

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572026号
(P5572026)

(45) 発行日 平成26年8月13日(2014.8.13)

(24) 登録日 平成26年7月4日(2014.7.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 11/326 (2014.01)	C09D 11/326
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 J
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/46 A
C09B 57/04 (2006.01)	C09B 67/20 L

請求項の数 12 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-172141 (P2010-172141)
(22) 出願日	平成22年7月30日 (2010.7.30)
(65) 公開番号	特開2011-84727 (P2011-84727A)
(43) 公開日	平成23年4月28日 (2011.4.28)
審査請求日	平成25年1月11日 (2013.1.11)
(31) 優先権主張番号	特願2009-216415 (P2009-216415)
(32) 優先日	平成21年9月18日 (2009.9.18)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	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
(74) 代理人	100101719 弁理士 野口 恒弘
(72) 発明者	荒木 健次郎 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
(72) 発明者	大島 康仁 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
審査官	福山 則明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、及び、インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

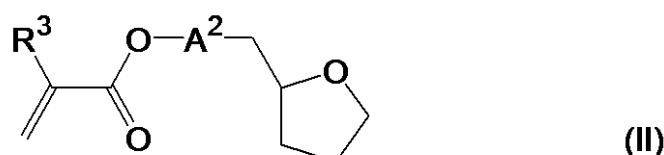
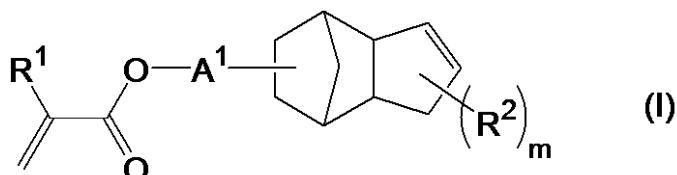
【請求項 1】

- (A) イソインドリン系顔料、
- (B) 顔料分散剤、
- (C) ラジカル重合性化合物、及び、
- (D) 重合開始剤を含有し、

前記 (B) 顔料分散剤がジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体を含有し、

前記 (C) ラジカル重合性化合物が式(I)～式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とする
インク組成物。

【化1】



(式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、A¹は単結合又は二価の連結基を表し、R²は一価の置換基を表し、mは0～13の整数を表し、mが2～13の整数である場合、R²はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。式(II)中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、A²は、単結合又は二価の連結基を表す。式(III)中、nは1～5の整数を表す。)

【請求項2】

式(I)、式(II)及び式(III)で表される化合物の総含有量がインク組成物中の15重量%以上85重量%以下である、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

式(I)で表される化合物を含む、請求項1又は2に記載のインク組成物。

【請求項4】

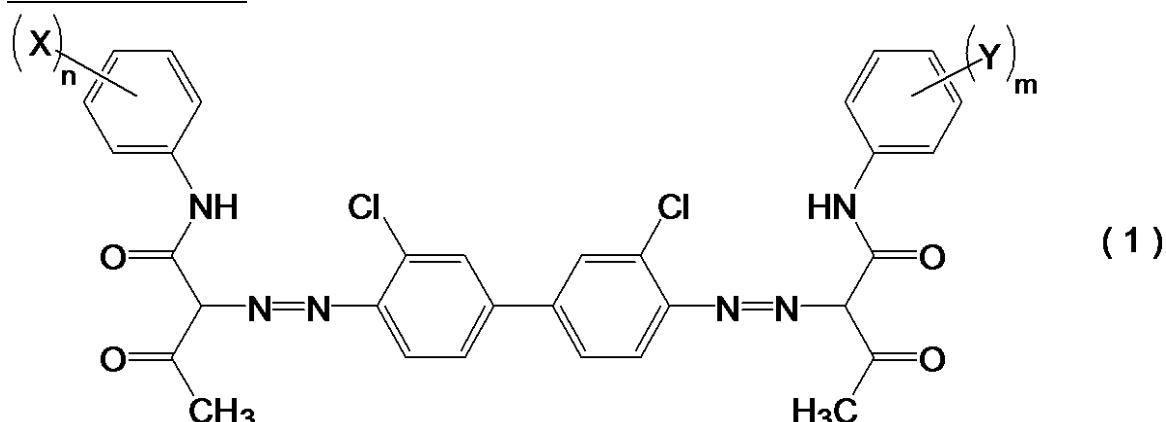
式(I)で表される化合物、並びに、式(II)及び式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する、請求項1～3いずれか1つに記載のインク組成物。

【請求項5】

前記(A)イソインドリン系顔料が、C.I.Pigment Yellow 185である、請求項1～4いずれか1つに記載のインク組成物。

【請求項6】

前記ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体が、式(1)で表される化合物である、請求項1～5いずれか1つに記載のインク組成物。



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

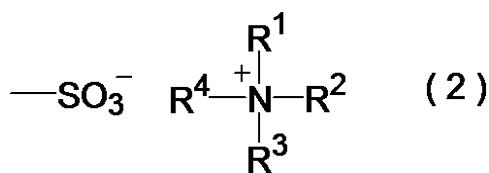
10

20

30

40

50



(式(2)中、R¹～R⁴はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～30のアルキル基を表し、R¹～R⁴のうちの少なくとも1つは炭素数1～30のアルキル基である。)

【請求項7】

前記ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体の含有量が、前記(A)イソインドリン系顔料の総重量に対して0.1重量%以上100重量%以下である、請求項1～6いずれか1つに記載のインク組成物。10

【請求項8】

前記(C)ラジカル重合性化合物として、炭素数6～20のアリール基を有する単官能(メタ)アクリル酸エステルを含有する、請求項1～7いずれか1つに記載のインク組成物。

【請求項9】

前記(C)ラジカル重合性化合物として、3～6官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する、請求項1～8いずれか1つに記載のインク組成物。

【請求項10】

前記(C)ラジカル重合性化合物として、2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含有する、請求項1～9いずれか1つに記載のインク組成物。20

【請求項11】

前記(D)重合開始剤として、アシルホスフィン化合物を含有する、請求項1～10いずれか1つに記載のインク組成物。

【請求項12】

(a¹)被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び、
(b¹)吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程、を含み、

前記インク組成物が請求項1～11のいずれか1つに記載のインク組成物であることを特徴とする30

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、インクジェット記録用として好適に用いられるインク組成物、及び、インクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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、かつ、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、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。さらに、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

【0003】

近年、紫外線などの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)を、インクジェットにより描画した後、紫外線などの放射線を照射して、インク50

を硬化する、無溶剤型のインクジェット記録方式が注目されている。

一般に、水を希釈剤として含む水性インクや有機溶剤を希釈剤として含む溶剤型インクと比較して、放射線硬化型インクによるインクジェット記録方式は、ガラス、金属、プラスチック被記録媒体といった非吸収性被記録媒体への描画が可能であり、被記録媒体の適応範囲が広い、描画画像の耐擦過性や耐溶剤性に優れる、感度が高く、生産性に優れる、揮発性の溶剤を含まないので、環境への負荷が小さいといったメリットを有する。

放射線硬化型インクの硬化機構としては、ラジカル重合型とカチオン重合型に大別されるが、ラジカル重合型は、カチオン重合型と比較して、保存安定性に優れる、安価といったメリットを有しているため、市場で広く使用されている。

【0004】

10

ラジカル重合型のインク組成物として、例えば、以下に示す特許文献1～3が挙げられる。このような放射線硬化型のインクジェットで記録された印刷物は、屋外広告等の産業用途に使用されることが多いため、高い耐光性と彩度が求められる。

一方、インクジェット記録用放射線硬化型インクは、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色を基本としてインクセットが構成されるが、イエロー色は、耐光性が他色に比べて劣るため、高い彩度と耐光性を兼ね備えたイエローインクの開発が重要な課題となっている。

【0005】

20

イエローインクの課題を改良する目的で、以下に示す特許文献4、5が提案されている。

特許文献4には、イエロー顔料としてC.I.ピグメントイエロー180、塩基性の吸着基を有する高分子分散剤、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有する紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物が開示されている。

特許文献5には、イソインドリン顔料、スルホン酸もしくはその塩を含有するイソインドリン誘導体、高分子分散剤及びモノマーを含有する活性エネルギー線硬化型インクジェットインキが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

30

【特許文献1】特表2001-525479号公報

【特許文献2】特表2004-514014号公報

【特許文献3】特開2006-299117号公報

【特許文献4】特開2004-2528号公報

【特許文献5】特開2006-348206号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

40

特許文献4記載のC.I.ピグメントイエロー180は、彩度は強いものの、耐光性という点では十分でない。一方、特許文献5記載のイソインドリン顔料（例えば、C.I.ピグメントイエロー139や185）は、耐光性、彩度という点では優れるものの、微細に分散することが難しく、保存安定性、インクジェット吐出性という点では、さらなる改良が求められていた。

本発明の目的は、耐擦過性、耐光性、及び、彩度に優れた画像が得られ、かつ臭気が抑制され、保存安定性、及び、インクジェット吐出性に優れたインク組成物、並びに、前記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である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的は、下記<1>又は<13>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>～<12>とともに以下に示す。

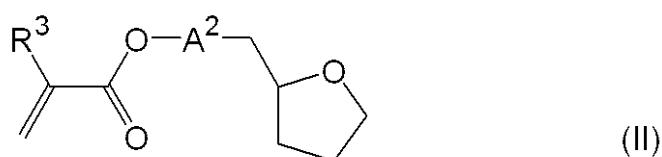
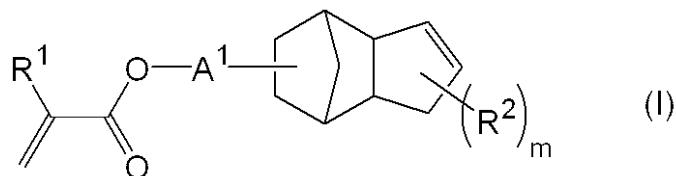
<1> (A) イソインドリン系顔料、(B) 顔料分散剤、(C) ラジカル重合性化合物

50

、及び、(D)重合開始剤を含有し、前記(C)ラジカル重合性化合物が式(I)～式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

【0009】

【化1】



(式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、A¹は単結合又は二価の連結基を表し、R²は一価の置換基を表し、mは0～13の整数を表し、mが2～13の整数である場合、R²はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。式(II)中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、A²は、単結合又は二価の連結基を表す。式(III)中、nは1～5の整数を表す。)

【0010】

<2>式(I)、式(II)及び式(III)で表される化合物の総含有量がインク組成物中の15重量%以上85重量%以下である、<1>に記載のインク組成物、

<3>式(I)で表される化合物を含む、<1>又は<2>に記載のインク組成物、

<4>式(I)で表される化合物、並びに、式(II)及び式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する、<1>～<3>いずれか1つに記載のインク組成物、

<5>前記(A)イソインドリン系顔料が、C.I.PigmentYellow 185である、<1>～<4>いずれか1つに記載のインク組成物、

<6>前記(B)顔料分散剤がジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体を含有する、<1>～<5>いずれか1つに記載のインク組成物、

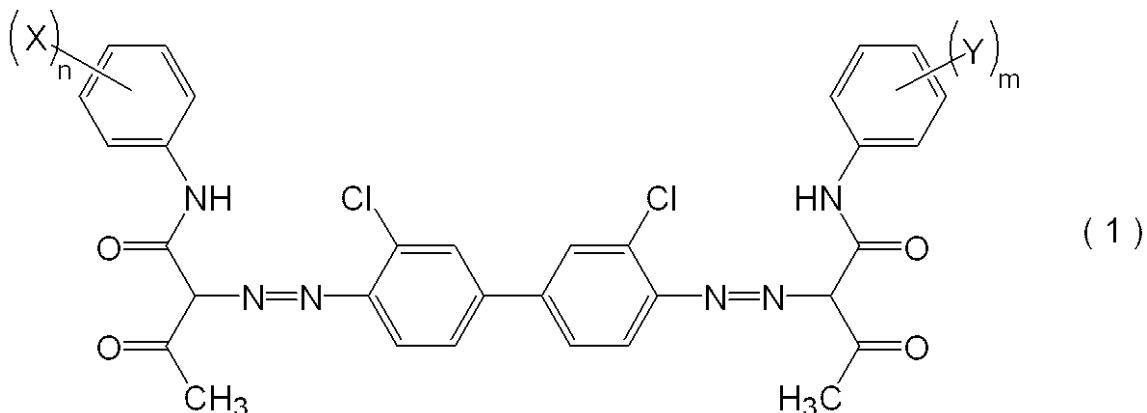
<7>前記ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体が、式(1)で表される化合物である、<6>に記載のインク組成物、

