

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-201815

(P2012-201815A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 E	2H186
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41J 3/04 1O1Y	4J039

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2011-68249 (P2011-68249)  
 (22) 出願日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100101719  
 弁理士 野口 恭弘  
 (74) 代理人 100142295  
 弁理士 深海 明子  
 (72) 発明者 大島 康仁  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 Fターム(参考) 2C056 EA04 FC01  
 2H186 AB11 BA08 DA10 DA12 FA07  
 FB04 FB15 FB36 FB38 FB44  
 FB46 FB54

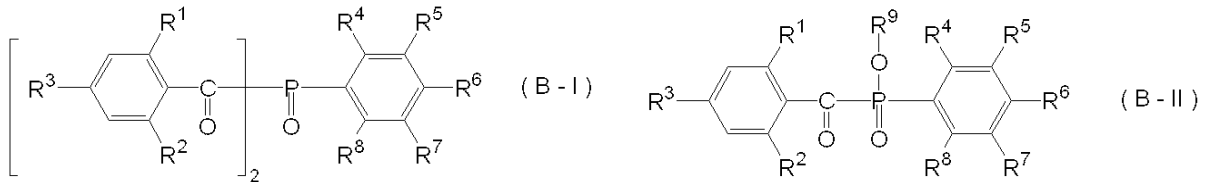
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【要約】

【課題】安定したインクジェット吐出性を有し、硬化性が良好であり、バンディングの発生が抑制され、高光沢で高画質の印刷物が得られるインク組成物を提供すること。

【解決手段】(成分A)着色剤、(成分B)ラジカル重合開始剤、及び、(成分C)ラジカル重合性化合物を含有し、(成分B)ラジカル重合開始剤が、式(B-I)で表される化合物、及び、式(B-II)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1種含み、かつ、式(B-I)で表される化合物をインク組成物の総重量に対して1重量%以上7重量%以下含有し、式(B-II)で表される化合物をインク組成物の総重量に対して1重量%以上14重量%以下含有することを特徴とするインク組成物。



【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(成分 A) 着色剤、(成分 B) ラジカル重合開始剤、及び、(成分 C) ラジカル重合性化合物を含有し、

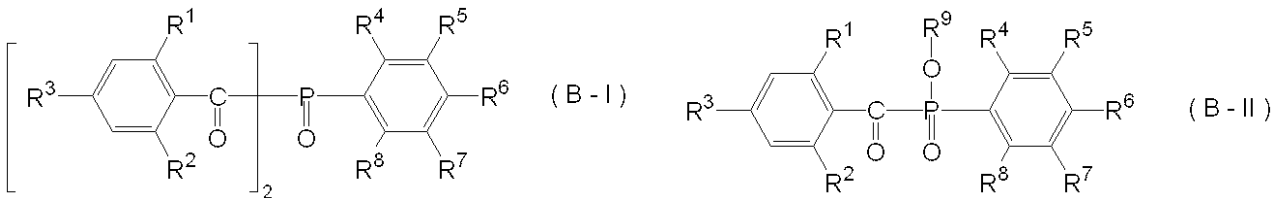
(成分 B) ラジカル重合開始剤が、式 (B - I) で表される化合物、及び、式 (B - II) で表される化合物をそれぞれ少なくとも 1 種含み、かつ、

