

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6169545号
(P6169545)

(45) 発行日 平成29年7月26日 (2017. 7. 26)

(24) 登録日 平成29年7月7日 (2017. 7. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 220/26 (2006. 01)

C O 8 F 220/26

C O 8 F 2/50 (2006. 01)

C O 8 F 2/50

C O 9 D 11/101 (2014. 01)

C O 9 D 11/101

C O 9 D 11/30 (2014. 01)

C O 9 D 11/30

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01

5 O 1

請求項の数 11 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-183656 (P2014-183656)

(22) 出願日 平成26年9月9日 (2014. 9. 9)

(65) 公開番号 特開2016-56281 (P2016-56281A)

(43) 公開日 平成28年4月21日 (2016. 4. 21)

審査請求日 平成27年12月7日 (2015. 12. 7)

(73) 特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 鈴木 昭太

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地

富士フイルム株式会社内

審査官 大木 みのり

最終頁に続く

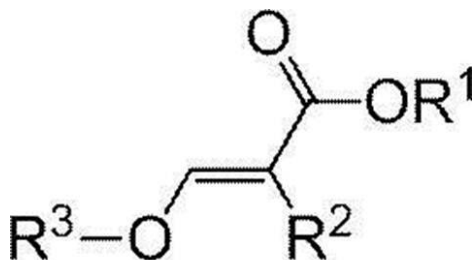
(54) 【発明の名称】 重合性組成物、インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物、重合開始剤、及び下記一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物を含む重合性組成物。

【化1】



一般式(1)

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、又はホ

スホノ基を表し、 R^3 は、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、又はホスホノ基を表す。

【請求項2】

一般式(1)における R^1 が、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 R^3 がアルキル基、又はアリール基を表し、 R^2 が水素原子、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、又はシアノ基を表す、請求項1に記載の重合性組成物。

【請求項3】

一般式(1)における R^1 及び R^3 が、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^2 が、水素原子、カルボン酸基、又はカルボン酸エステル基を表す、請求項1又は請求項2に記載の重合性組成物。

10

【請求項4】

一般式(1)における R^1 及び R^3 が、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基を表し、 R^2 が、水素原子を表す、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項5】

一般式(1)で表される化合物の含有量が、重合性組成物全量に対し、10質量%～30質量%である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項6】

一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物が、単官能重合性化合物を含む、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の重合性組成物。

20

【請求項7】

単官能重合性化合物が、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、及びN-ビニルカプロラクタムからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項6に記載の重合性組成物。

【請求項8】

一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物が、多官能重合性化合物を含む、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の重合性組成物。

30

【請求項9】

重合開始剤が、アシルフォスフィンオキシド化合物及び α アミノケトン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の重合性組成物。

【請求項10】

請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の重合性組成物を含有する、インクジェット記録用インク組成物。

【請求項11】

請求項10に記載のインクジェット記録用インク組成物を、記録媒体上にインクジェット記録装置により付与する工程と、記録媒体上に付与されたインク組成物に活性放射線を照射して硬化させる工程と、を含む、インクジェット記録方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合性組成物、インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

50

重合開始剤と重合性化合物とを含み、エネルギー付与により重合開始剤から発生する活性種が重合性化合物の重合を進行させて硬化する重合性組成物は、硬化型のインク組成物、コーティング剤、塗料、平版印刷版の画像記録層等の種々の用途に用いられる。

重合性組成物は、エネルギー付与により高感度で硬化し、硬化膜を形成することが求められる。一方で、高感度化を図ると、熱や光により所望されない硬化反応が生じ、保存安定性が低下するという問題がある。

重合性組成物の用途として、特に、画像データ信号に基づき、紙等の記録媒体に画像を形成するインクジェット記録用インク組成物は、安価な装置で実施可能であり、且つ、必要とされる画像部のみにインクを射出して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、インクジェット記録方法は、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

10

【0003】

インクジェット記録方式によれば、普通紙のみならず、プラスチックシート、金属板等の非吸水性の記録媒体にも印字可能である。ここで、印字する際の高速化及び高画質化が重要な課題となっており、印字後の液滴の乾燥、硬化に要する時間が、印刷物の生産性や印字画像の鮮鋭度に大きく影響する性質を有している。

インクジェット記録方式の一つとして、放射線照射等のエネルギー付与により、硬化可能なインクジェット記録用インクを用いた記録方式がある。この方法によれば、インク射出後直ちに又は一定の時間後に放射線照射し、インク液滴を硬化させることで、印字の生産性が向上し、鮮鋭な画像を形成することができる。

20

【0004】

紫外線硬化型のインク組成物においては、優れた硬化性のみならず、例えば、熱可塑性の記録媒体にインク画像を形成する際には、形成された画像、即ち、硬化膜の基材との密着性が求められる。このため、架橋密度や分子量を適切に調整する目的でインク組成物にチオール化合物等の連鎖移動剤を添加することが行われている。しかしながら、連鎖移動剤の添加量を増加させると、インク組成物の保存安定性が低下する傾向があり、適正な物性の確保と保存安定性の両立は困難であるのが現状である。

活性エネルギー線の照射により硬化可能な硬化性組成物の一例として、アクリル酸エステルと、フェノール系酸化防止剤と、有機ホスフィン酸とを含有し、硬化性に優れ、硬化膜の変色が抑制された硬化性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

30

この硬化性組成物においては、低分子量の重合性化合物として、例えば、メチレンマロン酸の如き単官能の α 、 β -不飽和化合物を用いることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-23630号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載の技術では、硬化性組成物の保存安定性、硬化性の維持、及び形成された硬化膜の変色抑制については考慮されているが、硬化性組成物が形成する硬化膜の強度等については深く検討されていない。

40

本発明者の検討によれば、特許文献1に記載された硬化性組成物では、フェノール系酸化防止剤等の硬化性に寄与しない成分を含有するために、得られた硬化膜の強度、基材との密着性には、なお改良の余地があることが判明した。

【0007】

本発明の課題は、基材との密着性に優れ、強度の良好な硬化膜を形成しうる重合性組成物を提供することにある。

また、本発明の別の課題は、エネルギーの付与により、記録媒体との密着性に優れ、強度の良好な画像を形成しうるインクジェット記録用インク組成物、インク組成物を用いた

50

インクジェット記録方法、及び記録物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

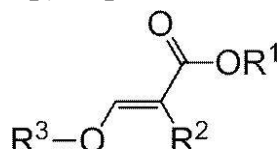
【0008】

本発明は以下の態様を含む。

<1> 下記一般式(1)で表される化合物、重合開始剤、及び下記一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物を含む重合性組成物。

【0009】

【化1】



一般式(1)

【0010】

一般式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、又はホスホノ基を表し、 R^3 は、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、又はホスホノ基を表す。

<2> 一般式(1)における R^1 が、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 R^2 が、水素原子、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、又はシアノ基を表し、 R^3 が、アルキル基、又はアリール基を表す、<1>に記載の重合性組成物。

<3> 一般式(1)における R^1 及び R^3 が、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基を表し、 R^2 が、水素原子、カルボン酸基、又はカルボン酸エステル基を表す、<1>又は<2>に記載の重合性組成物。

<4> 一般式(1)における R^1 及び R^3 が、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基を表し、 R^2 が、水素原子を表す、<1>～<3>のいずれか1つに記載の重合性組成物。

【0011】

<5> 一般式(1)で表される化合物の含有量が、重合性組成物全量に対し、10質量%～30質量%である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の重合性組成物。

<6> 一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物が、単官能重合性化合物を含む、<1>～<5>のいずれか1つに記載の重合性組成物。

<7> 単官能重合性化合物が、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、及びN-ビニルカプロラクタムからなる群より選択される少なくとも1種である、<6>に記載の重合性組成物。

<8> 一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物が、多官能重合性化合物を含む、<1>～<7>のいずれか1つに記載の重合性組成物。

<9> 重合開始剤が、アシルフォスフィンオキシド化合物及び α アミノケトン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を含む、<1>～<8>のいずれか1つに記載の重合性組成物。

【0012】

<10> <1>～<9>のいずれか1つに記載の重合性組成物を含有する、インクジェット記録用インク組成物。

<11> <10>に記載のインクジェット記録用インク組成物を、記録媒体上にインクジェット記録装置により付与する工程と、記録媒体上に付与されたインク組成物に活性放射線を照射して硬化させる工程と、を含む、インクジェット記録方法。