【0011】

30

40

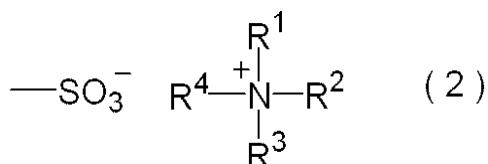
【化 2】



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

[0 0 1 2]

【化 3】



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

[0 0 1 3]

< 8 > 前記ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体の含有量が、前記(A)イソインドリン系顔料の総重量に対して 0.1 重量 % 以上 100 重量 % 以下である、< 6 > 又は < 7 > に記載のインク組成物。

< 9 > 前記 (C) ラジカル重合性化合物として、炭素数 6 ~ 20 のアリール基を有する単官能 (メタ) アクリル酸エステルを含有する、< 1 > ~ < 8 > いずれか 1 つに記載のインク組成物。

< 10 > 前記 (C) ラジカル重合性化合物として、3～6官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有する、< 1 >～< 9 >いずれか1つに記載のインク組成物、

< 11 > 前記 (C) ラジカル重合性化合物として、2官能のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含有する。< 1 > ~ < 10 > いずれか1つに記載のインク組成物。

< 1 2 > 前記 (D) 重合開始剤として、アシルホスフィン化合物を含有する、< 1 > ~
< 1 1 > いずれか 1 つに記載のインク組成物

< 1 3 > (a¹) 被記録媒体上にインク組成物を吐出する工程、及び、(b¹) 吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程、を含み、前記インク組成物が< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか 1 つに記載のインク組成物であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【發明の効用】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、耐擦過性、耐光性、及び、彩度に優れた画像が得られ、かつ臭気が抑制され、保存安定性、及び、インクジェット吐出性に優れたインク組成物、並びに、前記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。

【発明を実施するための形態】

【光明を実加】

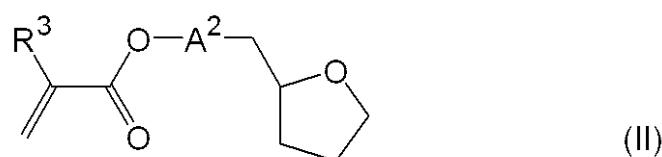
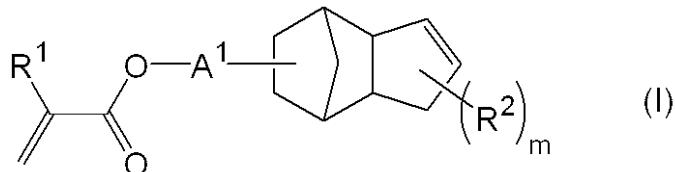
【 0 0 1 5 】

本発明のインク組成物(以下、単に「インク」ともいう。)は、(A)イソインドリン系顔料、(B)顔料分散剤、(C)ラジカル重合性化合物、及び(D)重合開始剤を含む。

有し、前記(C)ラジカル重合性化合物が式(I)～式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有することを特徴とする。

【0016】

【化4】



(式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、A¹は単結合又は二価の連結基を表し、R²は一価の置換基を表し、mは0～13の整数を表し、mが2～13の整数である場合、R²はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。式(II)中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、A²は、単結合又は二価の連結基を表す。式(III)中、nは1～5の整数を表す。)

【0017】

本発明のインク組成物は、インクジェット記録用インク組成物として好適に使用することができる。また、本発明のインク組成物は、イエロー色を呈することが好ましく、換言すれば、本発明のインク組成物は、イエローインク組成物であることが好ましい。

なお、本発明において、数値範囲を表す「A～B」の記載は、特に断りのない限り、「A以上B以下」を意味する。すなわち、端点であるA及びBを含む数値範囲を意味する。

また、本発明における化学構造式において、炭化水素鎖を炭素(C)及び水素(H)の記号を省略した簡略構造式で記載する場合もある。

以下、本発明について詳細に説明する。

【0018】

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

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

【0019】

(A) イソインドリン系顔料

本発明のインク組成物は、(A)イソインドリン系顔料を含有する。

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

イソインドリン系イエロー顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1

10

20

30

40

50

39やC.I.Pigment Yellow 185などが挙げられる。

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

【0020】

前記イソインドリン系顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ニーダー、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ビーズミルなどの分散装置を好適に使用することができる。これらの中でも、ボールやビーズ等を使用するメディア分散装置を使用することがより好ましく、ビーズミル分散装置を使用することがさらに好ましい。

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、さらに好ましくは0.1~1.0mmの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。

【0021】

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

【0022】

前記イソインドリン系顔料の体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、微細なほど発色性に優れるため、0.01~0.4μmが好ましく、0.02~0.2μmがより好ましい。また、前記イソインドリン系顔料の最大粒径としては、3μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましい。前記イソインドリン系顔料の粒径は、前記イソインドリン系顔料、分散剤、分散媒体の選択、分散条件、ろ過条件の設定などにより調整することができ、前記イソインドリン系顔料の粒径を制御することにより、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インク組成物の保存安定性、インク組成物の透明性及び硬化感度を維持することができる。

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

【0023】

イソインドリン系顔料は、十分な彩度が得られること、また、粘度がインクジェット吐出適正範囲内にあること等の観点から、インク組成物の総重量に対して、0.3重量%以上20重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以上15重量%以下であることがより好ましく、1重量%以上10重量%以下であることが特に好ましい。

【0024】

(B)顔料分散剤

本発明のインク組成物は、(B)顔料分散剤を含有する。

本発明に用いることができる分散剤としては、(B-1)高分子分散剤が好ましい。また、前記(B-1)高分子分散剤と併用して、又は、単独で、(B-2)ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体を使用することが好ましい。

【0025】

(B-1)高分子分散剤

本発明において「高分子分散剤」とは、重量平均分子量が1,000以上の分散剤を意

10

20

30

40

50

味する。

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

高分子分散剤の主鎖骨格は、特に制限はないが、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリウレア骨格等が挙げられ、インク組成物の保存安定性の点で、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格が好ましい。また、高分子分散剤の構造に関して特に制限はないが、ランダム構造、ブロック構造、くし型構造、星型構造等が挙げられ、同様に保存安定性の点で、ブロック構造又はくし型構造が好ましい。
10

【0026】

高分子分散剤としては、ビックケミー社より市販されている湿潤分散剤 D I S P E R B Y K シリーズの 101、102、103、106、108、109、110、111、112、116、130、140、142、145、161、162、163、164、166、167、168、170、171、174、180、182、183、184、185、2000、2001、2020、2050、2070、2096、2150、チバ・ジャパン社より市販されている E F K A シリーズの 4008、4009、4010、4015、4020、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4800、5010、5044、5054、5055、5063、5064、5065、5066、5070、5244、ループリゾール社より市販されている S o l s p e r s e シリーズの 3000、11200、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000 S C、24000 G R、26000、28000、31845、32000、32500、32550、32600、33000、34750、35100、35200、36000、36600、37500、38500、39000、53095、54000、55000、56000、71000、楠本化成(株)より市販されている D I S P A R L O N シリーズの 1210、1220、1831、1850、1860、2100、2150、2200、7004、K S - 260、K S - 273N、K S - 860、K S - 873N、P W - 36、D N - 900、D A - 234、D A - 325、D A - 375、D A - 550、D A - 1200、D A - 1401、D A - 7301、味の素(株)より市販されている アジスパー シリーズ の P B - 711、P B - 821、P B - 822、P N - 411、P A - 111、エアーブロダクト社より市販されている サーフィノール シリーズ の 104A、104C、104E、104H、104S、104B C、104DPM、104PA、104PG - 50、420、440、D F 110 D、D F 110 L、D F 37、D F 58、D F 75、D F 210、C T 111、C T 121、C T 131、C T 136、G A、T G、T G E、日信化学工業(株)より市販されている オルフィン シリーズ の S T G、E 1004、サンノプロコ(株)製 S N スパース シリーズ の 70、2120、2190、A D E K A 社より市販されている アデカコール 及び アデカトール シリーズ、三洋化成工業(株)より市販されている サンノニック シリーズ、ナロアクティー C L シリーズ、エマルミン シリーズ、ニューポール P E シリーズ、イオネット M シリーズ、イオネット D シリーズ、イオネット S シリーズ、イオネット T シリーズ、サンセパラー 100 が挙げられる。
30

【0027】

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

本発明のインク組成物中における高分子分散剤の含有量としては、顔料の分散性の観点と遊離分散剤濃度を下げるという観点から、インク組成物中のイソインドリン系顔料の総重量に対して、1重量%以上 50 重量%以下であることが好ましく、2 重量%以上 30 重
40

10

20

30

40

50

量%以下であることがより好ましく、5重量%以上20重量%以下であることが特に好ましい。

【0028】

さらに、本発明において、インクの分散時には、分散剤に加えて、一般にシナジストと呼ばれる分散助剤（例えば、ルーブリゾール社より市販されているSolisperseシリーズの5000、12000、22000、チバ・ジャパン社より市販されているEFKA6745等）や、各種界面活性剤、消泡剤を添加して、顔料の分散性、濡れ性向上させることも好ましい。

【0029】

(B-2)ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体

10

本発明において、顔料分散剤として、前記(B-1)高分子分散剤と併用して、又は、単独で、(B-2)ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体を含有することが好ましく、前記(B-1)高分子分散剤と併用して、(B-2)ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体を使用することが好ましい。

(B-2)ジスアゾ顔料のスルホン酸誘導体としては、ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。

【0030】

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

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩におけるジスアゾ系イエロー着色剤としては、例えば、C.I.Pigment Yellow 12、13、14、16、17、55、63、77、81、83、106、124、126、127、152、155、170、172、174、176、214、219等が例示できる。

20

【0031】

ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩におけるスルホナト基(-SO₃⁻)の置換位置は、特に制限はなく、任意の位置に置換していればよいが、芳香環上であることが好ましい。すなわち、ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩は、芳香環上にスルホナト基を有する化合物であることが好ましい。

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

30

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

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

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

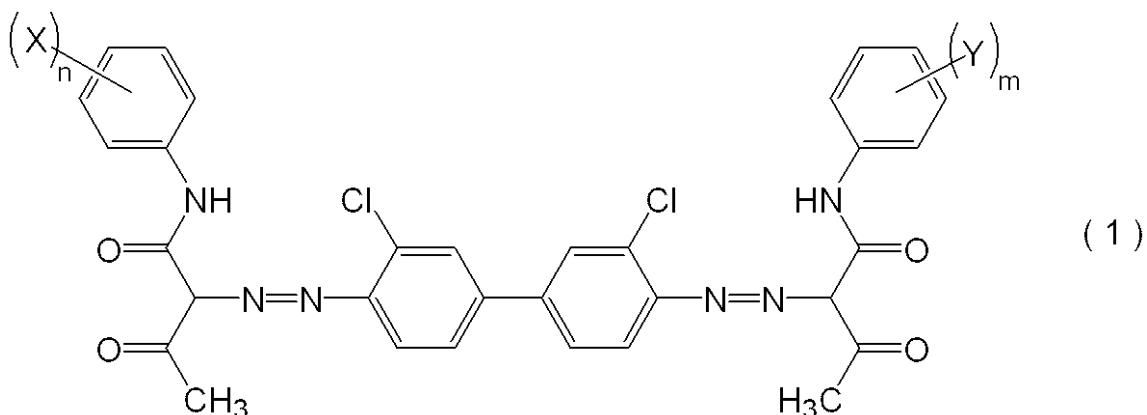
40

【0032】

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

【0033】

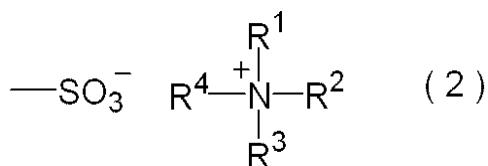
【化 5】



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

[0 0 3 4]

