始剤の化学変化、即ち、分解、ラジカルの生成を促進させるものである。

【0070】

増感色素は、インク組成物に使用されるラジカル重合開始剤に開始種を発生させる活性放射線の波長に応じた化合物を使用すればよい。一般的なインク組成物の硬化反応に使用されることを考慮すれば、好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ、350 nmから450 nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

【0071】

多核芳香族類（例えば、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、チオキサントン類（例えば、イソプロピルチオキサントン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、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）、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）、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）、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）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）等が挙げられ、多核芳香族類及びチオキサントン類が好ましい類として挙げられる。

【0072】

<(F)共増感剤>

本発明のインク組成物は、共増感剤を含有することもできる。本発明において共増感剤は、増感色素の活性放射線に対する感度を一層向上させる、或いは酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

【0073】

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 Science」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。

【0074】

共増感剤の別の例としては、チオール及びスルフィド類、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、-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【0075】

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）、特開平8-65779号記載のSi-H、Ge-H化合物等

10

20

20

30

40

50

が挙げられる。

【0076】

< (G) その他の成分 >

本発明のインクジェット記録用インク組成物には、必要に応じて、さらに、その他の成分を添加することができる。その他の成分としては、例えば、重合禁止剤、溶剤等が挙げられる。

【0077】

重合禁止剤は、保存性を高める観点から添加され得る。また、本発明のインクジェット記録用インク組成物は、40～80の範囲で加熱、低粘度化して吐出することが好ましく、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤は、本発明のインク組成物全量に対し、200～20,000 ppm添加することが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、TEMPO、TEMPOL、クペロンA1等が挙げられる。

【0078】

本発明のインク組成物が光放射線硬化型インク組成物であることに鑑み、インク組成物着弾直後に速やかに反応しあつ硬化し得るよう、溶剤を含まないことが好ましい。しかしながら、インク組成物の硬化速度等に影響がない限り、所定の溶剤を含めることができる。本発明において、溶剤としては、有機溶剤、水が使用できる。特に、有機溶剤は、被記録媒体（紙などの支持体）との接着性を改良するために添加され得る。好適に用いられる溶剤としては、プロピレンカーボネート、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、および、それらの混合物が挙げられる。

有機溶剤の量は、本発明のインク組成物全体の質量に対し、例えば、0～5質量%、好ましくは0.1～3質量%の範囲である。

【0079】

この他に、必要に応じて、公知の化合物を本発明のインクジェット記録用インク組成物に添加することができる。例えば、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類等を適宜選択して添加することができる。また、ポリオレフィンやPET等の被記録媒体への接着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイマーを含有させることも好ましい。具体的には、特開2001-49200号公報の5～6頁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3～14の脂環属アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数6～14の芳香属アルコールとのエステルからなる共重合物）や、重合性不飽和結合を有する低分子量粘着付与性樹脂などが挙げられる。

【0080】

〔インク組成物の性質〕

本発明のインク組成物は、前記の如く、放射線硬化性を有するものであり、このインク組成物による画像形成の手段には特に制限はなく、一般的な塗布法、転写法、インクジェット記録法などに適用することができるが、本発明の好ましい態様では、インク組成物に占める重合性化合物の割合が60質量%以上と、低分子量化合物を多く含むために、粘度の観点から、インクジェット記録用として好適に使用しうるという特徴を有する。

以下、本発明のインク組成物をインクジェット記録用として用いる場合の好ましい物性について説明する。

本発明のインク組成物は、吐出性を考慮し、吐出時の温度（例えば、25～60、好ましくは25～50）において、粘度が、好ましくは5～30 mPa・sであり、より好ましくは7～25 mPa・sである。例えば、本発明のインク組成物の室温（25～30）での粘度は、好ましくは10～50 mPa・s、より好ましくは12～40 mPa・sである。

【0081】

10

20

30

40

50

本発明のインク組成物は、粘度が上記範囲になるように適宜組成比を調整することが好ましい。室温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回避し、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となる。更にインク液滴着弾時のインクの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。