【0013】

本発明の作用は明確ではないが、以下のように推定している。

本発明においては、重合性組成物の重合成分として、一般式(1)で表される化合物を含有する。一般式(1)で表される化合物は、自身も重合性化合物として硬化反応に寄与する。さらに、一般式(1)で表される化合物は、分子内に R^3-O- で表される極性の高い置換基を有する化合物であり、この化合物を含有することで、重合性組成物に高い極性を与え、結果として、重合性組成物において、重合阻害の要因となり得る溶存酸素の含有量が低減される。このため、重合性組成物にエネルギー付与する際に発生する活性種は、溶存酸素による重合阻害が抑制された状態で機能を発揮し、重合性組成物に含まれる重合性化合物の重合、硬化が効率よく進行する。従って、本発明の重合性組成物は、高感度で硬化し、形成された硬化膜は架橋密度が高く、高強度で、且つ、基材への密着性に優れると考えられる。なお、類似の骨格を有していても、分子内に R^3-O- で表される置換基を有しないアルキレンマロン酸及びそのエステルの子き化合物は、重合性化合物として機能はするものの、重合性組成物に含有させても本発明の効果は奏し得ない。

本発明の好ましい態様では、一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物として、単官能重合性化合物を含有することで、重合性組成物の粘度が低く維持され、且つ、重合により得られた硬化膜は、適切な分子量と架橋密度を有する。さらに、重合性化合物として、多官能重合性化合物を併用することで、得られる硬化膜の架橋密度がより向上し、より高強度な硬化膜を形成しうる。しかしながら、本発明は、既述の推定機構には何ら制限されない。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、基材との密着性に優れ、強度の良好な硬化膜を形成しうる重合性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、エネルギーの付与により、記録媒体との密着性に優れ、強度の良好な画像を形成しうるインクジェット記録用インク組成物、インク組成物を用いたインクジェット記録方法、及び記録物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

〔重合性組成物〕

まず、本発明の重合性組成物について説明する。

なお、本明細書において「アクリレート」、「メタクリレート」の双方、或いはいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」と、「アクリル」、「メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合「(メタ)アクリル」と、それぞれ記載することがある。

本明細書において「～」を用いて記載した数値範囲は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を表す。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

【0016】

本発明の重合性組成物は、一般式(1)で表される化合物(以下、化合物(A)と称することがある)、重合開始剤(以下、開始剤(B)と称することがある)、及び下記一般式(1)で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物(以下、他の重合性化合物(C)と称することがある)を含む重合性組成物である。

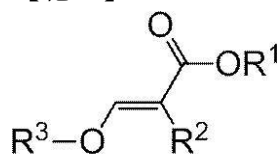
【0017】

<一般式(1)で表される化合物：化合物(A)>

本発明における化合物(A)は、下記一般式(1)で表される化合物であり、分子内に R^3-O- で表される基を有することで、極性の高い重合性化合物である。

【0018】

【化2】



一般式(1)

10

【0019】

一般式(1)中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、 R^3 は、1価の有機基を表す。

【0020】

なお、本発明において、1価の有機基とは、有機性の置換基を示し、例えば、アミノ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シリル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、ホスホノ基等が挙げられる。

20

【0021】

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。アルキル基としては、炭素数1~8の直鎖状又は炭素数3~8の分岐鎖を有するアルキル基が好ましく、炭素数1~5の直鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。

アリール基としては、単環構造であっても多環構造であってもよく、炭素数6~12のアリール基が挙げられる。アリール基は置換基を有していてもよい。アリール基としては、具体的には、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基が好ましい。

30

カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基におけるエステルとしては、アルキルエステル等が挙げられ、炭素数1~4のアルキルエステル基が好ましい。

アルケニル基、アルキニル基としては、既述のアルキル基に由来する基等が好ましい。

複素環基としては、環構造にヘテロ原子として、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を含む置換基、例えば、チエニル基、フリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基等が挙げられ、フリル基が好ましい。

【0022】

R^3 における1価の有機基としては、アルキル基、アリール基等の炭化水素基が挙げられ、 R^3-O- 基の極性がより高いという観点から、炭素数1~8の直鎖状又は炭素数3~8の分岐鎖を有するアルキル基が好ましく、炭素数1~5の直鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。

40

【0023】

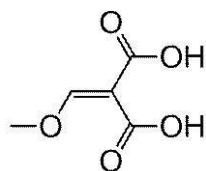
化合物(A)としては、 R^1 が、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^2 が、水素原子、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、又はシアノ基を表し、且つ、 R^3 が、アルキル基又はアリール基を表す化合物が好ましく、 R^1 及び R^3 が、それぞれ独立に、炭素数1~8のアルキル基を表し、且つ、 R^2 が、水素原子、カルボン酸基、又はカルボン酸エステル基を表す化合物がより好ましく、 R^1 及び R^3 が、それぞれ独立に、メチル基又はエチル基を表し、 R^2 が水素原子を表す化合物がさらに好ましい。

以下に、化合物(A)の好ましい具体例である例示化合物(A-1)~(A-7)を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されない。

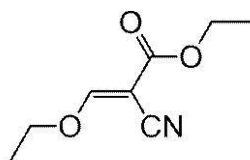
50

【0024】

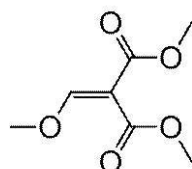
【化3】



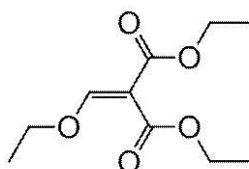
A-1



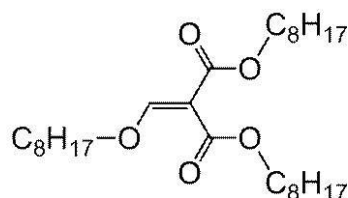
A-2



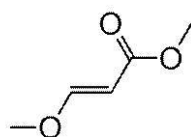
A-3



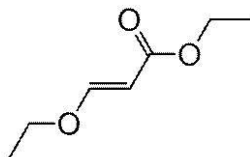
A-4



A-5



A-6



A-7

【0025】

例示化合物の中でも、得られる硬化膜の強度がより高いという観点から、例示化合物（A-6）、（A-7）等が好ましい。

本発明に係る化合物（A）は、例えば、国際公開第2009/056293号パンフレットに記載の方法で合成することができる。また、化合物（A）は、市販品としても入手可能であり、市販品としては、例えば、東京化成工業株式会社製のメチル3-メトキシアクリレート、株式会社ダイセル製のBMA（商品名）等が挙げられる。

【0026】

本発明の重合性組成物は、化合物（A）を1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。

重合性組成物における化合物（A）の含有量は、特に制限はないが、効果の観点から、重合性組成物全量に対して、10質量%～30質量%であることが好ましく、15質量%～25質量%であることがより好ましい。

【0027】

<重合開始剤：開始剤（B）>

本発明の重合性組成物は、重合開始剤〔開始剤（B）〕を含有する。開始剤（B）は、活性エネルギー線の照射により活性種である重合開始種を生成する化合物であり、公知の光重合開始剤、及び熱重合開始剤より適宜選択して使用することができる。

ここで活性エネルギー線とは、照射により重合性組成物中において活性種を発生させるエネルギーを付与することができるものであれば特に制限はない。活性エネルギー線としては、例えば、α線、γ線、X線、紫外線、赤外線、可視光線、電子線等が挙げられる。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、活性エネルギー線としては、紫外線又は電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

従って、本発明の重合性組成物としては、活性エネルギー線として、紫外線を照射することにより硬化可能な重合性組成物であることが好ましい。

【0028】

10

20

30

40

50

本発明における開始剤（B）としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、例えば、（a）芳香族ケトン化合物、（b）アシルフォスフィン化合物、（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）ヘキサアリア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、（m） α -アミノケトン化合物、並びに（n）アルキルアミン化合物等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の例としては、例えば、特開2006-085049号公報の明細書の段落番号[0135]～[0208]に記載されたラジカル重合開始剤を挙げることができる。

10

【0029】

本発明で用いる開始剤（B）としては、硬化感度に優れるという観点から、（l）炭素ハロゲン結合を有する化合物、（g）ケトオキシムエステル化合物、（m） α -アミノケトン化合物、及び（b）アシルフォスフィン化合物であるアシルフォスフィンオキシド化合物からなる群より選択される開始剤（B）が好ましく挙げられる。なかでも、 α -アミノケトン化合物、及びアシルフォスフィンオキシド化合物からなる群より選択される開始剤（B）が好ましい。