式 (B - I) で表される化合物をインク組成物の総重量に対して 1 重量% 以上 7 重量% 以下含有し、

式 (B - II) で表される化合物をインク組成物の総重量に対して 1 重量% 以上 14 重量% 以下含有することを特徴とする

インク組成物。

## 【化 1】

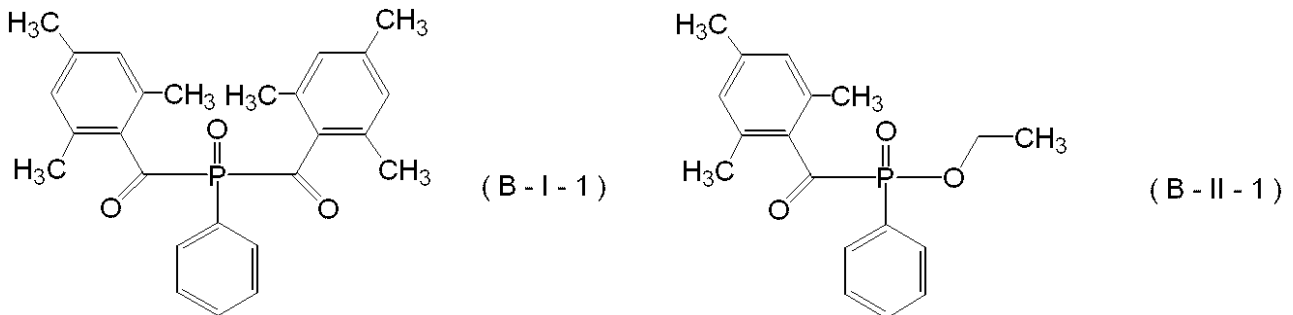


(式 (B - I) 及び式 (B - II) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^3$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は互いに独立して水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を表し、 $R^9$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、式 (B - I) において 2 つ存在する  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ同じでも異なってもよい。)

## 【請求項 2】

式 (B - I) で表される化合物が (B - I - 1) であり、式 (B - II) で表される化合物が (B - II - 1) である、請求項 1 に記載のインク組成物。

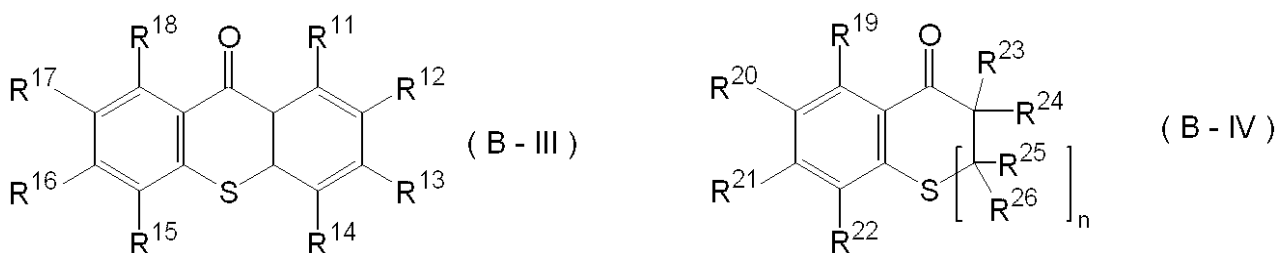
## 【化 2】



## 【請求項 3】

(成分 B) ラジカル重合開始剤が、式 (B - III) で表される化合物及び / 又は式 (B - IV) で表される化合物を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

## 【化 3】



(式 (B - III) 及び式 (B - IV) 中、 $R^{11}$  ~  $R^{26}$  はそれぞれ独立に水素原子又は一価の置換基を表し、 $n$  は 0 又は 1 を表す。)

10

20

30

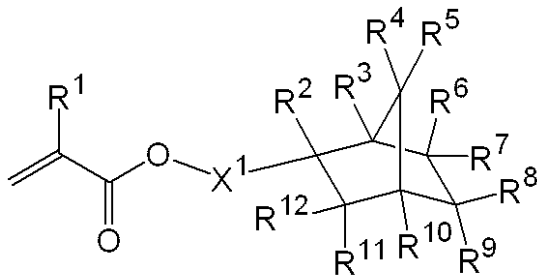
40

50

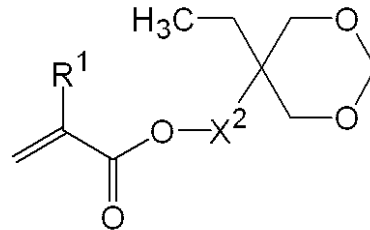
## 【請求項 4】

(成分 C) ラジカル重合性化合物が、式 (C-1) ~ 式 (C-4) 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 のいずれか 1 つに記載のインク組成物。

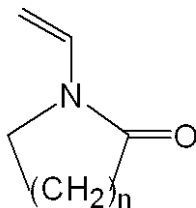
## 【化 4】



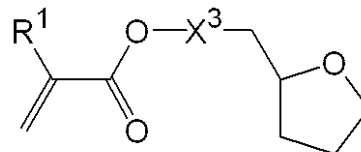
(C-1)



(C-2)



(C-3)



(C-4)