【化 6】



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

【 0 0 3 5 】

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

式(1)における X 及び Y はそれぞれ独立に、前記式(2)で表される基を表す。

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

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

また、mとnとの和であるm+nは、0.2 < m+n < 1.5であり、0.5 < m+n < 1.4であることが好ましく、0.7 < m+n < 1.2であることがより好ましい。なお、m+n = 0.5である場合とは、ジスアゾ系イエロー着色剤とジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体（モノスルホ化体、ジスルホ化体等を含む。）との混合物であり、平均してジスアゾ系イエロー着色剤のアンモニウム化したスルホ基の量が平均0.5個であることを表す。

[0 0 3 6]

化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩、(b-3)ジスアゾ系イエロー着色剤及びジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩、又は、(b-4)ジスアゾ系イエロー着色剤、ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩を含有していることがより好ましい。

また、インク組成物中に含有することができるジスアゾ系イエロー着色剤、ジスアゾ系イエロー着色剤のモノスルホ化体のモノアルキルアンモニウム塩及びジスアゾ系イエロー着色剤のジスルホ化体のジアルキルアンモニウム塩は、同種のジスアゾ系イエロー着色剤及びそのスルホ化体のアルキルアンモニウム塩であることが好ましい。 10

【0037】

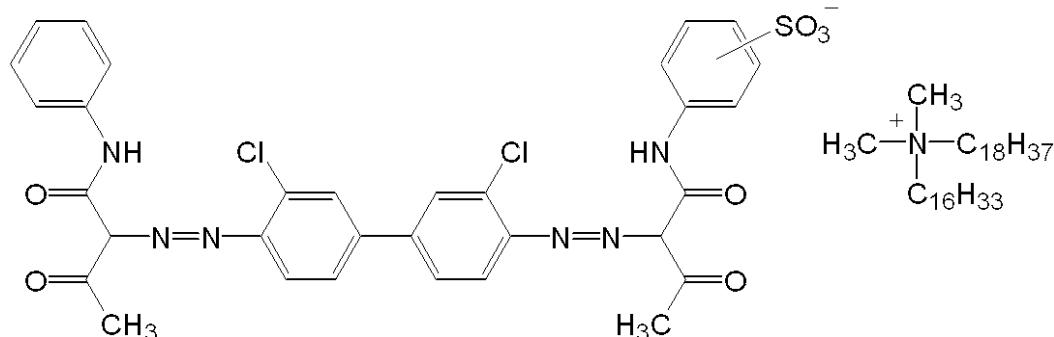
また、ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の $-SO_3^-$ の量が、インク組成物中におけるジスアゾ系イエロー着色剤及び前記ジスアゾ系イエロー着色剤のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の総量に対し、1分子あたり平均0.2~2.0個であることが好ましく、平均0.2個を越え1.5個未満であることがより好ましく、平均0.5個を越え1.4個未満であることがさらに好ましく、平均0.7個を越え1.2個未満であることが特に好ましい。

【0038】

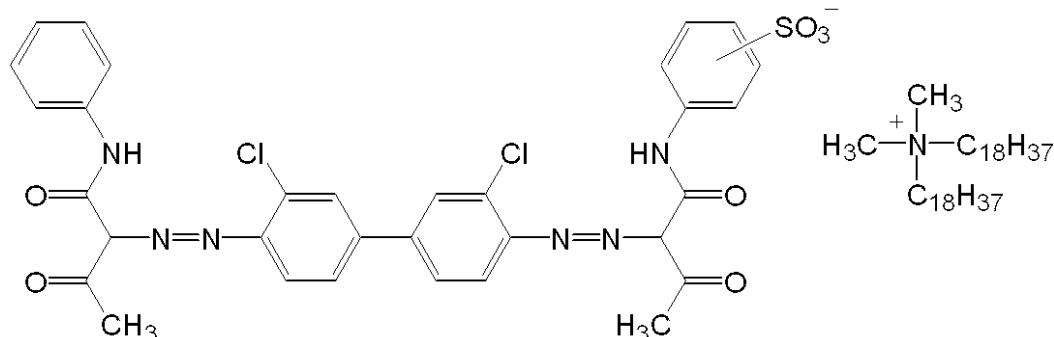
C.I.Pigment Yellow 12のスルホ化体のアルキルアンモニウム塩の具体例としては、下記の化合物が例示できる。 20

【0039】

【化7】



30



40

【0040】

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

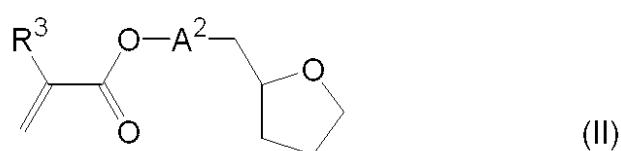
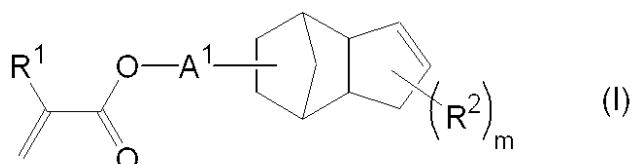
【0041】

(C) ラジカル重合性化合物

本発明のインク組成物はラジカル重合性化合物を含有し、また、前記(C)ラジカル重合性化合物が式(I)～式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する。

【0042】

【化8】



(式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、A¹は単結合又は二価の連結基を表し、R²は一価の置換基を表し、mは0～13の整数を表し、mが2～13の整数である場合、R²はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。式(II)中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、A²は、単結合又は二価の連結基を表す。式(III)中、nは1～5の整数を表す。)

【0043】

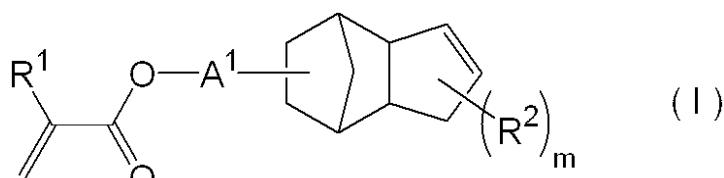
また、本発明のインク組成物は、式(I)、式(II)及び式(III)で表される化合物以外のラジカル重合性化合物を含有していてもよく、式(I)、式(II)又は式(III)で表される化合物以外の(メタ)アクリル酸エステル化合物を少なくとも1種含有することが好ましい。

【0044】

<式(I)で表される化合物>

【0045】

【化9】



(式(I)中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、A¹は単結合又は二価の連結基を表し、R²は一価の置換基を表し、mは0～13の整数を表し、mが2～13の整数である場合、R²はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。)

【0046】

式(I)におけるR¹は水素原子又はメチル基を表し、硬化速度の点で、水素原子が好ましい。

式(I)におけるA¹はそれぞれ独立に、単結合又は二価の連結基を表す。

二価の連結基としては、-R⁶-、-R⁶-O-、-R⁶-CO-、-R⁶-COO-、-R⁶-CONR⁷-、-R⁶-NR⁷-、-R⁶-NR⁷CO-、-R⁶-NR⁷COO-、-R

10

20

30

40

50

$R^6-NR^7CONR^8-$ 、又は、これらを組み合わせた基であることが好ましい。なお、これらの組み合わせた基である場合には、組み合わされた二価の連結基中の R^6-R^8 は、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0047】

R^6 は、炭素数1～20の二価の炭化水素基を表す。

炭素数1～20の二価の炭化水素基としては、後述する一価の置換基を有していてよい以下の炭化水素を構成する水素原子を2個除した炭化水素基を挙げることができる。

炭化水素としては、脂肪族炭化水素や芳香族炭化水素が例示できる。

脂肪族炭化水素としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、オクタデカン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペタン、シクロヘキサン、ビシクロ[3.2.1]オクタン、スピロ[4.5]デカン、アダマンタン、ボルナン、ノルボルナン、cis-又はtrans-ヒドリンダン、cis-又はtrans-デカヒドロナフタレン、exo-又はendo-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプタデセン、2-ブテン、2-ヘキセン、4-ノネン、7-テトラデセン、ブタジエン、ピペリレン、1,9-デカジエン、シクロペントン、シクロヘキセン、シクロオクテン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、2-ボルネン、2-ノルボルネン、exo-又はendo-トリシクロ[5.2.1.0^{2,7}]デカ-3-エン、オクタヒドロナフタレン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン、3a,4,7,7a-テトラヒドロインデン、アセチレン、1-プロピン、2-ヘキシン等の炭素数1～20の脂肪族炭化水素が好ましく例示できる。10 20

芳香族炭化水素としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、アセナフチレン、トリフェニレン、インデン、フルオレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン等の芳香族炭化水素が好ましく例示できる。

【0048】

さらに、 R^6 の炭素数1～20までの二価の炭化水素基は、これらの炭化水素を2種以上組み合わせた炭化水素から水素原子を2個除した炭化水素基（例えば、4,4'-ビフェニレン基）であってもよい（この場合、組み合わせ後の総炭素数が1～20である。）30

また、このような炭化水素基を構成する炭素原子は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれるヘテロ原子で1個以上置換されてもよい。

二価の連結基としては、柔軟性の点で、- R^6-O- 、- R^6-COO- 、- R^6-NR^7COO- 、又は、これらを組み合わせた基であることがより好ましく、 R^6 が炭素数1～5までの直鎖又は分枝のアルキレン基である- R^6-O- 、又は、- R^6-O- を2種以上組み合わせた基であることがさらに好ましい。

【0049】

R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～20の一価の炭化水素基を表す。40

炭素数1～20の一価の炭化水素基としては、前述の炭化水素から水素原子を1個除した炭化水素基を挙げることができる。また、炭素数1～20の一価の炭化水素基は、後述する一価の置換基を有していてよい。

R^6-R^8 が有していてよい一価の置換基は、後述する R^2 及び R^4 における一価の置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0050】

式(I)における R^2 は一価の置換基を表す。 R^2 の置換数mが2～13の整数である場合、2つ以上の R^2 はそれぞれ同じであっても、異なっていてもよい。