【0030】

炭素ハロゲン結合を有する化合物としてはトリアジン化合物が挙げられ、例えば特開平8-269049号公報、特表2005-503545号公報、非特許文献J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, p6167～6175等に記載の化合物を挙げることができる。

20

【0031】

ケトオキシムエステル化合物としては、例えば、特表2006-516246号公報、特開2001-233842号公報、特開2004-534797号公報、特開2005-097141号公報、特開2006-342166号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【0032】

α -アミノケトン化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。

30

α -アミノケトン化合物は、市販品としても入手可能であり、BASF社製のイルガキュア（登録商標）シリーズ、例えばイルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379等が挙げられ、これらを本発明に好適に使用しうる。

【0033】

アシルフォスフィンオキシド化合物としては、例えば、特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

市販品として入手可能なアシルフォスフィンオキシド化合物の例としては、BASF社製のイルガキュア（登録商標）シリーズ、ダロキュア（登録商標）シリーズ、例えばイルガキュア819、イルガキュア1800、イルガキュア1870、ダロキュアTPO等が挙げられ、これら市販品は本発明に好適に使用しうる。

40

【0034】

なお、本発明の重合性化合物を後述するインク組成物、なかでも、白色インク組成物や無色のクリアインク組成物に用いる場合には、耐変色性に優れる光重合開始剤を用いることが好ましい。このような観点からは、 α -アミノケトン化合物に包含される市販の重合開始剤として、例えば、イルガキュア（登録商標）907が好ましく挙げられ、アシルフォスフィンオキシド化合物に包含される化合物である市販の重合開始剤として、例えば、イルガキュア（登録商標）819、ダロキュア（登録商標）TPO等が好ましく挙げられ

50

る。

【0035】

開始剤 (B) としての α -アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキシド化合物については、例えば、特開 2010-235697 号公報の段落番号 [0044] ~ [0077] に詳細に記載され、ここに記載の重合開始剤を本発明にも好適に使用することができる。

【0036】

本発明の重合性組成物には、開始剤 (B) を 1 種のみ含有してもよく、2 種以上含有してもよい。

重合性組成物における開始剤 (B) の含有量は、固形分換算で、0.1 質量% ~ 30 質量% の範囲であることが好ましく、1.0 質量% ~ 20 質量% の範囲であることがより好ましく、2.0 質量% ~ 15 質量% の範囲であることがさらに好ましい。

【0037】

本発明の重合性組成物における開始剤 (B) の含有量は、本発明の重合性組成物に含まれる重合性化合物の総量 100 質量部に対して、0.01 質量部 ~ 35 質量部であることが好ましく、0.1 質量部 ~ 30 質量部であることがより好ましく、0.5 質量部 ~ 20 質量部の範囲であることがさらに好ましい。なお、重合性化合物の総量とは、重合性組成物に含まれる化合物 (A) 及び他の重合性化合物 (C) の総量を指す。

【0038】

<一般式 (1) で表される化合物とは構造の異なる重合性化合物：他の重合性化合物 (C) >

本発明の重合性組成物は、既述の一般式 (1) で表される化合物に加え、一般式 (1) で表される化合物とは構造の異なる、他の重合性化合物 [他の重合性化合物 (C)] を含有する。

本発明に用いる他の重合性化合物 (C) は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に 1 つ以上有する化合物であればどのような化合物でもよい。他の重合性化合物 (C) は、モノマー (単量体)、オリゴマー及びこれらの混合物の形態をとることができるが、モノマーであることが好ましい。

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する他の重合性化合物 (C) 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、それらの塩、それらのエステル化物、及び、それらのアミド類；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、さら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単量体が挙げられる。

【0039】

より具体的には、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル；不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド；ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能イソシアネート化合物又はエポキシ化合物と、の付加反応物；及び、求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能のカルボン酸と、の脱水縮合反応物等が挙げられる。

また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミドと、単官能若しくは多官能のアルコール、アミン、又はチオールと、の付加反応物、ハロゲン基又はトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能のアルコール、アミン、チオールとの置換反応物が挙げられる。

さらに、他の重合性化合物 (C) の例として、上記の不飽和カルボン酸に代えて不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することができる。

他の重合性化合物 (C) については、特表 2006-508380 号公報、特開 200

10

20

30

40

50

2-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報等の各公報に記載され、これらの公報に記載の重合性化合物もまた、本発明における他の重合性化合物(C)として使用することができる。

【0040】

本発明における他の重合性化合物(C)としては、単官能重合性化合物を含むことができる。単官能重合性化合物としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に1つのみ有する化合物が好ましい。

10

他の重合性化合物(C)として、単官能重合性化合物を含むことで、単官能重合性化合物が重合性組成物の溶媒としての機能をも兼ねることで、重合性組成物の粘度を低減させることができる。本発明の重合性組成物が、溶剤を含まないか、或いは、溶剤の含有量を後述するように5質量%以下とした場合でも、重合性組成物の粘度を低く抑えることができる。また、溶剤を含まないか、或いは、溶剤の含有量を低減させることで、溶剤の揮発による臭気の問題が抑制され、重合性組成物における硬化に寄与しない成分の含有量をより低減させることで硬化性を高い水準に維持することができる。

【0041】

本発明に用いる単官能重合性化合物としては、具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、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、オリゴエステルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート及び4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、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、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド等のアクリル酸誘導体；メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アシルメタクリレート、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等のメタクリル酸誘導体；その他、アシルグリシジルエーテル等のアシル化合物の誘導体；N-ビニルカプロラクタム；等が挙げられる。

20

30

【0042】

単官能重合性化合物としては、硬化性に優れるという観点から、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート及び4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、N-ビニルカプロラクタムからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

40

【0043】

本発明の重合性組成物には、形成される膜の強度をより向上させる観点から、多官能重合性化合物を含有することができる。

本発明に使用しうる多官能重合性化合物としては、例えば、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコー

50

ルジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、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、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート等のアクリル酸誘導体、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、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、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、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酸誘導体、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誘導体、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等が挙げられる。

【0044】

なかでも、多官能重合性化合物としては、分子内に2以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する多官能アクリレート化合物が好ましい。

多官能アクリレート化合物としては、分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を2つ～8つ有する化合物が好ましく、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を2つ～6つ含む化合物がより好ましい。

より具体的には、本発明における多官能重合性化合物としては、ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(PO変性)トリ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、変性グリセリントリ(メタ)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、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジ(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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。その他、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も挙げられる。なお、POはプロピレンオキシド、EOはエチレンオキシドを示す。

【0045】

また、多官能ビニルエーテルも多官能ラジカル重合性モノマーとして好適に挙げられる。多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポ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、ブチ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、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメ

チロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。これらの多官能ビニルエーテル化合物の中でも、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。

10

【0046】

また、上記以外にも、多官能ラジカル重合性化合物として、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、これらも本発明のインク組成物に適用することができる。

なかでも、多官能アクリレート化合物であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、3-メチルー1、5-ペンタンジオールジ(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)アクリレート等が硬化性に優れるという観点から好ましい。

20

【0047】

本発明の重合性組成物における他の重合性化合物(C)の含有量は、重合性組成物の全固形分中、45質量%~90質量%であることが好ましく、より好ましくは50質量%~90質量%であり、さらに好ましくは、55質量%~80質量%である。

また、化合物(A)及び他の重合性化合物(C)の総量は、重合性組成物の全固形分中、55~97質量%であることが好ましく、50~95質量%であることがより好ましく、65~90質量%であることが特に好ましい。

本発明の重合性組成物は、単官能重合性化合物を含むことで、インクジェット記録用インク組成物に使用された場合、インクジェット記録に好適な粘度に調整しやすく、さらに、形成された画像は硬化性に優れ、基材である記録媒体との密着性に優れる。

30

【0048】

他の重合性化合物(C)として多官能重合性化合物を含有させる場合には、多官能重合性化合物の含有量は、化合物(A)及び、他の重合性化合物(C)を含む重合性化合物の総量に対して40質量%以下とすることが好ましく、30質量%以下とすることがより好ましく、20質量%以下とすることがさらに好ましい。また、下限値には特に制限はなく、他の重合性化合物(C)の全てが単官能重合性化合物であってもよい。なお、多官能重合性化合物を含有させることにより、形成された硬化膜の強度をより向上させる効果を得るためには、多官能重合性化合物の含有量は、他の重合性化合物(C)全量に対して3質量%以上とすることが好ましい。