10

20

(式 (C-1) ~ 式 (C-4) 中、 $R^1$  は水素原子又はメチル基を表し、 $X^1$ 、 $X^2$ 、及び  $X^3$  は単結合又は二価の連結基を表し、 $R^2 \sim R^{12}$  はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、 $n$  は 1 ~ 5 の整数を表す。)

## 【請求項 5】

(成分 C) ラジカル重合性化合物が、式 (C-1) ~ 式 (C-4) 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 2 つの化合物を含有する、請求項 4 に記載のインク組成物。

## 【請求項 6】

(成分 C) ラジカル重合性化合物が、式 (C-2) で表される化合物、及び、式 (C-3) で表される化合物を、それぞれ少なくとも 1 つ含む、請求項 5 に記載のインク組成物。

30

## 【請求項 7】

(成分 C) ラジカル重合性化合物が、式 (C-1) ~ 式 (C-4) で表される化合物を、ラジカル重合性化合物の総量に対して 80 重量% 以上含有する、請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のインク組成物。

## 【請求項 8】

インクジェット記録用である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のインク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、インク組成物に関する。

## 【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、昇華型及び熔融型熱転写方式、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。

50

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。更に、騒音が少なく、画像記録方式として優れている。

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。

#### 【0003】

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。

特許文献1では、インクの硬化性を向上させるために、少なくともN-ビニル化合物を含む重合性化合物、ビスアシルフォスフィンオキサイド、モノアシルフォスフィンオキサイド及び $\alpha$ -アミノケトンから選ばれる2種以上を含む光重合開始剤及び重合促進剤として重合性官能基を有する微粒子含有するインク組成物が開示されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】特開2006-206875号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

ラジカル重合型は大気中の酸素による重合阻害を受けて硬化不足になりやすいといったデメリットも有している。硬化が不十分であると、印刷物表面のべとつき、バンディングの発生、光沢の無い眠い画像になりやすいといった印刷物の品質低下を招くため、その改良が試みられてきた。特許文献1に記載のインク組成物では、硬化性は改良されたものの、微粒子が原因と推測されるインクジェット吐出安定性の不良が生じ、さらに、画質も満足できるものではなかった。

#### 【0006】

本発明の目的は、安定したインクジェット吐出性を有し、硬化性が良好であり、バンディングの発生が抑制され、高光沢で高画質の印刷物が得られるインク組成物を提供することである。

ここで、バンディングとは、画像に出現する帯状の濃度ムラを意味し、特にハーフトーン画像での発生が顕著である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明の上記課題は、以下の<1>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>~<8>と共に以下に記載する。

<1> (成分A)着色剤、(成分B)ラジカル重合開始剤、及び、(成分C)ラジカル重合性化合物を含有し、(成分B)ラジカル重合開始剤が、式(B-I)で表される化合物、及び、式(B-II)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1種含み、かつ、式(B-I)で表される化合物をインク組成物の総重量に対して1重量%以上7重量%以下含有し、式(B-II)で表される化合物をインク組成物の総重量に対して1重量%以上14重量%以下含有することを特徴とするインク組成物、

#### 【0008】

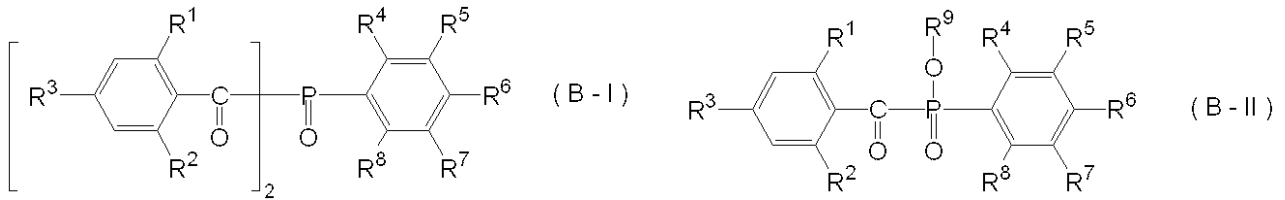
10

20

30

40

## 【化1】



(式(B-I)及び式(B-II)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに独立して炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のアルコキシ基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のアルコキシ基を表し、 $R^9$ は炭素数1~20の炭化水素基を表し、式(B-I)において2つ存在する $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。)