#### 【0082】

本発明のインク組成物の表面張力は、好ましくは $20 \sim 30 \text{ mN/m}$ 、より好ましくは $23 \sim 28 \text{ mN/m}$ である。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、滲み及び浸透の観点から、 $20 \text{ mN/m}$ 以上が好ましく、濡れ性の点はで $30 \text{ mN/m}$ 以下が好ましい。

10

#### 【0083】

##### [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、及び該インクジェット記録方法に適用しうるインクジェット記録装置について、以下説明する。

#### 【0084】

本発明のインクジェット記録方法は、(i-1)被記録媒体上に、本発明のインク組成物を吐出する工程、及び、(i-2)吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。

本発明のインクジェット記録方法は、上記(i-1)及び(i-2)工程を含むことにより、被記録媒体上において硬化したインク組成物により画像が形成される。

20

#### 【0085】

本発明のインクジェット記録方法における(i-1)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。

#### 【0086】

##### -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られ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う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。即ち、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(i-1)工程における被記録媒体へのインクの吐出を実施することができる。

30

#### 【0087】

本発明で用いることのできるインクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、活性放射線源を含む装置が挙げられる。

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、 $1 \sim 100 \text{ ppi}$ 、好ましくは、 $8 \sim 30 \text{ ppi}$ のマルチサイズドットを、例えば、 $320 \times 320 \sim 4000 \times 4000 \text{ dpi}$ 、好ましくは、 $400 \times 400 \sim 1600 \times 1600 \text{ dpi}$ 、より好ましくは、 $720 \times 720 \text{ dpi}$ の解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうdpiとは、 $2.54 \text{ cm}$ 当たりのドット数を表す。

40

#### 【0088】

本発明のインク組成物のような放射線硬化型インクは、吐出されるインクを一定温度にすることが望ましいことから、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断若しくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、或いは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすること

50

が好ましい。

【0089】

上記のインクジェット記録装置を用いた、本発明のインクジェット記録用のインク組成物の吐出は、インク組成物を、好ましくは25～60、より好ましくは25～50に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは5～30 mPa・s、より好ましくは7～25 mPa・sに下げた後に行なうことが好ましい。特に、本発明のインクジェット記録用のインク組成物として、25におけるインク粘度が35～500 mPa・sであるものを用いると、大きな効果を得ることができるので好ましい。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。

【0090】

本発明のインク組成物のような放射線硬化型インク組成物は、概して通常インクジェット記録用のインクで使用される水性インクより粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インクの粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。従って、吐出時のインクの温度はできるだけ一定に保つことが必要である。よって、本発明において、インクの温度の制御幅は、設定温度の±5、好ましくは設定温度の±2、より好ましくは設定温度±1とすることが適当である。

【0091】

次に、(i-2)吐出されたインク組成物に活性放射線を照射して、該インク組成物を硬化する工程について説明する。

被記録媒体上に吐出されたインク組成物は、活性放射線を照射することによって硬化する。これは、本発明のインク組成物に含まれるラジカル重合開始剤が活性放射線の照射により分解して、ラジカルなどの開始種を発生し、その開始種の機能により特定ヘテロ環式化合物や、所望により併用される他の重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、インク組成物においてラジカル重合開始剤と共に増感色素が存在すると、系中の増感色素が活性放射線を吸収して励起状態となり、ラジカル重合開始剤と接触することによってその分解を促進させ、より高感度の硬化反応を達成させることができる。

【0092】

ここで、使用される活性放射線は、線、線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。特に電子線、紫外線、可視光線のいずれかであることが好ましい。活性放射線のピーク波長は、増感色素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、350～420 nmであることが更に好ましい。

【0093】

また、本発明のインク組成物に適用される重合開始系は、低出力の活性放射線であっても充分な感度を有するものである。従って、活性放射線の出力は、2,000 mJ/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、より好ましくは、10～2,000 mJ/cm<sup>2</sup>であり、更に好ましくは、20～1,000 mJ/cm<sup>2</sup>であり、特に好ましくは、50～800 mJ/cm<sup>2</sup>である。