40

【0049】

~その他の成分~

本発明の重合性組成物には、化合物(A)、開始剤(B)及び他の重合性化合物(C)に加え、本発明の効果を損なわない限りにおいて、物性向上等の目的で、他の成分を併用することができる。

以下、これら任意の成分について以下に説明する。

【0050】

<増感剤>

本発明の重合性組成物には、必要に応じ、増感剤を添加してもよい。増感剤としては、開始剤(B)に対し、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、

50

何れの化合物でもよく、公知の増感剤を適宜使用することができる。

好ましい増感剤の例としては、350 nmから450 nm域に吸収波長を有する、以下に示す化合物等を挙げることができる。

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、アクリジノオレンジ、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等が挙げられ、硬化性に優れるという観点から、多核芳香族化合物及びチオキサントン化合物が好ましい。

10

さらに、特開2008-95086号公報記載の増感色素も本発明に用いる。

【0051】

<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、増感剤の活性エネルギー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。

【0052】

共増感剤の例としては、アミン化合物、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。

20

【0053】

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

30

【0054】

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8-54735号記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

40

【0055】

<酸化防止剤>

重合性組成物の安定性向上のため、本発明の効果を損なわない範囲で酸化防止剤を添加することができる。

酸化防止剤としては、欧州公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121

50

449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化合物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、一般的には、固形分換算で0.1質量%～8質量%程度である。

【0056】

<重合禁止剤>

本発明の重合性組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含むことで、重合性組成物の熱重合に対する保存安定性がより向上する。

例えば、本発明の重合性組成物をインクジェット記録用インク組成物に用いる場合は、インクジェット記録装置により、40℃～80℃の範囲で加熱、低粘度化して吐出することが好ましいとされ、通常は上記温度範囲で吐出されることが多いが、加熱された場合の所望されない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、テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン(TEMPO L)、アルミニウム-クペロン錯体(クペロンA1)等が挙げられる。重合禁止剤としては、市販品を用いることもでき、例えば、Genorad 16(商品名、Rahn社)等が挙げられる。

本発明の重合性組成物に重合禁止剤を含有する場合の含有量は、重合性組成物全量に対し、200ppm～20,000ppmの範囲であることが好ましい。

【0057】

<溶剤>

本発明の重合性組成物には、硬化膜と基材との密着性をより向上させるため、極微量の有機溶剤を添加することもできる。

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、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、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、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、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等が挙げられる。

溶剤を用いる場合、記録媒体の耐溶剤性、吐出或いは硬化時の臭気等の問題が起こらない範囲での添加が有効であり、含有量は重合性組成物全量に対し、5質量%以下が好ましく、0.01質量%～5質量%がさらに好ましく、より好ましくは0.01質量%～3質量%の範囲である。

【0058】

<水>

また、本発明の重合性組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、極微量の水を含んでいてもよいが、実質的に水を含有しない、非水性重合性組成物であることが好ましい。具体的には、重合性組成物全量に対して、水の含有量は3質量%以下であることが好ましく、より好ましくは2質量%以下、最も好ましくは1質量%以下である。

【0059】

<高分子化合物>

本発明の重合性組成物には、膜物性を調整するため、各種高分子化合物を添加することができる。高分子化合物としては、アクリル樹脂、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、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ゴム、ワックス、その他の天然樹脂等が使用できる。また、高分子化合物は2種以上併用してもかまわない。

なかでも、アクリルモノマーを重合することによって得られるビニル重合体が基材との密着性に優れるという観点から好ましい。ビニル重合体は、アクリルモノマーからなる単独重合体であってもよく、アクリルモノマーと他のモノマーとの共重合体であってもよい。高分子化合物がアクリルモノマーを含む共重合体である場合、高分子化合物の共重合組成として、「アクリルモノマー」由来の構造単位と、「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」に由来する構造単位と、を含む共重合体も好ましく用いられる。

【0060】

<界面活性剤>

本発明の重合性組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

10

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界面活性剤が挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩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、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、アセチレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。なお、界面活性剤に代えて重合性基を有さない有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素含有界面活性剤、オイル状フッ素含有化合物（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化合物が挙げられる。

20

【0061】

<その他の添加剤>

本発明の重合性組成物には、その他、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等の記録媒体への密着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイヤー等の公知の添加剤を含有させることができる。

タッキファイヤーとしては、具体的には、特開2001-49200号公報の5～6pに記載されている高分子量の粘着性ポリマー（例えば、（メタ）アクリル酸と炭素数1～20のアルキル基を有するアルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数3～14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体）や、重合性不飽和結合を有する低分子量粘着付与性樹脂等である。

30

【0062】

本発明の重合性組成物は、エネルギー付与により、高感度で硬化し、形成された硬化膜は強度が高く、基材との密着性が良好であるため、コーティング剤、接着剤、塗料、インク組成物等の各種用途に好適に使用されるが、なかでも、後述するインクジェット記録用インク組成物に適用することが好ましい。

【0063】

〔基材〕

40

本発明の重合性組成物を付与しうる基材には特に制限はなく、重合性組成物の使用態様に応じて種々の基材に付与することができる。

本発明の重合性組成物を適用しうる基材としては、例えば、紙類、木材、非吸収性樹脂材料、樹脂材料をフィルム状に成形した樹脂フィルム等の有機基材、セラミック、金属、ガラスなどの無機基材のいずれも用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリスチレン（OPS）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、二軸延伸ポリアミド（ONY）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリカーボネート（PC）フィルム、アクリル樹脂フィルム等が挙げられる。

50

基材は、例えば、紙、金属シートに樹脂層を有する基材、樹脂フィルム表面に金属層を設けた基材など、重層構造を有するものであってもよい。

なお、本発明の重合性組成物をインク組成物に適用する際の基材、即ち、記録媒体については、以下に詳述する。

【0064】

エネルギー付与において好適に用いられる、紫外線を発生させる光源としては、300nm～400nmに発光波長を有するものが好ましく、公知の紫外線ランプである低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ショートアーク放電ランプ、紫外線発光ダイオード、半導体レーザー、蛍光灯等を使用することができ、開始剤に適した光量や波長により、高圧放電ランプに属する高圧水銀ランプやメタルハライドランプ、ショートアーク放電ランプに属するキセノンランプが好ましく用いられる。また、省エネルギーの観点から紫外線発光ダイオードも好ましく用いられる。

10

【0065】

〔インクジェット記録用インク組成物〕

本発明のインクジェット記録用インク組成物（以下、単にインク組成物と称することがある）は、既述の本発明の重合性組成物を含有するインクジェット記録用インク組成物である。

本発明のインク組成物は、化合物（A）、開始剤（B）及び他の重合性化合物（C）を含有するため、エネルギーの付与により、基材との密着性が良好であり、高強度のインク画像を形成しうる。

20

本発明のインク組成物は、既述の本発明の重合性組成物を含有する以外は、特に制限はない。

本発明のインク組成物は、上記成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、目的に応じて、一般的にインク組成物に用いられる種々の化合物を含むことができる。

【0066】

<着色剤>

本発明のインク組成物は、着色剤を含有することで、可視画像を形成することができる。ここで用いることのできる着色剤には、特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の色材、（顔料、染料）を適宜選択して用いることができる。例えば、耐候性に優れた画像を形成する場合には、顔料が好ましい。染料としては、水溶性染料及び油溶性染料のいずれも使用できるが、油溶性染料が好ましい。

30

なお、本発明のインク組成物を、着色剤を含有しない透明インク組成物としても用いることはいうまでもない。

【0067】

（顔料）

本発明のインク組成物に好ましく使用される顔料について述べる。

顔料としては、特に限定されず、一般に市販されているすべての有機顔料及び無機顔料、又は顔料を、分散媒として不溶性の樹脂等に分散させた分散顔料、或いは顔料表面に樹脂をグラフト化した表面処理顔料等を用いることができる。また、樹脂粒子を染料で染色した有機樹脂顔料等も用いることができる。

40

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

【0068】

本発明において使用できる有機顔料及び無機顔料の具体例としては、例えば、イエロー色を呈する顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1（ファストイエローG等）、C. I. ピグメントイエロー74の如きモノアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー12（ジスアジイエローAAA等）、C. I. ピグメントイエロー17の如きジスアゾ顔料、C. I. ピグメントイエロー180の如き非ベンジジン系のアゾ顔料、C. I. ピグメント