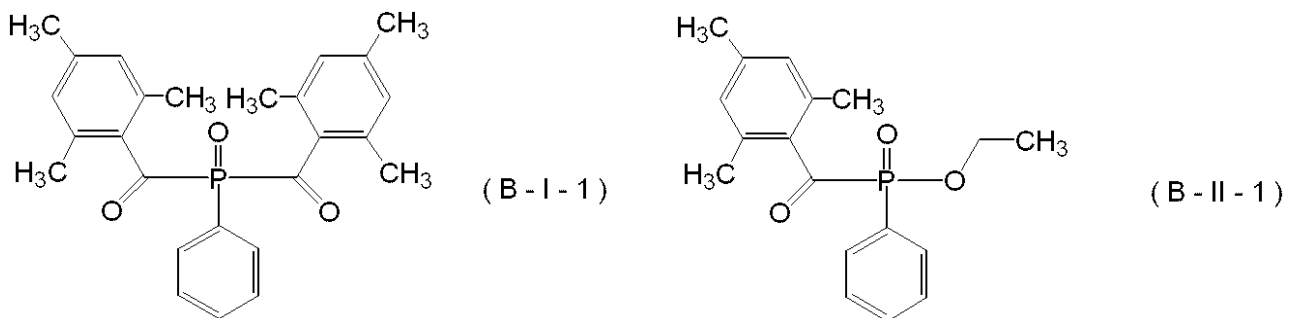
10

## 【0009】

<2> 式(B-I)で表される化合物が(B-I-1)であり、式(B-II)で表される化合物が(B-II-1)である、<1>に記載のインク組成物、

## 【0010】

## 【化2】



20

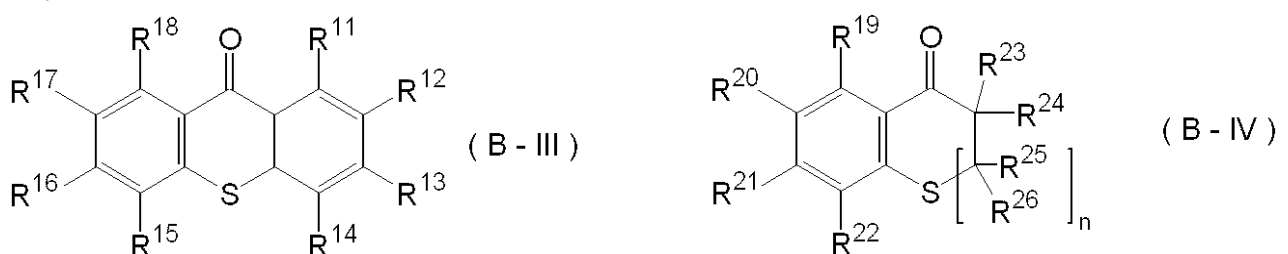
## 【0011】

<3> (成分B)ラジカル重合開始剤が、式(B-III)で表される化合物及び/又は式(B-IV)で表される化合物を更に含む、<1>又は<2>に記載のインク組成物、

30

## 【0012】

## 【化3】



(式(B-III)及び式(B-IV)中、 $R^{11}$ ~ $R^{26}$ はそれぞれ独立に水素原子又は一価の置換基を表し、 $n$ は0又は1を表す。)

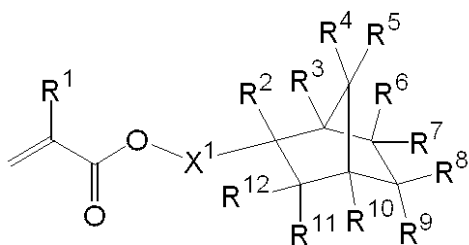
40

## 【0013】

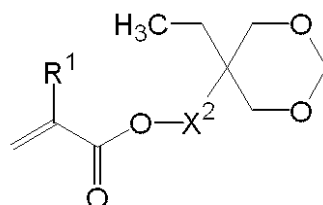
<4> (成分C)ラジカル重合性化合物が、式(C-1)~式(C-4)で表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含有する、<1>~<3>のいずれか1つに記載のインク組成物、

## 【0014】

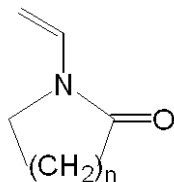
## 【化4】



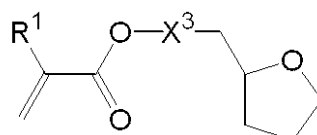
(C-1)



(C-2)



(C-3)