更に、活性放射線は、露光面照度が、例えば、10～2,000 mW/cm<sup>2</sup>、好ましくは、20～1,000 mW/cm<sup>2</sup>で照射されることが適当である。

【0094】

活性放射線源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されており、紫外線光硬化型インク組成物の硬化に使用される光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。しかしながら、現在環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。更に、LED(UV-LED), LD(UV-LD)は小型、高寿命、高効率、低コストであり、光硬化型インクジェット用光源として期待されている。

【0095】

10

20

30

40

50

また、発光ダイオード（LED）及びレーザーダイオード（LD）を活性放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。例えば、日亜化学（株）は、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。更に一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第6,084,250号明細書は、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性放射線を放出し得るLEDを開示している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性放射線源は、UV-LEDであり、特に好ましくは、350～420nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

## 【0096】

10

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

## 【0097】

本発明のインク組成物は、このような活性放射線に、例えば、0.01～120秒、好ましくは、0.1～90秒照射されることが適当である。

活性放射線の照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性放射線の照射は、インク着弾後、一定時間（例えば、0.01～0.5秒、好ましくは、0.01～0.3秒、より好ましくは、0.01～0.15秒）をおいて行われることになる。このようにインク着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインクが硬化前に滲むことを防止するこが可能となる。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られ、その結果として臭気を低減することができる。

20

## 【0098】

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。WO99/54415号パンフレットでは、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されており、このような硬化方法もまた、本発明のインクジェット記録方法に適用することができる。

30

## 【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でき、画質が向上する。なお、カラー画像を得るために、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインク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、臭気の低減、接着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

40

## 【0100】

このようにして、本発明のインク組成物により、活性放射線の照射により高感度で硬化することで、被記録媒体表面に高精細で、高強度の画像を形成することができる。また、被記録媒体との接着性に優れた画像を形成することができる。

更に、本発明のインク組成物は、インクジェット装置に適用した際に、インクジェットヘッド等の周辺で含有成分の析出等が生じることがなく、吐出安定性に優れたインク組成物であることから、安定した画像形成を行うことができる。

また、本発明のインク組成物は前記のように活性放射線の照射により高感度で硬化し、形成されたインク画像が柔軟であり、被記録媒体との密着性に優れるために、その応用範囲は広い。

50

## 【実施例】

## 【0101】

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例における形態に限定されるものではない。なお、以下の実施例は各色のUVインクジェット記録用のインクに係るものである。また、以下の説明においては、特に断りのない限り、「部」はすべて「質量部」を意味する。

## 【0102】

## 〔実施例1〕

以下の成分を、高速水冷式攪拌機により攪拌し、シアン色のUVインクジェット用インク組成物を得た。

10

## 【0103】

## (シアン色インク組成物)

・特定重合性化合物(A-3) [(A)成分]	14.5部	
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR339) [(B)成分]	30.0部	
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR506) [(B)成分]	25.5部	
・二官能アクリレート(Sartomer社製SR508) [(B)成分]	2.0部	
・N-ビニルカプロラクタム [(B)成分] (アイエスピード・ジャパン社製V-CAP)	10.0部	
・ウレタンアクリレートオリゴマー [(B)成分] (Sartomer社製、CN9002)	6.7部	20
・Solisperse 32000 (Noveon社製分散剤)	1.2部	
・Irgalite Blue GLVO [(D)成分] (チバ・ジャパン社製顔料)	3.0部	
・Firstcure ST-1 (Chem First社製重合禁止剤)	0.05部	
・Lucirin TPO (BASF社製光開始剤) [(C)成分]	5.0部	
・Irgacure 369 [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.5部	
・Irgacure 820 [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	1.0部	
・Darocur ITX [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.5部	30
・Byk 307 (BYK Chemie社製消泡剤)	0.05部	