【0051】

R^2 における一価の置換基としては、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、

50

ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N - アルキルアミノ基、N , N - ジアルキルアミノ基、N - アリールアミノ基、N , N - ジアリールアミノ基、N - アルキル - N - アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N - アルキルカルバモイルオキシ基、N - アリールカルバモイルオキシ基、N , N - ジアルキルカルバモイルオキシ基、N , N - ジアリールカルバモイルオキシ基、N - アルキル - N - アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、N - アルキルアシルアミノ基、N - アリールアシルアミノ基、ウレイド基、N' - アルキルウレイド基、N' , N' - ジアルキルウレイド基、N' - アリールウレイド基、N' , N' - ジアリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリールウレイド基、N - アルキルウレイド基、N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N - アリールウレイド基、N' , N' - ジアルキル - N - アリールウレイド基、N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アリール - N - アリールウレイド基、N' , N' - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N' , N' - ジアリール - N - アリールウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アルキル - N' - アリール - N - アリールウレイド基、N' - アリール - N - アルキルウレイド基、N' - アリール - N - アリールウレイド基、N' , N' - ジアリール - N - アルキルウレイド基、N' , N' - ジアリール - N - アリールスルホニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アルコキシカルボニルアミノ基、N - アルキル - N - アリーロキシカルボニルアミノ基、N - アリール - N - アルコキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシ基及びその共役塩基基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N - アルキルカルバモイル基、N , N - ジアルキルカルバモイル基、N - アリールカルバモイル基、N , N - ジアリールカルバモイル基、N - アルキル - N - アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)及びその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N - アルキルスルフィナモイル基、N , N - ジアルキルスルフィナモイル基、N - アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N , N - ジアルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基、N - アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルスルファモイル基(-SO₂NHSO₂(アルキル))及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルスルファモイル基(-SO₂NHSO₂(アリール))及びその共役塩基基、N - アルキルスルホニルカルバモイル基(-CONHSO₂(アルキル))及びその共役塩基基、N - アリールスルホニルカルバモイル基(-CONHSO₂(アリール))及びその共役塩基基、アルコキシシリル基(-Si(Oアルキル)₃)、アリーロキシシリル基(-Si(Oアリール)₃)、ヒドロキシシリル基(-Si(OH)₃)及びその共役塩基基、ホスホノ基(-PO₃H₂)及びその共役塩基基、ジアルキルホスホノ基(-PO(Oアルキル)₂)、ジアリールホスホノ基(-PO(Oアリール)₂)、アルキルアリールホスホノ基(-PO(Oアルキル)(Oアリール))、モノアルキルホスホノ基(-PO(Oアルキル)OH)及びその共役塩基基、モノアリールホスホノ基(-PO(Oアリール)OH)及びその共役塩基基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基(-B(アルキル)₂)、ジアリールボリル基(-B(アリール)₂)、アルキルアリールボリル基(-B(アルキル)(アリール))、ジヒド 10
20
30
40
50

ロキシボリル基 (-B(OH)₂) 及びその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 (-B(アルキル)(OH)) 及びその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 (-B(アリール)(OH)) 及びその共役塩基基、アリール基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

【0052】

これら一価の置換基が炭素原子を含む場合、その炭素数は1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることが特に好ましい。

式(I)で表される化合物は、硬化速度と吐出安定性の点で、R²で表される一価の置換基を有していないか、又は、一価の置換基がハロゲン原子、炭素数1～40までのアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基であることが好ましい。

10

【0053】

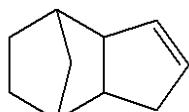
式(I)におけるR²の置換数mは、0～13の整数を表し、0～8であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0であること、すなわち、式(I)においてR²がないことが特に好ましい。

【0054】

式(I)におけるA¹及びR²は、下記に示すトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3-エン(Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-ene)構造(「ジシクロペンテニル構造」ともいう。)の任意の位置に連結することができる。

【0055】

【化10】



Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-ene

【0056】

式(I)で表される化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明のインク組成物は、インクジェット吐出性の点から、少なくとも式(I)で表される化合物を含有することが好ましい。

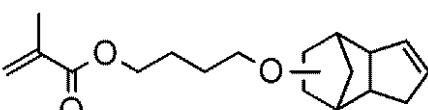
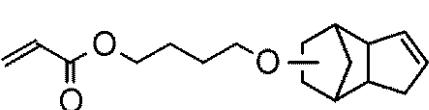
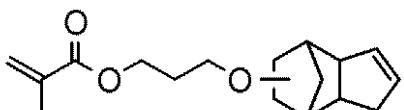
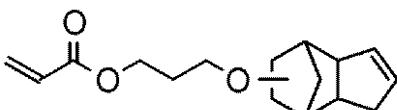
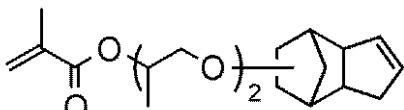
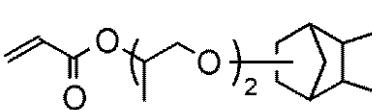
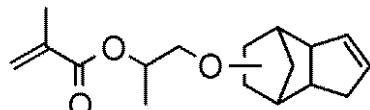
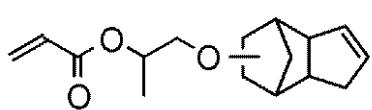
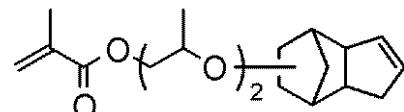
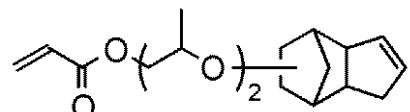
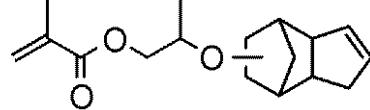
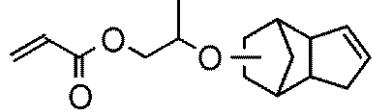
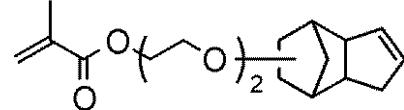
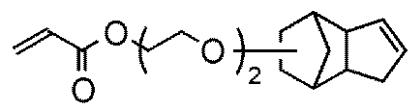
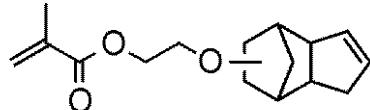
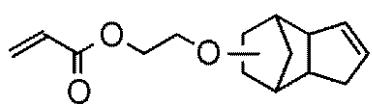
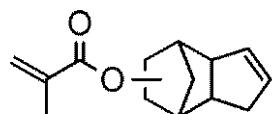
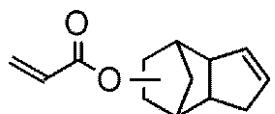
30

【0057】

以下に式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

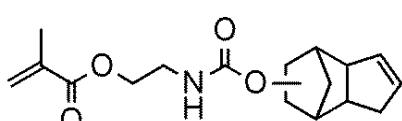
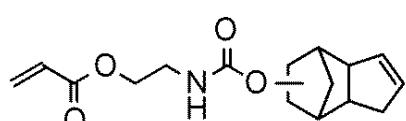
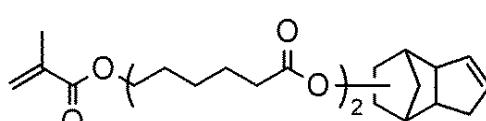
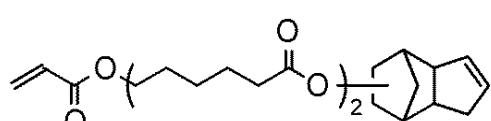
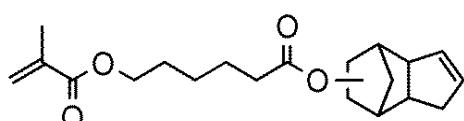
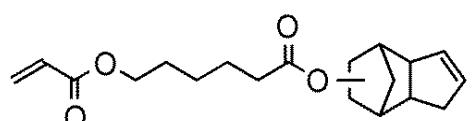
【0058】

【化11】



【0059】

【化12】



10

20

30

40

50

【0060】

式(I)で表される化合物は、例えば、ファンクリルFA-511A、ファンクリルFA-512A、ファンクリルFA-512AS、ファンクリルFA-512M(いずれも日立化成工業(株)製)等として入手可能である。

【0061】

本発明のインク組成物における式(I)で表される化合物の総含有量は、インク組成物全体の重量に対して、1~60重量%の範囲であることが好ましく、10~40重量%の範囲がより好ましく、15~35重量%の範囲がさらに好ましい。総含有量が1重量%以上であると、硬化速度及び耐擦過性により優れ、また、総含有量が60重量%以下であると、インクジェット吐出性に優れる。

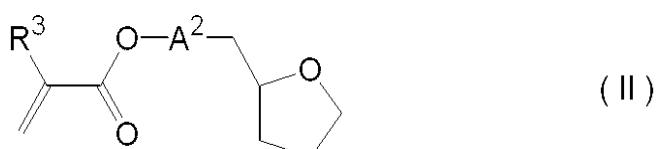
10

【0062】

<式(II)で表される化合物>

【0063】

【化13】



(式(II)中、R³は、水素原子又はメチル基を表し、A²は、単結合又は二価の連結基を表す。)

20

【0064】

式(II)におけるR³は、水素原子又はメチル基を表し、硬化速度の点で、水素原子が好ましい。

式(II)におけるA²は、単結合又は二価の連結基を表す。

A²の好ましい構造は、式(I)におけるA¹と同様である。

インク組成物の硬化速度、及び、基材への密着性の観点から、A²としては、単結合が好ましい。また、柔軟性の観点から、A²としては、-R⁶-O-、-R⁶-COO-、-R⁶-NR⁷COO-、又は、これらを組み合わせた基であることが好ましく、R⁶が炭素数1~5までの直鎖又は分枝のアルキル基である-R⁶-O-、-R⁶-COO-、又は、これらを2以上組み合わせた基であることがより好ましい。

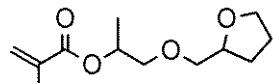
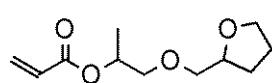
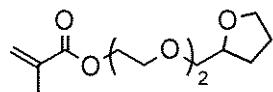
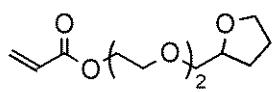
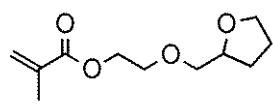
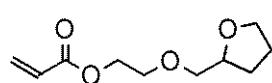
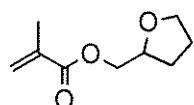
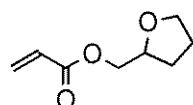
30

【0065】

以下に式(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0066】

【化14】

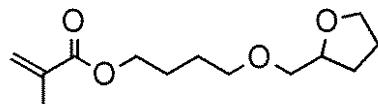
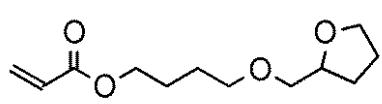
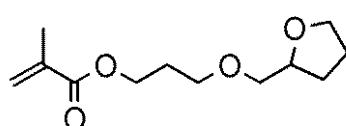
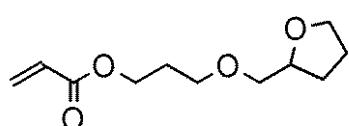
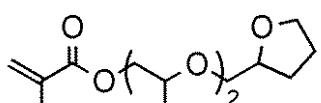
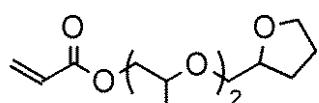
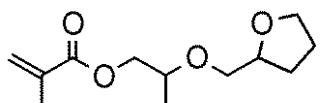
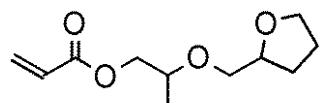
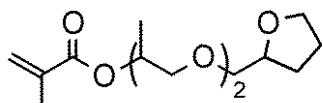
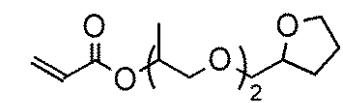


40

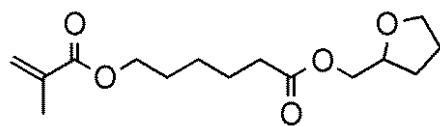
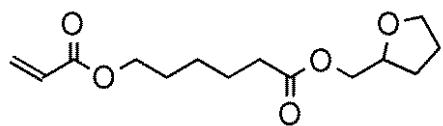
50

【0067】

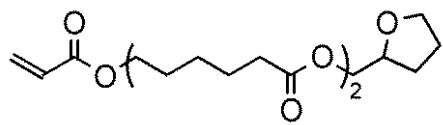
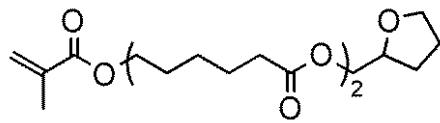
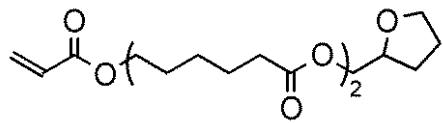
【化15】