50

イエロー１００（タートラジンイエローレーキ等）の如きアゾレーキ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９５（縮合アゾイエローＧＲ等）の如き縮合アゾ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１５（キノリンイエローレーキ等）の如き酸性染料レーキ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８（チオフラビンレーキ等）の如き塩基性染料レーキ顔料、フラバン
 トロンイエロー（Ｙ－２４）の如きアントラキノ顔料、イソインドリノンイエロー３Ｒ
 ＬＴ（Ｙ－１１０）の如きイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー（Ｙ－１３８）
 の如きキノフタロン顔料、イソインドリンイエロー（Ｙ－１３９）の如きイソインドリン
 顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５３（ニッケルニトロソイエロー等）の如きニトロ
 ソ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１７（銅アゾメチンイエロー等）の如き金属錯塩
 アゾメチン顔料等が挙げられる。

10

【００６９】

赤色或いはマゼンタ色を呈する顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３（トルイジ
 ンレッド等）の如きモノアゾ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３８（ピラズロンレッドＢ
 等）の如きジスアゾ顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１（レーキレッドＣ等）やＣ
 ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１（ブリリアントカーミン６Ｂ）の如きアゾレーキ顔料、
 Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４（縮合アゾレッドＢＲ等）の如き縮合アゾ顔料、Ｃ．Ｉ
 ．ピグメントレッド１７４（フロキシシンＢレーキ等）の如き酸性染料レーキ顔料、Ｃ．Ｉ
 ．ピグメントレッド８１（ローダミン６Ｇ'レーキ等）の如き塩基性染料レーキ顔料、Ｃ
 ．Ｉ．ピグメントレッド１７７（ジアントラキノニルレッド等）の如きアントラキノ顔
 料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８８（チオインジゴボルドー等）の如きチオインジゴ顔料
 、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９４（ペリノンレッド等）の如きペリノン顔料、Ｃ．Ｉ．
 ピグメントレッド１４９（ペリレンスカーレット等）の如きペリレン顔料、Ｃ．Ｉ．ピグ
 メントバイオレット１９（無置換キナクリドン）、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２（キ
 ナクリドンマゼンタ等）の如きキナクリドン顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８０（イ
 ソインドリノンレッド２ＢＬＴ等）の如きイソインドリノン顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントレ
 ッド８３（マダーレーキ等）の如きアリザリンレーキ顔料等が挙げられる。

20

【００７０】

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

30

【００７１】

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

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

40

【００７２】

黒色を呈する顔料として、カーボンブラック、チタンブラック、アニリンブラック等が
 挙げられる。

白色顔料の具体例としては、塩基性炭酸鉛（ $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$ 、いわゆる、
 シルバーホワイト）、酸化亜鉛（ ZnO 、いわゆる、ジンクホワイト）、酸化チタン（ TiO_2 、
 いわゆる、チタンホワイト）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 、いわゆ
 る、チタンストロンチウムホワイト）等が利用可能である。

【００７３】

50

ここで、酸化チタンは他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく、化学的、物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、さらに、酸、アルカリ、環境等に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンを利用することが好ましい。もちろん、必要に応じて他の白色顔料（列挙した白色顔料以外であってもよい。）を使用してもよい。

【0074】

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

10

顔料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、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリアクリレート、脂肪族多価カルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。また、Zeneca社のSolspenseシリーズ等の市販の高分子分散剤を用いることも好ましい。

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。分散剤及び分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。

。インク組成物において、顔料等の諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶剤で、低分子量成分である他の重合性化合物（C）を分散媒として用いてもよいが、無溶剤であることが好ましい。

20

【0075】

顔料の体積平均粒径は、0.02 μm ～0.6 μm の範囲であることが好ましく、0.02 μm ～0.1 μm であることがさらに好ましく、より好ましくは、0.02 μm ～0.07 μm の範囲である。

顔料の体積平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置（LA-920、（株）堀場製作所製）を用いて、トリプロピレングリコールメチルエーテルを測定溶媒として測定された値を用いている。

顔料粒子の平均粒径を上記好ましい範囲となるよう、顔料、分散剤、分散媒の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インク組成物の保存安定性、透明性及び硬化感度を維持することができる。

30

【0076】

（染料）

本発明のインク組成物に用いる染料は、油性染料が好ましい。油性染料とは、具体的には、25℃での水への溶解度（水100gに溶解する色素の質量）が1g以下である染料を意味し、好ましくは0.5g以下、より好ましくは0.1g以下である。従って、所謂、水に不溶性の油性染料が好ましく用いられる。

【0077】

（着色剤の含有量）

40

着色剤を用いる場合には、インク組成物全量に対し、固形分換算で0.05質量%～20質量%添加されることが好ましく、0.2質量%～10質量%がより好ましい。着色剤として油性染料を用いた場合には、インク組成物の全重量（溶媒を含む）に対して、0.2質量%～6質量%が特に好ましい。

着色剤の含有量が上記範囲において、色濃度が十分に得られ、本発明のインク組成物が有する適切な硬化性が維持されるため好ましい。

【0078】

～インク組成物におけるその他の成分～

本発明のインク組成物は、本発明の効果を損なわない限り、インク組成物に使用される公知の添加剤を目的に応じて含有することができる。

50

【0079】

＜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、本発明の効果を損なわない範囲で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アゾール化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン化合物、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、ベンズオキサゾール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等が挙げられる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で0.5質量%～15質量%程度である。

【0080】

＜褪色防止剤＞

本発明のインク組成物には、各種の有機化合物及び金属錯体化合物から選ばれる褪色防止剤を使用することができる。有機化合物である褪色防止剤としては、ハイドロキノン化合物、アルコキシフェノール化合物、ジアルコキシフェノール化合物、フェノール化合物、アニリン化合物、アミン化合物、インダン化合物、クロマン化合物、アルコキシアニリン化合物、ヘテロ環化合物等が挙げられる。金属錯体化合物である褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式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。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、固形分換算で0.1質量%～8質量%程度である。

【0081】

＜導電性塩＞

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

【0082】

＜インク組成物の物性＞

本発明のインク組成物は、25℃における粘度が10mPa・s～50mPa・sの範囲であり、10mPa・s～30mPa・sであることが好ましく、さらに好ましくは10mPa・s～25mPa・sの範囲である。インク組成物の粘度は、上記範囲になるように適宜組成比を調整し、好ましい範囲に設定することが好ましい。

この粘度範囲とすることで、インクジェット記録装置による吐出が良好に行いうる。

本明細書において、粘度の測定方法としては、粘度計：VISCOMETER RE-85L（東機産業（株）製）を用い、25℃の条件下で測定された値を用いている。

【0083】

本発明のインク組成物の表面張力は、好ましくは20mN/m～30mN/m、さらに好ましくは23mN/m～28mN/mである。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙等の様々な記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では30mN/m以下が好ましい。

本明細書において、表面張力の測定方法としては、表面張力計 D Y - 7 0 0 (協和界面化学 (株) 製) の装置を用いて、温度 3 0 °C で測定した値を用いている。

【0084】

既述の方法により本発明のインクジェット記録用インク組成物が調製される。

本発明のインク組成物は、インクジェット記録装置により記録媒体上に射出し、その後、射出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射して硬化することで、記録媒体上にインク画像が形成される。

【0085】

〔インクジェット記録方法〕

次に、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について説明する。

10

本発明のインクジェット記録方法は、上記本発明のインク組成物を記録媒体上にインクジェット記録装置により付与する工程 (インク付与工程とも称する) と、記録媒体上に付与されたインク組成物に、エネルギーを付与してインク組成物を硬化させる工程 (硬化工程とも称する) と、を含む。

【0086】

本発明のインクジェット記録方法においては、上記インク組成物を 3 5 °C ~ 8 0 °C に加熱して、インク組成物の粘度を 3 m P a · s ~ 3 0 m P a · s、より好ましくは 3 m P a · s ~ 1 5 m P a · s の範囲に調整した後、射出することが好ましく、粘度を調整する方法を用いることにより良好な吐出安定性を実現することができる。

また、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る。従って、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好ましい。このような観点から、インク組成物温度の制御幅は設定温度 ± 5 °C とすることが好ましく、より好ましくは設定温度 ± 2 °C、さらに好ましくは設定温度 ± 1 °C である。

20

本発明のインク組成物は、既述のように、2 5 °C におけるインク組成物の粘度が 5 0 m P a · s 以下であることで、良好に吐出が行える。インク組成物の粘度を調整する方法を用いることにより、良好な吐出安定性を実現することができる。