## 【0104】

## (インク組成物の評価)

得られたシアン色インク組成物と、ピエゾ型インクジェットヘッド(東芝テック製のCA3ヘッド)を有するインクジェット記録装置を用いて、ポリ塩化ビニル製のシート(Avery社製、Fasson 400)上に記録を行った。インク供給系は、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成り、ノズル部分が常に45 ± 1となるよう、温度制御を行った(100%被覆画像を印刷)。インク組成物を吐出後、鉄ドープ処理した紫外線ランプ(パワー120W/cm)の光線下に40m/minの速度で通過させることにより照射を行って、インクを硬化させ、印刷物を得た。

このとき、以下の評価を行った。結果を他の実施例、比較例とまとめて下記表1に示す。

40

## 【0105】

## &lt;硬化感度&gt;

硬化における露光エネルギーを光量積算計(EIT社製UV Power MAP)により測定した。この数値が小さいほど、高感度で硬化すると評価する。その結果、実施例1のインク組成物は、シート上の紫外線の積算露光量は約400mJ/cm<sup>2</sup>であり、高感度で硬化していることが確認された。

50

## 【0106】

## &lt;硬化性&gt;

硬化性は、このインクによる印刷物を、シート上の紫外線の積算露光量約400mJ/cm<sup>2</sup>で硬化を行い、硬化後の画像部を触診により評価した。硬化性は、硬化膜表面の粘着性の有無で判定し、粘着性のないものを「良好」と評価し、粘着性のあるものを「ベトツキ」と記載する。

その結果、硬化後の粘着性は完全に消失しており、硬化性に優れ、判定は「良好」であることを確認した。

## 【0107】

## &lt;被記録媒体との接着性&gt;

被記録媒体との接着性はクロスハッチテスト(EN ISO 2409)により評価し、ASTM法による表記5B~1Bで表す。5Bが最も接着性(密着性)に優れ、3B以上で実用上問題のないレベルであると評価する。

その結果、実施例1のインク組成物は、ここで用いられる被記録媒体であるポリ塩化ビニル製シート(Avery社製、Fasson 400)との高い接着性(密着性)を有し、その値は、ASTM法による表記で5Bを示した。

## 【0108】

## &lt;吐出安定性&gt;

得られたインク組成物を35℃で10週間保存後、上記のピエゾ型インクジェットノズルを有するインクジェット記録装置を用いて、被記録媒体への記録を行い、常温で1時間連続印字したときの、ドット抜けおよびインクの飛び散りの有無を目視にて観察し、下記基準により評価した。「」及び「×」は実用上問題となるレベルである。

：ドット抜けまたはインクの飛び散りが発生しないか、発生が2回以下

：ドット抜けまたはインクの飛び散りが2~10回発生

×：ドット抜けまたはインクの飛び散りが11回以上発生

## 【0109】

## &lt;硬化膜の柔軟性&gt;

硬化膜の柔軟性は、50℃において、長さ6cm、幅2cmの印刷物をポリ塩化ビニル製のシートとともに延伸し、画像が破断するまでの伸張率を測定し、下記基準により評価した。

A：伸張率が150%以上(サンプルが15cm以上まで伸びた)

B：伸張率が100%以上、150%未満(サンプルが12cm以上15cm未満まで伸びた)

C：伸張率が50%以上、100%未満(サンプルが9cm以上12cm未満まで伸びた)

D：伸張率が50%未満(サンプルが9cm未満で破断)

## 【0110】

## &lt;耐プロッキング性&gt;

105mm×148mmの印刷物の印刷面に、印刷をおこなっていないポリ塩化ビニル製のシートを対面させ、密着させ、室温(約25℃)にて、48時間、4kgの荷重を加えた。その後、両シートを剥離し、印刷をおこなっていないシートへのインクの付着を観測し、下記基準により評価した。