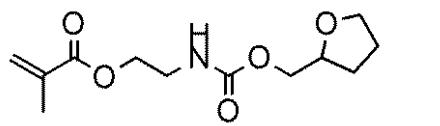
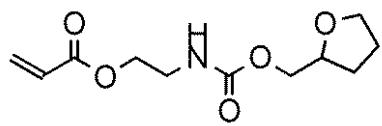
10



20



30



【0068】

また、式(I)で表される化合物は、例えば、SR285、CD611、SR203(以上サートマー・ジャパン(株)製)、KAYARAD TC-110S(日本化薬(株)製)等として入手可能である。

【0069】

本発明のインク組成物における式(I)で表される化合物の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、5~60重量%の範囲であることが好ましく、10~45重量%の範囲がより好ましく、15~40重量%の範囲がさらに好ましい。含有量が5重量%以上であると、被記録媒体への密着性により優れ、また、含有量が60重量%以下であると、硬化速度及び耐擦過性により優れる。

【0070】

また、式(I)又は式(I)で表される化合物は、例えば、米国特許第3,087,962号公報、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 14巻, 1073~1074頁(1986年)、米国特許第4,097,677号公報、New Journal of Chemistry, 17巻, 12号, 835~841頁(1993年)等に記載されている従来公知の合成方法により製造することができる。

40

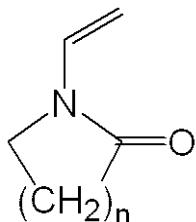
50

【0071】

<式(III)で表される化合物>

【0072】

【化16】



【0073】

式(III)中、nは1～5の整数を表し、インク組成物が硬化した後の柔軟性、被記録媒体及び支持体との密着性、並びに、原材料の入手性の観点から、nは2～4の整数であることが好ましく、nが2又は4であることがより好ましく、nが4である、すなわちN-ビニルカプロラクタムであることが特に好ましい。N-ビニルカプロラクタムは安全性に優れ、汎用的で比較的安価に入手でき、特に良好なインク硬化性、及び硬化膜の被記録媒体や支持体への密着性が得られるので好ましい。

【0074】

本発明のインク組成物における式(III)で表される化合物の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、5～60重量%であることが好ましく、より好ましくは15～35重量%である。含有量が5重量%以上であると、被記録媒体への密着性により優れ、また、含有量が60重量%以下であると、保存安定性により優れる。

【0075】

本発明において、式(I)で表される化合物、式(II)で表される化合物、及び、式(III)で表される化合物の総含有量は、インク組成物中の15～85重量%であることが好ましい。25～75重量%であることがより好ましく、35～65重量%であることがさらに好ましい。式(I)～式(III)で表される化合物の総含有量が上記範囲内であると、良好な硬化性、耐擦過性、被記録媒体への密着性及びインクジェット吐出性のバランスに優れるので好ましい。

【0076】

また、本発明のインク組成物は、式(I)で表される化合物、式(II)で表される化合物、及び、式(III)で表される化合物よりなる群から選択される、少なくとも1つの化合物を含有するが、少なくとも式(I)で表される化合物を含有することが好ましい。

また、式(I)で表される化合物の少なくとも1種と、式(II)で表される化合物及び式(III)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物と、を含有することがより好ましく、式(I)で表される化合物の少なくとも1種と、式(II)で表される化合物の少なくとも1種とを含有することがさらに好ましい。式(I)で表される化合物の少なくとも1種と、式(II)で表される化合物の少なくとも1種とを含有する場合には、式(III)で表される化合物を含有しないことが特に好ましい。

(C)ラジカル重合性化合物が上記構成であると、硬化性、被記録媒体への密着性及び画質に優れるので好ましい。

【0077】

<他の重合性化合物>

本発明のインク組成物は、式(I)～式(III)で表される化合物以外のラジカル重合性化合物を含有していてもよく、式(I)～式(III)で表される化合物以外の(メタ)アクリル酸エステル化合物を含有することが好ましい。

また、本発明のインク組成物に含有されるラジカル重合性化合物は、その90重量%以上が(メタ)アクリル酸エステル化合物であることが好ましく、95重量%以上が(メタ)アクリル酸エステル化合物であることがより好ましく、その全てが(メタ)アクリル酸

エステル化合物であることが特に好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル化合物には、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。

式(I)、式(II)又は式(III)で表される化合物以外の(メタ)アクリル酸エステル化合物は、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。

なお、本明細書において、「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、「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、それぞれ記載することがある。

【0078】

他の重合性化合物としては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、n-トリデシル(メタ)アクリレート、n-セチル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-フェノキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(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、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレートメチルエステル、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレートエチルエステル、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレートフェニルエステル、(ポリ)プロピレングリコールモノ(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、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレートメチルエステル、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレートエチルエステル、(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アクリレートフェニルエステル、(ポリ)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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(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、ビスフェノールAのEO(エチレンオキサイド)付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのPO(プロピレンオキサイド)付加物ジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(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、EO変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(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、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、PO変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、

10

20

30

40

50

ート、EO変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、EO変性ジペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロ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、日立化成(株)製ファンクリルFA-513A(ジシクロペニタニルアクリレート)、ファンクリルFA-513M(ジシクロペニタニルメタクリレート)、ファンクリルFA-711MM(ペンタメチルピペリジニルメタクリレート)、ファンクリルFA-712HM(テトラメチルピペリジニルメタクリレート)、サートマー・ジャパン(株)製機能性モノマーSR&CDシリーズ、機能性オリゴマーとして市販されているCNシリーズ等の単官能又は多官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物が挙げられる。
。

【0079】

さらに具体的には、山下晋三編「架橋剤ハンドブック」(1981年、大成社)；加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編「UV・EB硬化技術の応用と市場」79頁(1989年、シーエムシー社)；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)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性又は架橋性の(メタ)アクリル酸エステルモノマー、オリゴマー、プレポリマー及びポリマーを用いることができる。

また、ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号、特表2004-514014号等の各公報に記載されている光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性化合物が知られており、これらに記載の(メタ)アクリル酸エステルも本発明のインク組成物に適用することができる。

これらの中でも、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(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、1,6-ヘキサンジオールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロ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、及び、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを好ましく例示できる。

【0080】

本発明のインク組成物における、式(I)、式(II)又は式(III)で表される化合物以外の(メタ)アクリル酸エステル化合物の含有量は、硬化速度と柔軟性の観点から、インク組成物全体の重量に対して、1~60重量%の範囲であることが好ましく、1~50重量%の範囲がより好ましく、1~40重量%の範囲がさらに好ましい。

硬化速度が速いこと、画像強度が高いことから、式(I)、式(II)又は式(III)で表される化合物以外の(メタ)アクリル酸エステル化合物は、多官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物を含むことが好ましく、3~6官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物を含むことがさらに好ましい。3~6官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物としては、分子量500未満のものが好ましい。

硬化性、耐擦過性の観点から、多官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物として、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを含有することが好ましい。該ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの官能基数は2又は3が好ましく、2がより好ましい。該ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、500以上が好ましく、500~50,000がより好ましい。

本発明においては、多官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物として、分子量500未満の3~6官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物と、2官能のウレタン(メタ)ア

10

20

30

40

50

クリレートオリゴマーとを併用することが好ましい。

多官能の(メタ)アクリル酸エステルを含む場合には、多官能の(メタ)アクリル酸エステル化合物の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、1~25重量%の範囲であることが好ましく、3~20重量%の範囲がより好ましく、5~15重量%の範囲がさらに好ましい。

本発明のインク組成物は、他の重合性化合物として、式(I)~式(III)で表される化合物以外の単官能(メタ)アクリル酸エステルを含有することが好ましい。

前記単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、インクジェット吐出性の観点から、炭素数6~20のアリール基を有する単官能(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、フェニル基を有する単官能(メタ)アクリル酸エステルがより好ましく、フェニル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを-(OR)_n-で結合した化合物がさらに好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましい。なお、-(OR)_n-における酸素原子はフェニル基と結合し、Rは炭素数1~10のアルキレン基を表し、nは1~10の整数を表す。
10

インクジェット吐出性の観点から、前記式(I)~式(III)で表される化合物以外の単官能(メタ)アクリレートの含有量は、インク組成物全体の重量に対して、5~75重量%が好ましく、10~55重量%がより好ましく、15~45重量%がさらに好ましい。

【0081】

本発明のインク組成物において、ラジカル重合性化合物として、前記(メタ)アクリル酸エステル化合物以外のラジカル重合性化合物を使用することもできる。
20

このような前記(メタ)アクリル酸エステル化合物以外のラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、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のエステル化合物、ポリブタジエン化合物、スチレン化合物等が例示できる。

【0082】

(メタ)アクリルアミド化合物の具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-(ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)メタクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)(メタ)アクリルアミド、N-(ブトキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)(メタ)アリルアミド、N,N'-(1,2-ジヒドロキシエチレン)ビス(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。
30

【0083】

ビニルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサ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、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、イソプロペニルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒド
40
50

ロキシノニルモノビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0084】

ビニルエステル化合物の具体例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジビニル、ピバリン酸ビニル、p-アニス酸ビニル、3-シクロヘキセンカルボン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、テレフタル酸ジビニル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジビニル、1,1,2,3-プロパンテトラカルボン酸テトラビニル、ビシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸テトラビニル、メタクリル酸ビニル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸ジビニル、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸テトラビニル、2,5-ピリジンジカルボン酸ジビニル等が挙げられる。

10

【0085】

本発明のインク組成物における(メタ)アクリル酸エステル化合物以外のラジカル重合性化合物の含有量は、保存安定性と画質の点で、インク組成物全体の重量に対して、0~15重量%の範囲であることが好ましく、0~10重量%の範囲がより好ましく、0~5重量%の範囲がさらに好ましく、含有しないことが特に好ましい。

【0086】

(D)重合開始剤

本発明のインク組成物は、(D)重合開始剤を含有する。

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は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

本発明のインク組成物に用いることのできるラジカル重合開始剤は、外部エネルギーを吸収してラジカル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、光重合開始剤が好ましく使用される。活性放射線としては、線、線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線が例示され、紫外線が好ましく例示される。

【0087】

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、及び、(l)炭素ハロゲン結合を有する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)~(l)の化合物を単独若しくは組み合わせて使用してもよい。本発明におけるラジカル重合開始剤は、1種単独又は2種以上の併用によって好適に用いられる。

30

【0088】

(a)芳香族ケトン類、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. FOUASSIER 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。また、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、及び、(e)チオ化合物のより好ましい例としては、特公昭47-6416号公報記載の-チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報記載の-置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号、欧州特許第0284561A1号記載の-アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ

40

50

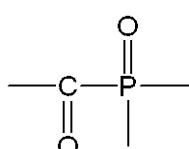
置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げができる。

【0089】

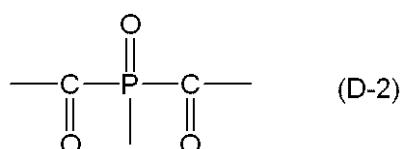
(b) アシルホスフィン化合物としては、特開2009-096985号公報の段落0080~0098に記載のアシルホスフィンオキサイド化合物が好ましく挙げられ、中でも、化合物の構造中に式(D-1)又は式(D-2)で表される構造を有するものが好ましい。

【0090】

【化17】



(D-1)



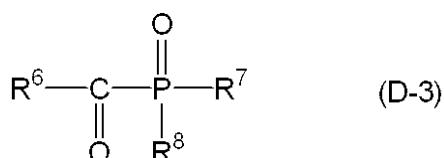
(D-2)

【0091】

特に、アシルホスフィンオキサイド化合物としては、式(D-3)又は式(D-4)の化学構造を有するものが特に好ましい。

【0092】

【化18】



(D-3)