【0087】

＜インクジェット記録装置＞

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

30

【0088】

本発明の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、例えば、インク供給系、温度センサー、活性エネルギー線源を含む装置が挙げられる。

インク供給系としては、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インク供給系が挙げられる。

40

ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは 1 p l ~ 1 0 0 p l、より好ましくは 8 p l ~ 3 0 p l のマルチサイズドットを吐出することができることが好ましい。解像度としては、好ましくは 3 2 0 d p i × 3 2 0 d p i ~ 4, 0 0 0 d p i × 4, 0 0 0 d p i、より好ましくは 4 0 0 d p i × 4 0 0 d p i ~ 1, 6 0 0 d p i × 1, 6 0 0 d p i、さらに好ましくは 7 2 0 d p i × 7 2 0 d p i の解像度で吐出できるよう駆動することができるインクジェットヘッドである。なお、本発明でいう d p i とは、2 . 5 4 c m 当たりのドット数 (dot per inch) を表す。

【0089】

本発明によるインクジェット記録方法に好適なインクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが好ましく、一定温度にする部位はインクタンク (中

50

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。即ち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までの断熱及び加温を行うことができる温度の安定化手段を備えることが好ましい。

【0090】

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク組成物流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断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い、且つ、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。

10

【0091】

本発明のインクジェット記録方法に使用されるインクジェットヘッドは、インク吐出側の面が親インク処理されたノズルプレートに有するインクジェットヘッドであることが好ましい。

インク吐出側の面が親インク処理されたノズルプレートに有するインクジェットヘッドとしては、例えばFUJIFILM Dimatix (登録商標) 社製のピエゾ駆動方式によるオンデマンド・インクジェットヘッドが挙げられる。具体例として、Sclass、Qclass Sapphire (商品名) が挙げられる。

【0092】

既述のインクジェットヘッドにおけるノズルプレートは、インク吐出側の面が親インク処理されたノズルプレートである。なお、ノズルプレートにおいて、インク吐出側の面の少なくとも一部が親インク処理されたノズルプレートが好ましく、インク吐出側の面の全面が親インク処理されたノズルプレートがより好ましい。

20

【0093】

ノズルプレート表面を親インク処理する方法としては、ノズルプレートの表面の少なくとも一部に非撥インク性の層を1層以上形成する方法が挙げられる。

具体的には、ノズルプレートにおけるインク吐出側の面の少なくとも一部に、金、ステンレス、鉄、チタン、タンタル、プラチナ、ロジウム、ニッケル、クロム、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は金属化合物により形成された層を備える態様が好ましく、形成される金属又は金属化合物層としては、金、ステンレス、鉄、チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種により形成された層であることがより好ましく、金、ステンレス及び酸化ケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種により形成された層であることがさらに好ましく、酸化ケイ素により形成された層であることが最も好ましい。

30

【0094】

ノズルプレート表面を親インク処理する方法としては、金属又は金属化合物層を形成する方法としては、公知の方法を用いることができ、特に限定はない。例えば、シリコン製のノズルプレートの表面を熱酸化して酸化ケイ素膜を形成する方法、シリコン、又はシリコン以外の酸化膜を酸化的に形成する方法、スパッタリングにより金属又は金属化合物層を形成する方法等が挙げられる。ノズルプレート表面の親インク処理方法の詳細については、米国特許出願公開第2010/0141709号明細書を参照することができる。

40

【0095】

次に、硬化工程、即ち、吐出されたインク組成物にエネルギーを付与して、インク組成物を硬化する工程について説明する。

【0096】

エネルギー付与方法としては、先に重合性組成物の説明において述べた如く、活性エネルギー線、特に、ピーク波長が340～400nmの範囲の紫外線を照射する方法が好ましい。

本発明のインク組成物は、本発明の重合性組成物を含むために、低出力の活性エネルギー線であっても高感度で硬化し、高強度のインク画像が形成される。このため、露光面照

50

度が、好ましくは $10\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 4,000\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $20\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 2,500\text{ mW}/\text{cm}^2$ の条件で、紫外線を照射することが好ましい。

【0097】

基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間をおいて行われることになる。さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。国際公開第99/54415号明細書では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明においては、既述の照射方法を用いることが可能である。

10

【0098】

紫外線照射光源としては、従来使用されている水銀ランプやガス・固体レーザーに加え、GaN系半導体紫外発光デバイス、発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)等が、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。

特に、紫外線光源を用いる場合、紫外LED(UV-LED)及び紫外LD(UV-LD)を使用することができる。例えば、日亜化学工業(株)製の、主放出スペクトルが 365 nm と 420 nm との間の波長を有するUV-LEDが挙げられる。より短い波長の露光を行う場合には、米国特許第6,084,250号明細書に記載された 300 nm と 370 nm との間に中心付けされた活性エネルギー線を放出し得るLED等を適用することができる。本発明の方法において特に好ましい活性エネルギー線源はUV-LEDであり、特に好ましくは $340 \sim 400\text{ nm}$ にピーク波長を有するUV-LEDである。

20

【0099】

本発明のインク組成物を用いてインクジェット記録方法により画像形成する際には、活性エネルギー線を、好ましくは $0.01\text{ 秒} \sim 120\text{ 秒}$ 、より好ましくは $0.1\text{ 秒} \sim 90\text{ 秒}$ 照射する。

活性エネルギー線の照射条件及び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。

【0100】

本発明のインクジェット記録方法では、インク組成物を一定温度に加温するとともに、着弾から照射までの時間を $0.01\text{ 秒} \sim 0.5\text{ 秒}$ とすることが望ましく、好ましくは $0.01\text{ 秒} \sim 0.3\text{ 秒}$ 、さらに好ましくは $0.01\text{ 秒} \sim 0.15\text{ 秒}$ 後に放射線を照射することである。このように着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な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、未反応重合性化合物の残留を抑えられ、その結果として硬化膜の強度が向上し、露光時の臭気を低減することができる。

30

なお、多色カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインク組成物から順に重ねることにより、下部のインク組成物まで活性エネルギー線が到達し易くなり、良好な硬化感度、残存する重合性化合物の低減、基材との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もできるが、1色が着弾する毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

40

【0101】

(記録媒体)

本発明のインク組成物を適用しうる、或いは、本発明のインクジェット記録方法に使用しうる記録媒体としては、特に制限はなく、公知の記録媒体を何れも用いることができる。例えば、通常の非コート紙、コート紙等の紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料あるいは、樹脂材料をフィルム状に成形した樹脂フィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、二軸延伸ポリスチレン(OPS)フィルム、二軸延伸ポリプロピレン(OP

50

P) フィルム、二軸延伸ポリアミド (ONy) フィルム、ポリ塩化ビニル (PVC) フィルム、ポリエチレン (PE) フィルム、トリアセチルセルロース (TAC) フィルム等が挙げられる。その他、記録媒体材料として使用しうるプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体 (ABS)、ポリアセタール、ポリビニルアルコール (PVA)、ゴム、またそれらの複合記録媒体等が挙げられる。また、記録媒体として、金属フィルム、金属板、ガラス等を使用することができる。

【0102】

[記録物]

本発明の記録物は、記録媒体と、本発明のインク組成物により記録媒体上に記録された画像とを有する。すなわち、例えば、本発明のインク組成物をインクジェット記録装置により記録媒体に付与し、その後、付与されたインク組成物に活性放射線を照射して硬化することで、記録物を得ることができる。また、活性放射線の照射と加熱とを行ってもよい。

10

なお、本発明のインク組成物は、インクによる画像形成以外の用途に用いてもよい。特に、本発明のインク組成物は、紫外線等のエネルギー線照射により硬化し、記録媒体との密着性に優れ、強度が良好なインク画像、即ち、硬化膜が得られるため、例えば、インク組成物を平版印刷版のインク受容層となる画像記録層の形成等に使用してもよい。

【実施例】

【0103】

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例における形態に限定されるものではない。

20

なお、特に断りのない限り、「部」、及び「%」は質量基準である。

【0104】

実施例及び比較例で使用する化合物のうち、製造元の記載のない化合物は、公知の方法で、若しくは、公知の方法を応用して、合成した。

【0105】

<顔料分散物の調製>

次に示す顔料、分散剤、重合性化合物を混合して、ミキサー（シルバーソン社製 L4R）を用いて 2,500 回転／分にて 10 分攪拌して混合物を得た。その後、得られた混合物を、ビーズミル分散機 DISPERMAT LS（VMA 社製）に入れ、直径 0.65 mm の YTZ ボール（（株）ニッカトー製）を用い、2,500 回転／分で 6 時間分散を行い、各色の顔料分散物（Y、M、C、K、及び W）を調製した。