：インクの付着が観測されない

：わずかにインクの付着が観測される

×：印刷を行っていないシートにインクが付着

## 【0111】

## 〔実施例2〕

以下の成分を、高速水冷式攪拌機により攪拌し、マゼンタ色のUVインクジェット用インク組成物を得た。

## 【0112】

10

20

30

40

50

## (マゼンタ色インク組成物)

・特定重合性化合物(A-5) [(A)成分]	13.0部
・N-ビニルカプロラクタム [(B)成分] (アイエスピー・ジャパン社製V-CAP)	15.0部
・二官能アクリレート [(B)成分] (Sartomer社製SR9045)	10.7部
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR339) [(B)成分]	5.9.0部
・多官能アクリレート(Sartomer社製SR399) [(B)成分]	11.0部
・Rapi-Cure DVE-3 [(B)成分] (ISP Europe社製ビニルエーテル化合物)	4.0部
・Solspers 32000 (Noveon社製分散剤)	1.2部
・Cinquasia Mazenta RT-355D [(D)成分] (チバ・ジャパン社製顔料)	3.6部
・Firstcure ST-1 (Chem First社製重合禁止剤)	0.05部
・Lucirin TPO (BASF社製光開始剤) [(C)成分]	5.0部
・Irgacure 379 [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.4部
・4-フェニルベンゾフェノン (東京化成工業社製) [(C)成分]	1.0部
・Daro cur ITX [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	1.0部
・Byk 307 (BYK Chemie社製消泡剤)	0.05部

## 【0113】

得られたマゼンタ色インクを、ポリ塩化ビニル製のシート上に実施例1と同様に吐出し、硬化を行った。このインクによる印刷物を実施例1と同様に評価した。

## 【0114】

## 〔実施例3〕

以下の成分を、高速水冷式攪拌機により攪拌し、黒色のUVインクジェット用インク組成物を得た。

## 【0115】

## (黒色インク組成物)

・特定重合性化合物(A-4) [(A)成分]	22.0部
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR339) [(B)成分]	40.0部
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR489) [(B)成分]	21.2部
・多官能アクリレート(Sartomer社製SR399) [(B)成分]	1.0部
・Rapi-Cure DVE-3 [(B)成分] (ISP Europe社製ビニルエーテル化合物)	5.0部
・Solspers 32000 (Noveon社製分散剤)	1.2部
・Microlith Black C-K [(D)成分] (チバ・ジャパン社製顔料)	2.6部
・Firstcure ST-1 (Chem First社製重合禁止剤)	0.05部
・Lucirin TPO (BASF社製光開始剤) [(C)成分]	4.4部
・Irgacure 379 [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.5部
・4-フェニルベンゾフェノン (東京化成工業社製) [(C)成分]	1.0部
・Daro cur ITX [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	1.0部
・Byk 307 (BYK Chemie社製消泡剤)	0.05部

## 【0116】

得られた黒色インクをポリ塩化ビニル製のシート上に実施例1と同様に吐出し、硬化を行った。このインクによる印刷物を実施例1と同様に評価した。

## 【0117】

## 〔実施例4〕

以下の成分を、高速水冷式攪拌機により攪拌し、白色のUVインクジェット用インク組成物を得た。

## 【0118】

## (白色インク組成物)

・特定重合性化合物(A-9) [(A)成分]	16.0部	
・二官能アクリレート(Sartomer社製SR9045) [(B)成分]	14.0部	
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR339) [(B)成分]	33.0部	
・多官能アクリレート(Sartomer社製SR399) [(B)成分]	13.0部	10
・Solisperse 36000 (Noveon社製分散剤)	2.4部	
・MICROLITH WHITE R-A [(D)成分] (チバ・ジャパン社製顔料)	16.0部	
・Firstcure ST-1 (Chem First社製重合禁止剤)	0.05部	
・Lucirin TPO (BASF社製光開始剤) [(C)成分]	4.0部	
・Irgacure 379 [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.2部	
・4-フェニルベンゾフェノン (東京化成工業社製) [(C)成分]	1.2部	
・Darocur ITX [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.1部	20
・Byk 307 (BYK Chemie社製消泡剤)	0.05部	