(式(D-3)中、R⁶、R⁷、R⁸はメチル基又はエチル基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。)

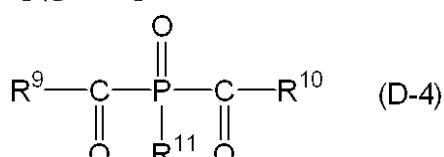
【0093】

式(D-3)で表されるモノアシルホスフィンオキサイド化合物としては、R⁶~R⁸が置換基としてメチル基を有していてもよいフェニル基であることが好ましく、R⁷及びR⁸がフェニル基であり、R⁶が1~3個のメチル基を有するフェニル基であることがより好ましい。

中でも、式(D-3)で表されるモノアシルホスフィンオキサイド化合物としては、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サイド(Darocur TPO:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Lucirin TPO:BASF社製)が好ましい。

【0094】

【化19】



(D-4)

(式(D-4)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹はメチル基又はエチル基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。)

【0095】

本発明においては、式(D-4)で表されるビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては、R⁹~R¹¹が置換基としてメチル基を有していてもよいフェニル基であることが好ましく、R¹¹がフェニル基であり、R⁹及びR¹⁰が1~3個のメチル基を有するフェニル基であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

中でも、式(D-4)で表されるビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(IRQACURE 819、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)が好ましい。

【0096】

(c) 芳香族オニウム塩化合物としては、周期律表の15、16及び17族の元素、具体的にはN、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、又はIの芳香族オニウム塩が含まれる。例えば、欧洲特許第104143号明細書、米国特許第4837124号明細書、特開平2-150848号公報、特開平2-96514号公報に記載されるヨードニウム塩類、欧洲特許第370693号、同233567号、同297443号、同297442号、同279210号、及び同422570号の各明細書、米国特許第3902144号、同4933377号、同4760013号、同4734444号、及び同2833827号の各明細書に記載されるジアゾニウム塩類(置換基を有してもよいベンゼンジアゾニウム等)、ジアゾニウム塩樹脂類(ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド樹脂等)、N-アルコキシピリジニウム塩類等(例えば、米国特許4,743,528号明細書、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、及び特公昭46-42363号の各公報等に記載されるもので、具体的には1-メトキシ-4-フェニルピリジニウムテトラフルオロボレート等)、さらには特公昭52-147277号、同52-14278号、及び同52-14279号の各公報記載の化合物が好適に使用される。活性種としてラジカルや酸を生成する。

【0097】

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

【0098】

(f) ヘキサアリールビイミダゾール化合物としては、特公昭45-37377号公報、特公昭44-86516号公報記載のロフインダイマー類、例えば2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0099】

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

【0100】

10

20

30

40

50

(h) ボレート化合物の例としては、米国特許第3,567,453号、同4,343,891号、欧州特許第109,772号、同109,773号の各明細書に記載されている化合物が挙げられる。

【0101】

(i) アジニウム化合物の例としては、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-142346号、特開昭63-143537号、及び特公昭46-42363号の各公報記載のN-O結合を有する化合物群を挙げることができる。

【0102】

(j) メタロセン化合物の例としては、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-4705号記載のチタノセン化合物ならびに、特開平1-304453号、特開平1-152109号の各公報記載の鉄-アレン錯体を挙げることができる。

【0103】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジシクロペントジエニル-Ti-ジ-クロライド、ジシクロペントジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペントフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペントジエニル-Ti-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペントフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペントジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペントジエニル)ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペントジエニル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(メチルスルホニアミド)フェニル]チタン、ビス(シクロペントジエニル)ビス[2,6-ジフルオロ-3-(N-ブチルビアロイルアミノ)フェニル]チタン等を挙げることができる。

【0104】

(k) 活性エステル化合物の例としては、欧州特許第0290750号、同046083号、同156153号、同271851号、及び同0388343号の各明細書、米国特許第3901710号、及び同4181531号の各明細書、特開昭60-198538号、及び特開昭53-133022号の各公報に記載されるニトロベンジルエステル化合物、欧州特許第0199672号、同84515号、同199672号、同044115号、及び同0101122号の各明細書、米国特許第4618564号、同4371605号、及び同4431774号の各明細書、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、及び、特開平4-365048号の各公報記載のイミノスルホネット化合物、特公昭62-6223号、特公昭63-14340号、及び特開昭59-174831号の各公報に記載される化合物等が挙げられる。

【0105】

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

【0106】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem., 29, 1527 (1964) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物等を挙げることができる。ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、ドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、ドイツ特許第3021590号に記載の化合物群、あるいはドイツ特許第302

10

20

30

40

50

1599号に記載の化合物群、等を挙げることができる。

【0107】

本発明においては、重合開始剤として、アシルホスフィン化合物と芳香族ケトン類とを併用することが好ましい。アシルホスフィン化合物としては、アシルホスフィンオキサイドが好ましく、モノアシルホスフィンオキサイドとビスマスアシルホスフィンオキサイドとを併用することがより好ましい。

本発明のインク組成物において、ラジカル重合開始剤の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、1～25重量%であることが好ましく、2～20重量%であることがより好ましく、3～15重量%であることがさらに好ましく、4～9重量%であることが特に好ましい。含有量が1重量%以上であると、インク組成物を十分硬化させることができ、また、25重量%以下であると、硬化度が均一な硬化膜を得ることができる。

【0108】

(E) その他の成分

本発明のインク組成物には、必要に応じて、前記(A)～(D)成分以外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、公知の添加剤を使用することができ、例えば、アミン化合物、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、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、ワックス類、タッキファイナー、増感剤等が挙げられる。

【0109】

<アミン化合物>

本発明のインク組成物は、保存安定性やラジカル重合開始剤のラジカル発生効率を向上させる目的で、アミン化合物を含有することが好ましい。

本発明に用いることができるアミン化合物としては、従来公知のアミン化合物であれば特に制限なく使用することができる。

また、アミン化合物は、分子内に1個のアミン部位を有する化合物であっても、分子内に2個以上のアミン部位を有する化合物であってもよく、また、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、-I)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等の置換基を有していてよい。

【0110】

本発明に用いることができるアミン化合物は、安全性の観点から、標準大気圧において沸点が120℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、180℃以上であることがさらに好ましい。

アミン化合物の分子量は、100～1,000の範囲であることが好ましく、150～800の範囲であることがより好ましく、200～600の範囲であることがさらに好ましい。

アミン化合物の具体例としては、M.R.Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、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。

添加量は、使用するアミン化合物の構造や目的に応じて適宜選択されるが、インク組成物全体の重量に対して、0～15重量%であることが好ましく、0～10重量%であることがさらに好ましい。

【0111】

10

20

30

40

50

<紫外線吸収剤>

本発明においては、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリニアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる、蛍光増白剤などが挙げられる。
10

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、インク組成物の全重量に対し、0～5重量%であることが好ましい。

【0112】

<酸化防止剤>

インク組成物の安定性向上のため、本発明のインク組成物には、酸化防止剤を添加することができる。
20

酸化防止剤としては、欧洲公開特許第223739号明細書、同309401号明細書、同第309402号明細書、同第310551号明細書、同第310552号明細書、同第459416号明細書、ドイツ公開特許第3435443号明細書、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、インク組成物の全重量に対し、0～5重量%であることが好ましい。
30

【0113】

<褪色防止剤>

本発明のインク組成物には、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができます。

前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo.17643の第VIIのI～J項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。
40

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、インク組成物の全重量に対し、0～5重量%であることが好ましい。

【0114】

<導電性塩類>

本発明のインク組成物には、射出物性の制御を目的として、チオシアノ酸カリウム、硝酸リチウム、チオシアノ酸アンモニウム、ジメチルアミン塩酸塩などの導電性塩類を添加することができます。
50

【0115】

<溶剤>

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

溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤などが挙げられる。10

この場合、耐溶剤性や VOC の問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量は組成物全体に対し、5重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましく、使用しないことがさらに好ましい。

【0116】

<高分子化合物>

本発明のインク組成物には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することができます。

高分子化合物としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。20

また、これらは1種単独で使用しても、2種以上併用してもよい。これらのうち、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合体が好ましい。

さらに、高分子化合物の共重合組成として、「カルボキシ基含有モノマー」、「メタクリル酸アルキルエステル」、又は、「アクリル酸アルキルエステル」を構造単位として含む共重合体も好ましく用いられる。

【0117】

<界面活性剤>

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、シリコーンオイル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。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）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。3040

インク組成物中の界面活性剤の含有量は、インクジェットヘッドの吐出に適した表面張力に適合させるように適宜調整されるが、0～6重量%が好ましく、0～4重量%がより好ましく、0～2重量%がさらに好ましい。

【0118】

この他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、ポリオレフィンやPET等の被記録媒体への密着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイナー（粘着付与剤）などを含有させることができる。

タッキファイナーとしては、具体的には、特開2001-49200号公報の5～6p50

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の脂環族アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数6～14の芳香族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である。

【0119】

<増感剤>

インク組成物には、ラジカル重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、必要に応じ、増感剤を添加してもよい。

増感剤としては、活性放射線を吸収し、ラジカル重合開始剤に対して電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものであれば、特に制限なく使用することができるが、インク組成物の不要な変色を避けるために、300～400 nmに吸収極大を有する化合物を使用することが好ましい。

増感剤の好ましい例としては、アントラセン、9,10-ジアルコキアントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン等の多核芳香族化合物、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル等のキサンテン化合物、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン等のシアニン化合物、メロシアニン、カルボメロシアニン等のメロシアニン化合物、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等のチアジン化合物、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン等のアクリジン化合物、アントラキノン化合物、スクアリウム化合物、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等のクマリン化合物、フェノチアジン、N-アリールオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物が挙げられ、これらの中でも多核芳香族化合物及びチオキサントン化合物よりが好ましい。

【0120】

本発明のインク組成物中における増感剤の含有量は、使用目的により適宜選択されるが、インク組成物全体の重量に対し、0～10重量%であることが好ましい。

【0121】

(インク物性)

本発明のインク組成物は、吐出性を考慮し、25における粘度が40 mPa・s以下であることが好ましく、5～40 mPa・sであることがより好ましく、7～30 mPa・sであることがさらに好ましい。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、3～20 mPa・sであることが好ましく、3～15 mPa・sであることがより好ましい。本発明のインク組成物は、粘度が上記範囲になるように適宜組成比を調整することが好ましい。室温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組成物の浸透を回避し、未硬化モノマーの低減が可能となる。さらにインク組成物の液滴着弾時におけるインク組成物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ので好ましい。

【0122】

本発明のインク組成物の25における表面張力は、20～50 mN/mであることが好ましく、23～40 mN/mであることがより好ましい。ポリオレフィン、P E T、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 mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では、50 mN/m以下が好ましい。

【0123】

(2) インクジェット記録方法、インクジェット記録装置及び印刷物

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインク組成物をインクジェット記録用として被記録媒体（支持体、記録材料等）上に吐出し、被記録媒体上に吐出されたインク組成物に活性放射線を照射し、インクを硬化して画像を形成する方法である。

【0124】

より具体的には、本発明のインクジェット記録方法は、(a¹) 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、(b¹) 吐出されたインク組成物に活性放射線

10

20

30

40

50

を照射して、前記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、上記工程を含むことにより、被記録媒体上において硬化したインク組成物により画像が形成される。

また、本発明の印刷物は、本発明のインクジェット記録方法によって記録された印刷物である。

【0125】

本発明のインクジェット記録方法には、以下に詳述するインクジェット記録装置を用いることができる。

【0126】

〔インクジェット記録装置〕

10

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(a¹)工程における被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。

【0127】

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

インク供給系は、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1~100 dpi、より好ましくは8~30 dpiのマルチサイズドットを、好ましくは320×320~4,000×4,000 dpi、より好ましくは400×400~1,600×1,600 dpi、さらに好ましくは720×720 dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうdpiとは、2.54 cm当たりのドット数を表す。