(C-4)

10

(式(C-1)~式(C-4)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、及びX<sup>3</sup>は単結合又は二価の連結基を表し、R<sup>2</sup>~R<sup>12</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、nは1~5の整数を表す。)

## 【0015】

<5> (成分C)ラジカル重合性化合物が、式(C-1)~式(C-4)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2つの化合物を含有する、<4>に記載のインク組成物、

<6> (成分C)ラジカル重合性化合物が、式(C-2)で表される化合物、及び、式(C-3)で表される化合物を、それぞれ少なくとも1つ含む、<5>に記載のインク組成物、

<7> (成分C)ラジカル重合性化合物が、式(C-1)~式(C-4)で表される化合物を、ラジカル重合性化合物の総量に対して80重量%以上含有する、<4>~<6>のいずれか1つに記載のインク組成物、

<8> インクジェット記録用である、<1>~<7>のいずれか1つに記載のインク組成物。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、安定したインクジェット吐出性を有し、硬化性が良好であり、バンディングの発生が抑制され、高光沢で高画質の印刷物が得られるインク組成物が提供された。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

本発明のインク組成物は、(成分A)着色剤、(成分B)ラジカル重合開始剤、及び、(成分C)ラジカル重合性化合物を含有し、(成分B)ラジカル重合開始剤が、式(B-I)で表される化合物、及び、式(B-II)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1種含み、かつ、式(B-I)で表される化合物をインク組成物の総重量に対して1重量%以上7重量%以下含有し、式(B-II)で表される化合物をインク組成物の総重量に対して1重量%以上14重量%以下含有することを特徴とする。

以下、「(成分A)着色剤」等を単に「成分A」等ともいう。

また、本発明において、数値範囲を表す「A~B」(但し、A<B)の記載は、A以上B以下を意味し、「X~Y」(但し、X>Y)の記載は、X以下Y以上を意味する。すなわち、端点を含む数値範囲を意味する。

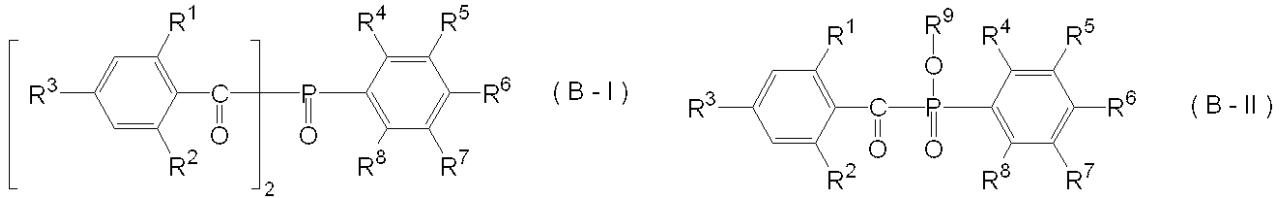
## 【0018】

20

30

40

## 【化5】



(式(B-I)及び式(B-II)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに独立して炭素数1~4のアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のアルコキシ基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基又は炭素数1~20のアルコキシ基を表し、 $R^9$ は炭素数1~20の炭化水素基を表し、式(B-I)において2つ存在する $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。)

10

## 【0019】

本発明のインク組成物は、活性放射線により硬化可能な油性のインク組成物である。「活性放射線」とは、その照射によりインク組成物中に開始種を発生させるエネルギーを付与できる放射線であり、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、X線、紫外線、可視光線、電子線などを包含する。中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線及び電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

## 【0020】

20

活性放射線硬化型のインクジェット印刷により得た印刷物は、水性インクジェット、溶剤インクジェットにより得た印刷物に比べ、硬化膜の光沢性が低く、筋ムラが目立つといわれている。光沢が低くなる1つの要因は、インクジェット着弾直後に打滴が活性放射線によって硬化されることで、打滴の着弾形状が保存され、印刷物表面が凹凸になることが考えられる。また、筋ムラは、活性放射線による硬化が不十分な場合に起き易く、インクジェット着弾後の隣接した打滴が不均一に融合し(打滴干渉)、濃度ムラを生じるためと考えられる。