30

【0106】

顔料分散物の調製に使用した成分の詳細を以下に示す。

- ・ C. I. ピグメントイエロー 12（イエロー顔料、クラリアント社製）
- ・ C. I. ピグメントレッド 57：1（マゼンタ顔料、クラリアント社製）
- ・ C. I. ピグメントブルー 15：3（シアン顔料、クラリアント社製）
- ・ C. I. ピグメントブラック 7（ブラック顔料、クラリアント社製）
- ・ MICROLITH（登録商標）WHITE R-A（ホワイト顔料、BASF 社製）
- ・ ソルスパース 32000（高分子分散剤、日本ルーブリゾール（株）製）

40

【0107】

イエロー顔料分散物（Y）

- ・ 顔料：C. I. ピグメントイエロー 12 10 部
- ・ 分散剤：ソルスパース 32000 5 部
- ・ 単官能重合性化合物：2-フェノキシエチルアクリレート 85 部

【0108】

マゼンタ顔料分散物（M）

- ・ 顔料：C. I. ピグメントレッド 57：1 15 部
- ・ 分散剤：ソルスパース 32000 5 部

50

・単官能重合性化合物：２－フェノキシエチルアクリレート ８０部
【０１０９】

シアン顔料分散物（Ｃ）

・顔料：Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３ ２０部
・分散剤：ソルスパース３２０００ ５部
・単官能重合性化合物：２－フェノキシエチルアクリレート ７５部
【０１１０】

ブラック顔料分散物（Ｋ）

・顔料：Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７ ２０部
・分散剤：ソルスパース３２０００ ５部
・単官能重合性化合物：２－フェノキシエチルアクリレート ７５部
【０１１１】

ホワイト顔料分散物（Ｗ）

・顔料：ＭＩＣＲＯＬＩＴＨ ＷＨＩＴＥ Ｒ－Ａ ２０部
・分散剤：ソルスパース３２０００ ５部
・単官能重合性化合物：２－フェノキシエチルアクリレート ７５部
【０１１２】

（実施例１～２１及び比較例１～４）

<インク組成物の調製>

表１に示す成分に、下記の成分（合計：１３部）をさらに加えて混合して、ミキサー（シルバーソン社製Ｌ４Ｒ）を用いて１，０００回転／分にて５分攪拌し、混合物を得た。その後、得られた混合物を、日本ポール（株）製カートリッジフィルター（製品名：プロファイルＩＩＡＢ０１Ａ０１０１４Ｊ）を用いてろ過し、実施例１～２１及び比較例１～４のインク組成物を調製した。

調製されたインク組成物の２５℃での粘度は、いずれも下記表２に示すように、１９ｍPa・s～３０ｍPa・sの範囲であった。インク組成物の粘度は、粘度計：ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ ＲＥ－８５Ｌ（東機産業（株）製）を用い、２５℃の条件下で測定した。

【０１１３】

・重合禁止剤：Genorad １６ ０．７５部
・光重合開始剤（開始剤（Ｂ））：ITX ２．０部
・光重合開始剤（開始剤（Ｂ））：Irgacure １８４ ２．２部
・光重合開始剤（開始剤（Ｂ））：Irgacure ８１９ ８．０部
・界面活性剤：Byk ３０７ ０．０５部

（上記成分と、表１に記載の成分との合計：１００部）

なお、下記表１～表３中、「－」は当該成分を含有しないことを表す。

下記表１において、PEA（＊）は、顔料分散物に由来するPEAの量も含む。

【０１１４】

【表 1】

	化合物(A) 又は 比較化合物		他の重合性化合物(C)						顔料分散物	
			単官能重合性化合物 (部)					多官能重合性化合物 (部)		
	種類	添加量 (部)	IBOA	PEA(*)	CTFA	THFA	EOEOEA	DPHA	種類	添加量 (部)
実施例1	A-7	20	15	20	20	－	－	5	Y	7
実施例2	A-7	20	15	14	20	－	－	5	M	13
実施例3	A-7	20	15	20	20	－	－	5	C	7
実施例4	A-7	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例5	A-7	20	15	14	20	－	－	5	W	13
実施例6	A-7	20	15	27	20	－	－	5	－	－
実施例7	A-1	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例8	A-2	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例9	A-3	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例10	A-4	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例11	A-5	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例12	A-6	5	15	35	20	－	－	5	K	7
実施例13	A-6	10	15	30	20	－	－	5	K	7
実施例14	A-6	15	15	25	20	－	－	5	K	7
実施例15	A-6	20	15	20	20	－	－	5	K	7
実施例16	A-6	25	15	15	20	－	－	5	K	7
実施例17	A-6	30	15	5	25	－	－	5	K	7
実施例18	A-6	35	15	5	20	－	－	5	K	7
実施例19	A-6	20	15	20	－	20	－	5	K	7
実施例20	A-6	20	15	20	－	－	20	5	K	7
実施例21	A-6	20	15	25	20	－	－	0	K	7
比較例1	－	－	15	30	30	－	－	5	K	7
比較例2	H-1	20	15	20	20	－	－	5	K	7
比較例3	H-2	20	15	20	20	－	－	5	K	7
比較例4	H-3	20	15	20	20	－	－	5	K	7

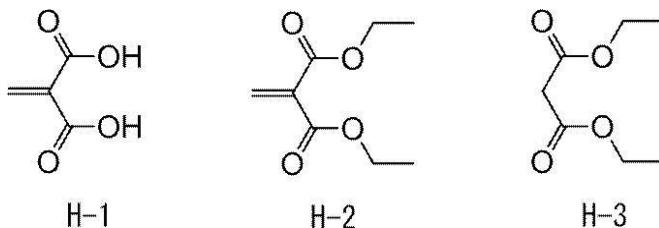
【0115】

実施例、比較例に使用する各成分の詳細は以下の通りである。

化合物(A)としては、例示化合物(A-1)～(A-7)を用いた。比較化合物(H-1)～(H-3)の構造は以下に示すとおりである。

【0116】

【化4】



【0117】

開始剤(B)、その他の重合性化合物(C)及び添加剤は以下の通りである。

- ・IBOA(イソボルニルアクリレート、単官能ラジカル重合性化合物、アロニックスM-156、東亜合成(株)製)
- ・PEA(2-フェノキシエチルアクリレート、単官能ラジカル重合性化合物、ビスコート#192、大阪有機化学工業(株)製)

- ・CTFA（環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、SR-531、サートマー社、単官能重合性化合物：他の重合性化合物（C））
- ・THFA（テトラヒドロフルフリルアクリレート、SR285、サートマー社、単官能重合性化合物：他の重合性化合物（C））
- ・EOEOEA（2-（2-エトキシエトキシ）エチルアクリレート、SR256、サートマー社製、単官能重合性化合物：他の重合性化合物（C））
- ・DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、6官能ラジカル重合性化合物、A-DPH、新中村化学社、多官能重合性化合物：他の重合性化合物（C））
- ・ITX（2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、光重合開始剤、BASF社製、開始剤（B））
- ・Irgacure（登録商標）184（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、光重合開始剤、BASF社製、開始剤（B））
- ・Irgacure（登録商標）819（ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、光重合開始剤、BASF社製、開始剤（B））
- ・Byk 307（界面活性剤、BYK Chemie社製）
- ・Genorad 16（商品名：重合禁止剤、Rahn AG社製）

【0118】

〔インク組成物の評価〕

実施例1～20及び比較例1～4のインク組成物について、基材密着性の評価、鉛筆硬度試験による膜硬度の評価、及び、吐出性の評価を行った。結果を表2に示した。なお、表2には、インク組成物の成分の一部を併記した。

【0119】

－基材密着性評価－

基材（記録媒体）として、ポリカーボネートシート（PC、帝人化成（株）製）及びアクリルシート（Acryl、日本アクリエース（株）製）を用い、各々の表面に、得られた実施例1～20及び比較例1～4のインク組成物を、Kハンドコーター（バーNo. 2）を用いてウェット膜厚12μmとなる量で塗布した。

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（（株）ジーエス・ユアサパワーサプライ製）により、エネルギー線により硬化させた。被記録媒体への接着性は、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2に示す。

なお、下記基準0～5における格子の剥がれを示す「％」は、1mm間隔で直角に切り込まれて形成された25の格子数に対し、剥がれが観察された格子数の割合を百分率で示したものである。