20

【0128】

上述したように、本発明のインク組成物のように放射線硬化型インク組成物は、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。

30

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

【0129】

40

前記インクジェット記録装置を用いて、インク組成物の吐出はインク組成物を、好ましくは25~80、より好ましくは25~50に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは3~20 mPa·s、より好ましくは3~15 mPa·sに下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明のインク組成物として、25におけるインク粘度が50 mPa·s以下であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

本発明のインク組成物のような活性放射線硬化型インクジェット記録用インク組成物は、概して通常インクジェット記録用インク組成物で使用される水性インク組成物より粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インク組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を

50

引き起こす。したがって、吐出時のインク組成物の温度はできるだけ一定に保つことが必要である。よって、本発明において、インク組成物の温度の制御幅は、好ましくは設定温度の±5℃、より好ましくは設定温度の±2℃、さらに好ましくは設定温度±1℃とすることが適当である。

【0130】

次に、(b¹) 吐出されたインク組成物に放射線を照射して、前記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、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放射線の照射により分解して、ラジカルを発生し、そのラジカルによってラジカル重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、インク組成物においてラジカル重合開始剤とともに増感剤が存在すると、系中の増感剤が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ラジカル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。

【0131】

ここで、使用される活性放射線は、 γ 線、 β 線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。活性放射線のピーク波長は、ラジカル重合開始剤や増感剤の吸収特性にもよるが、150~500nmであることが好ましく、200~450nmであることがより好ましく、250~400nmであることがさらに好ましい。

【0132】

また、本発明のインク組成物は、低出力の活性放射線であっても十分な感度を有するものである。したがって、露光面照度が、好ましくは10~4,000mW/cm²、より好ましくは20~2,500mW/cm²で硬化させることが適当である。

【0133】

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

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

なお、LEDの被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。

【0134】

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

活性放射線の照射条件並びに基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、インク組成物の吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性放射線の照射は、インク組成物の着弾後、一定時間(好ましくは0.01~5秒

10

20

30

40

50

、より好ましくは0.01～3秒、さらに好ましくは0.01～1秒、特に好ましくは0.01～0.5秒)をおいて行われることになる。このようにインク組成物の着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインク組成物が硬化前に滲むことを防止するこが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができるので好ましい。

さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。国際公開第99/54415号パンフレットでは、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されており、このような硬化方法もまた、本発明のインクジェット記録方法に適用することができる。10

【0135】

上述したようなインクジェット記録方法を採用することにより、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインク組成物のドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。

【0136】

本発明のインク組成物は、複数の色のインク組成物を組み合わせてインクセットとして使用することもできる。例えば、シアン色のインク組成物、マゼンタ色のインク組成物、イエロー色のインク組成物として使用することが例示できる。

また、ブラック色、ホワイト色のインク組成物とともにインクセットとして使用することもできるし、ライトマゼンタ、ライトシアン等のインク組成物とともにインクセットとして使用することもできる。カラー画像を得るためにには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインク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。20

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

【0137】

本発明のインクジェット記録方法には、本発明のインク組成物を含むインクセットを好適に使用することができる。吐出する各着色インク組成物の順番は、特に限定されるわけではないが、明度の低い着色インク組成物から被記録媒体に付与することが好ましく、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

ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。さらに、本発明はこれに限定されず、ライトシアン、ライトマゼンタ色のインク組成物とシアン、マゼンタ、ブラック、ホワイト、イエローの濃色インク組成物の計7色が少なくとも含まれるインクセットをして使用することもでき、その場合には、ホワイト ライトシアン ライトマゼンタ イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。30

【0138】

本発明において、被記録媒体としては、特に限定されず、支持体や記録材料として公知の被記録媒体を使用することができる。40

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

【実施例】

【0139】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

なお、以下の記載における「部」とは、特に断りのない限り「重量部」を示すものとする。

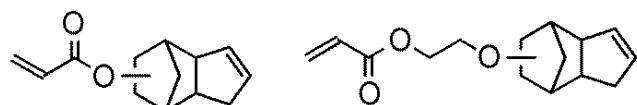
【0140】

実施例及び比較例で使用した素材は下記に示す通りである。

- ・ P A L I O T O L Y E L L O W D 1 1 5 5 (ピグメントイエロー-185、B A S F ジャパン(株)製)
- ・ P A L I O T O L Y E L L O W D 1 8 1 9 (ピグメントイエロー-139、B A S F 10 ジャパン(株)製)
- ・ N O V O P E R M Y E L L O W P H G (ピグメントイエロー-180、クラリアント ジャパン(株)製)
- ・ S O L S P E R S E 3 2 0 0 0 (高分子顔料分散剤、日本ループリゾール(株)製)
- ・ 顔料誘導体A
- ・ 顔料誘導体C (特開2006-348206号公報記載の化合物)
- ・ F A - 5 1 1 A S (日立化成工業(株)製)
- ・ F A - 5 1 2 A S (日立化成工業(株)製)
- ・ S R 2 8 5 (サートマー・ジャパン(株)製)
- ・ C D 6 1 1 (サートマー・ジャパン(株)製) 20
- ・ K A Y A R A D T C - 1 1 0 S (日本化薬(株)製)
- ・ N V C (N-ビニルカプロラクタム、B A S F ジャパン(株)製)
- ・ N V V (N-ビニルバレロラクタム、B A S F ジャパン(株)製)
- ・ S R 3 3 9 A (2-フェノキシエチルアクリレート、サートマー・ジャパン(株)製)
- ・ S R 5 0 6 D (イソボルニルアクリレート、サートマー・ジャパン(株)製)
- ・ S R 3 5 1 S (トリメチロールプロパントリアクリレート、サートマー・ジャパン(株)製)
- ・ C N 9 6 4 A 8 5 (ウレタンアクリレートオリゴマー、平均官能基数2、サートマー・ジャパン(株)製) 30
- ・ L u c i r i n T P O (光開始剤、B A S F ジャパン(株)製)
- ・ I R G A C U R E 8 1 9 (光開始剤、チバ・ジャパン(株)製)
- ・ I R G A C U R E 3 6 9 (光開始剤、チバ・ジャパン(株)製)
- ・ F I R S T C U R E I T X (イソプロピルチオキサントン、C h e m F i r s t I n c . 製)
- ・ F I R S T C U R E S T - 1 (重合禁止剤、C h e m F i r s t I n c . 製)

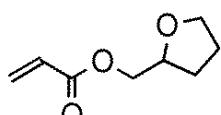
【0141】

【化20】

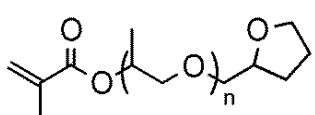


FA-511AS

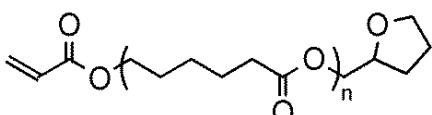
FA-512AS



SR285

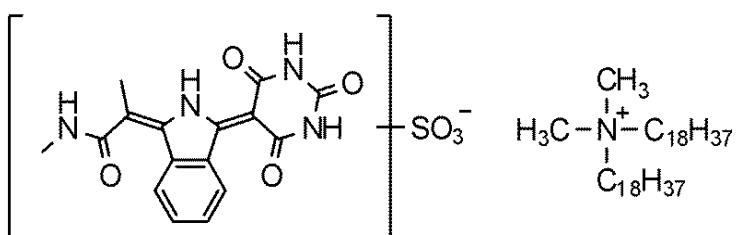


CD611(主成分n=2)



KAYARAD TC-110S(主成分n=1)

10

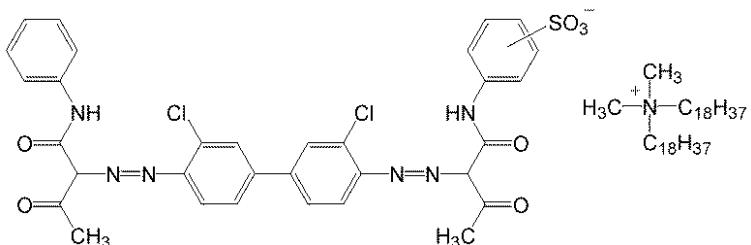
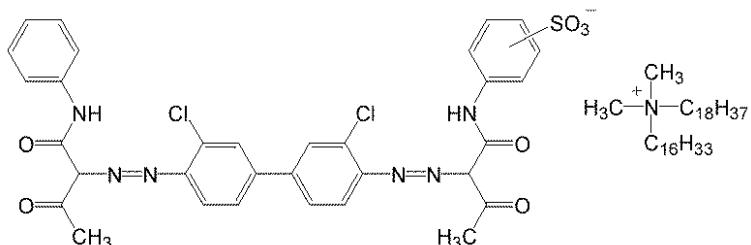


顔料誘導体C

20

【0142】

【化21】



30

顔料誘導体A
(上記2種の化合物の混合物)

【0143】

(ミルベースの調製)

40

イエロー色の各ミルベースを以下の組成にて混合し、ミキサー（シルバーソン社製 L 4 R）を用いて 2,500 回転 / 分にて 10 分攪拌した。その後、ビーズミル分散機 D I S P E R M A T L S (VMA 社製)に入れ、直径 0.65 mm の Y T Z ボール ((株)ニッカトー製) を用い、2,500 回転 / 分で 6 時間分散を行った。

【0144】

<イエロー・ミルベース 1 >

P A L I O T O L Y E L L O W D 1 1 5 5

20 部

S R 3 3 9 A

75 部

S O L S P E R S E 3 2 0 0 0

4 部

顔料誘導体 A

1 部

50

【0145】

<イエローミルベース2>

PALIOTOL	YELLOW	D1155	20部
S R 3 3 9 A			75部
S O L S P E R S E	3 2 0 0 0		4部
顔料誘導体C			1部

【0146】

<イエローミルベース3>

PALIOTOL	YELLOW	D1155	20部
S R 3 3 9 A			75部
S O L S P E R S E	3 2 0 0 0		5部

【0147】

<イエローミルベース4>

PALIOTOL	YELLOW	D1819	20部
S R 3 3 9 A			75部
S O L S P E R S E	3 2 0 0 0		4部
顔料誘導体A			1部

【0148】

<比較イエローミルベース1>

NOVOPERM	YELLOW	PHG	20部
S R 3 3 9 A			75部
S O L S P E R S E	3 2 0 0 0		4部
顔料誘導体A			1部

【0149】

(実施例1)

以下の成分をミキサー（シルバーソン社製L4R）を用いて2,500回転／分にて15分攪拌して、イエロー色の放射線硬化型インク組成物1を得た。

東機産業（株）製粘度計TVE-22LTを用いて測定した45における粘度は13.3mPa·s、協和界面科学（株）社製自動表面張力計CBVP-Zを用いて測定した25における表面張力は35.3mN/mであった。

30

【0150】

イエローミルベース1	7.0部
F A - 5 1 2 A S (式(I)で表される化合物)	34.0部
S R 2 8 5 (式(II)で表される化合物)	30.0部
S R 3 3 9 A	10.0部
S R 3 5 1 S	1.0部
C N 9 6 4 A 8 5	10.0部
F I R S T C U R E S T - 1	0.1部
I R G A C U R E 8 1 9	2.0部
I R G A C U R E 3 6 9	1.5部
L u c i r i n T P O	3.0部
F I R S T C U R E I T X	1.4部

40

【0151】

(インク組成物の評価)

<臭気>

専門パネラー10人がインク組成物1の臭気を嗅いで、嗅覚による官能評価を行い、下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