## 【0119】

得られた白色インクをポリ塩化ビニル製のシート上に実施例1と同様に吐出し、硬化を行った。このインクによる印刷物を実施例1と同様に評価した。

## 【0120】

## 〔比較例1〕

以下の成分を、高速水冷式攪拌機により攪拌し、白色のUVインクジェット用インク組成物を得た。

## 【0121】

## (白色インク組成物)

・二官能アクリレート(Sartomer社製SR9045) [(B)成分]	14.0部	
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR339) [(B)成分]	49.0部	
・多官能アクリレート(Sartomer社製SR399) [(B)成分]	13.0部	
・Solisperse 36000 (Noveon社製分散剤)	2.4部	
・MICROLITH WHITE R-A [(D)成分] (チバ・ジャパン社製顔料)	16.0部	
・Firstcure ST-1 (Chem First社製重合禁止剤)	0.05部	
・Lucirin TPO (BASF社製光開始剤) [(C)成分]	4.0部	
・Irgacure 379 [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.2部	
・4-フェニルベンゾフェノン (東京化成工業社製) [(C)成分]	1.2部	40
・Darocur ITX [(C)成分] (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.1部	
・Byk 307 (BYK Chemie社製消泡剤)	0.05部	

## 【0122】

得られた比較例1の白色インク組成物をポリ塩化ビニル製のシート上に実施例1と同様に吐出し、硬化を行った。実施例1と同様に、硬化感度、硬化性、接着性、吐出安定性について評価した。

## 【0123】

## 〔比較例2〕

50

以下の成分を、高速水冷式攪拌機により攪拌し、白色のUVインクジェット用インク組成物を得た。

## 【0124】

## (白色インク組成物)

・テトラヒドロフルフリルアクリレート〔(B)成分〕 (Sartomer社製SR285)	16.0部	
・二官能アクリレート(Sartomer社製SR9045)〔(B)成分〕	14.0部	
・単官能アクリレート(Sartomer社製SR339)〔(B)成分〕	33.0部	
・多官能アクリレート(Sartomer社製SR399)	13.0部	
・Solisperse 36000(Noveon社製分散剤)	2.4部	10
・MICROLITH WHITE R-A〔(D)成分〕 (チバ・ジャパン社製顔料)	16.0部	
・Firstcure ST-1(Chem First社製重合禁止剤)	0.05部	
・Lucirin TPO(BASF社製光開始剤)〔(C)成分〕	4.0部	
・Irgacure 379〔(C)成分〕 (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.2部	
・4-フェニルベンゾフェノン(東京化成工業社製)〔(C)成分〕	1.2部	
・Daroocur ITX〔(C)成分〕 (チバ・ジャパン社製光開始剤)	0.1部	
・Byk 307(BYK Chemie社製消泡剤)	0.05部	20

## 【0125】

得られた比較例2の白色インク組成物をポリ塩化ビニル製のシート上に実施例1と同様に吐出し、硬化を行った。実施例1と同様に、硬化感度、硬化性、接着性、吐出安定性について評価した。

## 【0126】

## 【表1】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	硬化性	接着性	吐出 安定性	画像の 柔軟性	耐ブロッ キング性
実施例1	400	良好	5B	○	A	○
実施例2	400	良好	5B	○	A	○
実施例3	400	良好	5B	○	A	○
実施例4	400	良好	4B	○	A	○
比較例1	550	ベトツキ	3B	△	B	△
比較例2	400	良好	4B	△	A	×

30

40

## 【0127】

表1に明らかなように、本発明のインク組成物は吐出安定性が良好であり、紫外光照射により高感度で硬化し、硬化性も良好であり、形成された画像は、柔軟で被記録媒体との密着性に優れ、硬化性が良好であるために耐ブロッキング性にも優れたものであった。他方、本発明に係る(A)特定重合性化合物を含有しない比較例1のインク組成物では、硬化感度、硬化性に劣り、被記録媒体との接着性も不十分であり、(A)特定重合性化合物に代えて、比較重合性化合物であるテトラヒドロフルフリルアクリレートを添加した比較例2では、硬化感度に改良が見られるものの、吐出安定性が低く、経時的な低分子量成分の滲出に起因して、耐ブロッキング性が実用上問題のあるレベルであった。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H186 AB11 BA08 DA10 FA07 FB02 FB15 FB35 FB37 FB38 FB44  
FB46 FB54  
4J039 AD21 BE01 BE02 BE27 EA04 GA24