格子の剥がれた割合（％）＝〔（剥がれの生じた格子数）／（全格子数）〕×100

0：カット縁が滑らかであり、全ての格子に剥がれがない。

1：カットの交点において塗膜に小さな剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5％以下である。

2：塗膜のカット部の縁に沿った部分、及びカット交点の少なくともいずれかにおいて剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5％を超え、15％以下である。

3：塗膜のカット部の縁に沿って、部分的又は全面的に剥がれが観察されるか、或いは、格子の種々の部分で部分的又は全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の15％を超え、35％以下である。

4：塗膜のカット部の縁に沿って、部分的又は全面的な剥がれが観察されるか、或いは、格子の種々の部分で部分的又は全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の35％を超え、65％以下である。

5：剥がれが観察された箇所が、全格子数の65％を超える。

上記評価において、0～1が実用上許容されるレベルであると評価した。

【0120】

ー鉛筆硬度評価ー

基材密着性評価に用いたものと同様に作製したインク硬化膜について、JIS K5600-5-4に基づき、鉛筆硬度試験を行った。結果を表2に示す。

本発明のインク組成物において、硬度の許容範囲はHB以上であり、H以上であることが好ましい。評価結果がB以下である印刷物は印刷物の取り扱い時に傷が生じる可能性があり好ましくない。

なお、鉛筆は三菱鉛筆（株）製のUNI（登録商標）を使用した。

【0121】

ー吐出安定性評価ー

インクのヘッドノズルでのインクジェット記録による吐出安定性を評価するために、下記の条件でピエゾ型インクジェットノズルを有する市販のインクジェット記録装置（富士フイルム社、LuxelJet UV3600GT/XT：商品名）により60分間連続吐出におけるノズルロス個数（ノズルが詰まった数）の評価を行った。

実験は、記録媒体としてPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ（株））を用い、記録媒体上に実施例1～20及び比較例1～4のインク組成物を、下記条件で60分間連続吐出して、露光（露光量：1000mW/cm²）を行った場合のノズルロス個数を数え、下記評価基準で評価した。なお、下記評価基準において、A及びBであれば、実用上許容されるレベルである。

【0122】

＜吐出条件＞

チャンネル数：318／ヘッド

駆動周波数：4.8kHz／dot

インク液滴：7滴、42pl

温度：45℃

【0123】

＜評価基準＞

A：ノズルロスが5個未満である。

B：ノズルロスが5個以上10個未満である。

C：ノズルロスが10個以上である。

【0124】

10

20

30

【表 2】

	インク組成物				インク 粘度(25℃) (mPa・s)	評価結果			
	化合物(A) 又は 比較化合物		顔料分散物			基材密着性		鉛筆 硬度	吐出 安定性
	種類	添加量 (部)	種類	添加量 (部)		PC	Acryl		
実施例1	A-7	20	Y	7	22	0	0	H	A
実施例2	A-7	20	M	13	22	0	0	H	A
実施例3	A-7	20	C	7	22	0	0	H	A
実施例4	A-7	20	K	7	22	0	0	H	A
実施例5	A-7	20	W	13	22	0	0	H	A
実施例6	A-7	20	—	—	22	0	0	H	A
実施例7	A-1	20	K	7	22	1	1	HB	A
実施例8	A-2	20	K	7	22	1	1	HB	A
実施例9	A-3	20	K	7	22	0	0	HB	A
実施例10	A-4	20	K	7	22	0	0	HB	A
実施例11	A-5	20	K	7	20	0	0	HB	A
実施例12	A-6	5	K	7	20	1	1	HB	A
実施例13	A-6	10	K	7	20	1	0	HB	A
実施例14	A-6	15	K	7	21	0	0	H	A
実施例15	A-6	20	K	7	21	0	0	H	A
実施例16	A-6	25	K	7	22	0	0	H	A
実施例17	A-6	30	K	7	22	1	0	HB	A
実施例18	A-6	35	K	7	23	1	1	HB	B
実施例19	A-6	20	K	7	22	0	0	H	A
実施例20	A-6	20	K	7	22	0	0	H	A
実施例21	A-6	20	K	7	21	1	1	HB	A
比較例1	—	—	K	7	19	4	4	B	A
比較例2	H-1	20	K	7	22	4	4	B	A
比較例3	H-2	20	K	7	22	4	4	B	A
比較例4	H-3	20	K	7	22	4	4	B	A

【0125】

表2に示す結果より明らかなように、本発明のインク組成物は、着色剤を用いない透明インク組成物、着色剤を含むインク組成物のいずれも、使用する着色剤の有無、或いは、種類に拘らず、インクジェット吐出安定性が良好であり、基材である記録媒体との密着性（基材密着性）に優れ、硬質なインク画像が形成されることがわかる。

また、実施例12～実施例18の結果より、化合物（A）の含有量を好ましい範囲である10質量部～30質量部とすることで、基材密着性がより向上することがわかる。

他方、化合物（A）を使用しないか、或いは、比較化合物を用いた比較例1～4のインク組成物は、いずれも、インク画像と記録媒体である基材との密着性が実用上問題のあるレベルであり、インク画像の硬度が低く、記録物におけるインク画像が傷付き易いことが懸念された。

【0126】

〔実施例22～実施例23、比較例5～8〕

（コーティング組成物の調製）

下記表3に記載の成分に、下記の成分（合計：13部）をさらに加えて混合して、ミキサー（シルバーソン社製L4R）を用いて1,000回転／分にて5分攪拌した。その後

、日本ポール（株）製カートリッジフィルター（製品名：プロファイル I I A B O 1 A O 1 0 1 4 J）を用いてろ過し、実施例 2 2～2 3 及び比較例 5～8 のコーティング組成物を調製した。

- ・重合禁止剤：Genorad 16 0.75 部
 - ・光重合開始剤（開始剤（B））：ITX 2.0 部
 - ・光重合開始剤（開始剤（B））：Irgacure 184 2.2 部
 - ・光重合開始剤（開始剤（B））：Irgacure 819 8.0 部
 - ・界面活性剤：Byk 307 0.05 部
- （上記成分と、表 3 に記載の成分との合計：100 部）

【0127】

10

【表 3】

	化合物(A) 又は 比較化合物		他の重合性化合物(C)				評価	
			単官能重合性化合物 (部)			多官能重合性化合物 (部)	基材密着性	鉛筆 硬度
	種類	添加量 (部)	IBOA	PEA	CTFA	DPHA	PVC	
実施例22	A-6	20	15	27	20	5	0	H
実施例23	A-7	20	15	27	20	5	0	H
比較例5	-	-	15	37	30	5	4	B
比較例6	H-1	20	15	27	20	5	4	B
比較例7	H-2	20	15	27	20	5	4	B
比較例8	H-3	20	15	27	20	5	4	B

20

【0128】

（コーティング組成物の評価）

得られた実施例 2 2～実施例 2 3、比較例 5～比較例 8 のコーティング組成物について、ポリビニルクロライドフィルム（表 3 中に PVC と記載：Avery Dennison 社）表面に、乾燥塗布量が 1.0 g/m^2 になるようにバー塗布した後、200W 水銀キセノンランプ（EXECURE 3000（HOYA 製）、波長 = 365 nm 、露光量 800 mJ/cm^2 ）で露光して、コーティング組成物を、硬化させて、硬化膜を形成した。形成された硬化膜について、実施例 1 と同様にして基材密着性と鉛筆硬度を評価した。

30

結果を表 3 に併記した。

【0129】

表 3 に示す結果より明らかなように、本発明のコーティング組成物は、基材との密着性に優れ、硬度が良好な硬化膜が形成されることがわかる。他方、化合物（A）を使用しないか、或いは、比較化合物を用いた比較例 5～8 のコーティング組成物は、いずれも、硬化膜の基材密着性が実用上問題のあるレベルであり、硬化膜の硬度も低く、傷つき易いことが懸念された。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 J	2/01	1 2 9
			B 4 1 M	5/00	1 2 0

(56)参考文献 特開2009-173712 (JP, A)
特開2010-006960 (JP, A)
特開2002-265523 (JP, A)
特開2007-002038 (JP, A)
特開2013-129830 (JP, A)
国際公開第2013/157450 (WO, A1)
米国特許第03728322 (US, A)
特表2011-500861 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F	2/00	- 3 0 1/00
C 0 9 D	1/00	- 2 0 1/10
B 4 1 M	5/00	
B 4 1 J	2/01	- 2/215
CAp l u s / R E G I S T R Y (S T N)		