：耐え難い不快な臭気があると回答したパネラーは、10人中2人以下であった。

：耐え難い不快な臭気があると回答したパネラーは、10人中3人～5人であった。

×：耐え難い不快な臭気があると回答したパネラーは、10人中6人以上であった。

50

【0152】

<保存安定性>

インク組成物1をガラス製バイアル瓶に入れ、60、4週間保管後の粘度の上昇率を評価した。上昇率が小さいものほど保存安定性は良好であり、概ね20%以下であれば実用上の問題を生じない。結果を表1に示す。

$$\text{上昇率(%)} = (\text{保管後の粘度} - \text{保管前の粘度}) / \text{保管前の粘度} \times 100$$

【0153】

<硬化速度>

インク組成物1を、被記録媒体としての白色ポリ塩化ビニルシート（厚み220μm）の表面に、Kハンドコーティング（バーNo.2）を用いてウェット膜厚12μmとなるように塗布した。次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード9.0m/min、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用UVミニコンベア装置CSOT（ジーエス・ユアサパワーサプライ製）内を、塗布表面の粘着性がなくなるまで繰り返し通過させ、放射線硬化させた。硬化速度は、下記基準で評価した。結果を表1に示す。

10

：通過回数1回でタックフリーになった。硬化速度は極めて速い。

：通過回数2回でタックフリーになった。硬化速度は速い。

：通過回数3回でタックフリーになった。硬化時間はやや遅い。

×：通過回数4回以上でタックフリーになった。硬化時間は遅い。

【0154】

20

<被記録媒体への密着性>

インク組成物1を、被記録媒体としての白色ポリ塩化ビニルシート（厚み220μm）の表面に、Kハンドコーティング（バーNo.2）を用いてウェット膜厚12μmとなるように塗布した。次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード9.0m/min、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用UVミニコンベア装置CSOT（ジーエス・ユアサパワーサプライ製）内を、12回繰り返し通過させ、放射線硬化させた。被記録媒体への接着性は、この硬化塗膜を用いてISO2409（クロスカット法）により下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

0：カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。

1：カットの交差点における塗膜の小さなはがれ。クロスカット部分で影響を受けるのは、5%を上回ることはない。

30

2：塗膜のカットの縁に沿って、及び／又は、交差点においてはがれる。クロスカット部分で影響を受けるのは、5%を超えるが、15%を上回ることはない。

3：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じてあり、及び／又は目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、15%を超えるが、35%を上回ることはない。

4：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じてあり、及び／又は数か所の目が部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、35%を超えるが、65%を上回ることはない。

5：はがれの程度が4を超える。

40

基準0～3の範囲であれば、実用上の問題を生じない。

【0155】

<柔軟性>

インク組成物1を、被記録媒体としての白色ポリ塩化ビニルシート（厚み220μm）の表面に、Kハンドコーティング（バーNo.2）を用いてウェット膜厚12μmとなるように塗布した。次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード9.0m/min、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用UVミニコンベア装置CSOT（ジーエス・ユアサパワーサプライ製）内を、12回繰り返し通過させ、放射線硬化させた。柔軟性の評価は、この硬化塗膜の同じ場所を5回往復して折り曲げた後に、塗膜に生じた亀裂の程度を下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

50

: 全く亀裂を生じなかった。柔軟性は極めて高い。

: わずかに亀裂を生じた。柔軟性は高い。

: やや大きな亀裂を生じた。柔軟性はやや低い。

× : 完全に亀裂を生じた。柔軟性は低い。

【0156】

<耐擦過性>

インク組成物1を、被記録媒体としての白色ポリ塩化ビニルシート（厚み220μm）の表面に、Kハンドコーティング（バーNo.2）を用いてウェット膜厚12μmとなるよう塗布した。次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード9.0m/分、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用UVミニコンベア装置CSOT（ジーエス・ユアサパワー・サプライ製）内を、12回繰り返し通過させ、放射線硬化させた。強度は、この硬化塗膜を用いてISO15184（引っかき硬度-鉛筆法）により下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

10

: 4H以上、耐擦過性は極めて良い。

: F以上3H以下、耐擦過性は良い。

: 3B以上HB以下、耐擦過性はやや悪い。

× : 4B以下、耐擦過性は悪い。

【0157】

<彩度>

インク組成物1を、被記録媒体としての白色ポリ塩化ビニルシート（厚み220μm）の表面に、Kハンドコーティング（バーNo.2）を用いてウェット膜厚12μmとなるよう塗布した。次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード9.0m/分、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用UVミニコンベア装置CSOT（ジーエス・ユアサパワー・サプライ製）内を、12回繰り返し通過させ、放射線硬化させた。

20

【0158】

この硬化塗膜を、GretagMacbeth社製Spectrolinoを用い、測定光源D50、視野角2°、色濃度基準ANSI Statusの条件でイエロー色の彩度（C* = (a*² + b*²)^{1/2}）を測定した。結果を表1に示す。

30

【0159】

<インクジェット吐出性>

インクジェットプリントヘッドCA3（東芝テック（株）製）を搭載した（株）ミマキエンジニアリング製JetLyzerを吐出電圧22V、吐出ドロップ数7ドロップに設定し、インク組成物1を45℃にて60分間連続吐出して、下記の基準で評価した。結果を表1に示す。

: 正常に打滴されていた。インクジェット吐出性は極めて良い。

: わずかにミストの発生が見られた。インクジェット吐出性は良い。

: ミストの発生が見られた。インクジェット吐出性はやや悪い。

× : 全く吐出しなくなった。インクジェット吐出性は悪い。

【0160】

40

<画質（接触角）>

インク組成物1を、被記録媒体としての白色ポリ塩化ビニルシート（厚み220μm）の表面に、Kハンドコーティング（バーNo.2）を用いてウェット膜厚12μmとなるよう塗布した。次いで、オゾンレスメタルハライドランプMAN250Lを搭載し、コンベアスピード9.0m/分、露光強度2.0W/cm²に設定した実験用UVミニコンベア装置CSOT（ジーエス・ユアサパワー・サプライ製）内を、12回繰り返し通過させ、放射線硬化させた。この硬化塗膜上にインク組成物1を2μl滴下し、1.2秒後の接触角を協和界面科学（株）製全自動接触角計DropMaster DM700を用いて測定した。接触角が高いほど、画像は凸凹となり、画質は悪くなる。結果を表1に示す。

【0161】

50

<画質(目視)>

インク組成物1を詰めたインクカートリッジを富士フィルム(株)製UVインクジェットプリンターLuxelJet UV250GTに装填し、基材としての桜井(株)製LJETバナーシリーズウルトラグロス上に、クオリティモードで100%ベタ画像を描画した。画像の光沢感を以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

- ：画像は非常に滑らかで、高い光沢感がある。画質は極めて良い。
- ：画像は滑らかで、光沢感がある。画質は良い。
- ：画像はややざらついており、光沢感がほとんどない。画質はやや悪い。
- ×：画像はざらついており、光沢感はない。画質は悪い。

【0162】

10

<耐光性>

インク組成物1を詰めたインクカートリッジを富士フィルム(株)製UVインクジェットプリンターLuxelJet UV250GTに装填し、基材としての桜井(株)製LJETバナーシリーズウルトラグロス上に、クオリティモードでハーフトーン画像を描画した。イエロー濃度が1.0である試験片をキセノン耐光性試験機(Xenon Weather-Ometer)ATLAS製Ci4000型を用い、ブラックパネル温度40℃、試験槽温度25℃、相対湿度50%の条件で50日間、光照射した。光照射前後の色の差を以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

- ：褪色はほとんど認められない。
- ：わずかな褪色が認められる。
- ：退色が認められる。
- ×：顕著な褪色が認められる。

【0163】

20

(実施例2～4及び比較例1)

インク組成物1中のイエローミルベース1をそれぞれイエローミルベース2～4及び比較イエローミルベース1に変更した以外は、インク組成物1と同様にしてインク組成物を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0164】

(実施例5～19)

表2に記載の成分に変更した以外は、インク組成物1と同様にしてインク組成物を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

30

【0165】

(実施例20～24)

表3に記載の成分に変更した以外は、インク組成物1と同様にしてインク組成物を作製し、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

【0166】

【表1】

	実施例				比較例 1
	1	2	3	4	
イエローミルベース1	7.0	—	—	—	—
イエローミルベース2	—	7.0	—	—	—
イエローミルベース3	—	—	7.0	—	—
イエローミルベース4	—	—	—	7.0	—
比較イエローミルベース1	—	—	—	—	7.0
FA-512AS(式(I)で表される化合物)	34.0	34.0	34.0	34.0	34.0
SR285(式(II)で表される化合物)	30.0	30.0	30.0	30.0	29.0
SR339A	10.0	10.0	10.0	10.0	11.0
SR351S	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
CN964A85	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
FIRSTCURE ST-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IRGACURE 819	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
IRGACURE 369	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Lucirin TPO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
FIRSTCURE ITX	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
臭気	○	○	○	○	○
保存安定性(%)	4	14	19	6	6
硬化速度	◎	◎	◎	◎	◎
被記録媒体への密着性	0	0	0	0	0
柔軟性	◎	◎	◎	◎	◎
耐擦過性	◎	◎	◎	◎	◎
彩度	101	101	101	98	97
インクジェット吐出性	◎	○	△	◎	◎
画質 接触角(°)	24	28	25	25	24
画質 目視	◎	◎	◎	◎	◎
耐光性	◎	◎	◎	○	×

【0167】

10

20

30

【表2】

	実施例														
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
イエローミルベース1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
式(I)で表される化合物															
FA-512AS	1.0	6.0	11.0	16.0	26.0	34.0	39.0	41.0	—	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
FA-511AS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
式(II)で表される化合物															
SR285	5.0	100	150	200	300	400	450	450	300	—	—	—	—	—	15.0
CD611	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—	—
KAYARAD TC-110S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	—	—	—	—
式(III)で表される化合物															
NVC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	15.0
NVV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30.0	15.0
SR339A	68.0	58.0	48.0	38.0	18.0	—	—	—	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
SR351S	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
SR506D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CN964A85	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	—	—	—	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
FIRSTCURE ST-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IRGACURE 819	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
IRGACURE 369	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Lucirin TPO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
FIRSTCURE ITX	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
臭気	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
保存安定性(%)	4	4	5	5	6	8	9	8	5	4	5	4	5	4	5
硬化速度	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
被記録媒体への密着性	3	2	1	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0	0	0
柔軟性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐擦過性	△	△	○	○	○	○	△	○	○	△	△	△	△	○	○
彩度	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101	101
インクジェット吐出性	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
画質 接触角(°)	22	22	22	25	25	25	27	27	25	26	26	35	33	34	29
画質 目視	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	○
耐光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0 1 6 8】

【表3】

	実施例				
	20	21	22	23	24
イエローミルベース1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
FA-512AS(式(I)で表される化合物)	—	—	56.0	—	—
SR285(式(II)で表される化合物)	30.0	15.0	—	56.0	—
NVC(式(III)で表される化合物)	26.0	15.0	—	—	56.0
SR339A	18.0	18.0	38.0	38.0	38.0
SR351S	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
SR506D	—	26.0	—	—	—
CN964A85	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
FIRSTCURE ST-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
IRGACURE 819	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
IRGACURE 369	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Lucirin TPO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
FIRSTCURE ITX	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
臭気	○	△	○	○	○
保存安定性(%)	14	11	6	4	19
硬化速度	△	○	◎	△	○
被記録媒体への密着性	0	0	3	0	0
柔軟性	◎	◎	○	◎	◎
耐擦過性	△	△	◎	△	△
彩度	101	101	101	101	101
インクジェット吐出性	○	○	△	◎	△
画質 接触角(°)	32	30	22	22	38
画質 目視	△	○	◎	○	△
耐光性	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 57/04

(56)参考文献 特開2009-096985(JP,A)
特開2008-266568(JP,A)
特開平02-110163(JP,A)
特開2009-073945(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 9 C 1 / 0 0 - 3 / 1 2