一方、本発明のインク組成物は、印刷物の光沢性に優れ、筋ムラの少ないインクジェット画像を提供する。理由は定かではないが、吐出された成分A~成分Cを含むインク組成物は、着弾直後の活性放射線照射によって、特に打滴内部で高い硬化性が得られるため、不必要な打滴の融合を抑制し、かつ適度な打滴の拡がりも兼ね備えることで、比較的平滑な印刷物表面が得られるためと推定される。

30

## 【0021】

特に酸素溶存量が高いと推定される式(C-1)、式(C-2)及び式(C-4)で表される重合性化合物の存在により、硬化膜の最表面が酸素重合阻害を受け、初期反応速度を低下させることで、打滴の最表面が長時間液状に保たれ、打滴最表面が濡れ広がり、合一が促進されると推定される。また、硬化膜を軟化させる成分である、式(C-3)で表される化合物を加えることにより、硬化中の膜のレベリングを更に促進させ、打滴の平滑性が更に促進される。その結果、より平滑な平面が形成され、光沢のある画像が得られると推定される。

40

同一部分を重ね打ちにより印刷するマルチパスモードでの印刷では、重ね打ちの際に先に打滴された液滴上に打滴が重なるケースが発生する。この際、先に打滴されたインク膜の最表面が液状であると、後に打たれた打滴の濡れ広がりが大きくなり、より高い光沢が得られる。

## 【0022】

打滴の硬化状態のコントロールにあたっては、打滴のごく最表面のみが液状態を保持することが重要である。打滴内部までもが液状態を長時間保持してしまうと最終的に印刷物の表面がべとついたり、重ね打ち時に後から着弾した打滴が膜の内部に入り込み、印刷物にクレータ状のくぼみを形成してしまう。その結果、逆に印刷物表面の平滑性を失うことになりかねない。また、内部の硬化性が低いと、着弾後の打滴干渉(打滴の不均一な合

50

一により打滴位置がずれる)を生じさせることで、筋ムラを目立たせてしまうことがある。式(B-I)で表される化合物と、式(B-II)で表される化合物とを、特定の量で配合することにより、高い内部の硬化性を保持できると推定される。

本発明によれば、成分A~成分Cの組み合わせにより、打滴内部の硬化性を強く促進しつつ、硬化膜最表面のみを選択的に長時間液状に保つことが実現でき、光沢性が高く、筋ムラの目立たない印刷物が得られたものと推定される。

#### 【0023】

(成分A)着色剤

本発明のインク組成物は、着色剤を含有する。

本発明のインク組成物は、ホワイト、シアン、マゼンタ、イエロー、及び、ブラックよりなる群から選択される少なくとも1種の着色剤を含有することが好ましい。

着色剤としては、特に制限はないが、耐候性に優れ、色再現性に富んだ顔料及び油溶性染料が好ましく、溶解性染料等の公知の着色剤から任意に選択して使用できる。着色剤は、活性放射線による硬化反応の感度を低下させないという観点から、重合禁止剤として機能しない化合物、特にラジカル重合を禁止しない化合物を選択することが好ましい。

#### 【0024】

本発明に使用できる顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の有機顔料及び無機顔料などが挙げられ、また、染料で染色した樹脂粒子、市販の顔料分散体や表面処理された顔料(例えば、顔料を分散媒として水、液状有機化合物や不溶性の樹脂等に分散させたもの、並びに樹脂や顔料誘導体等で顔料表面を処理したもの等)も挙げられる。例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年、朝倉書店発行)、橋本勲著「有機顔料ハンドブック」(2006年、カラーオフィス発行)、W. Herbst, K. Hunger編「Industrial Organic Pigments」(1992年、Wiley-VHC発行)、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号公報に記載のものが挙げられる。

#### 【0025】

有機顔料及び無機顔料としては、例えば、黄色顔料、赤色顔料、マゼンタ顔料、青色顔料、シアン顔料、緑色顔料、橙色顔料、紫色顔料、褐色顔料、黒色顔料、白色顔料等が挙げられる。

黄色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、10、65、73、74、75、97、98、111、116、130、167、205等のモノアゾ顔料、61、62、100、168、169、183、191、206、209、212等のモノアゾレーキ顔料、12、13、14、16、17、55、63、77、81、83、97、83、124、126、127、152、155、172、174、176、214、219等のジスアゾ顔料、24、108、193、199等のアントラキノ顔料、60等のモノアゾピラゾロン顔料、93、95、128、166等の縮合アゾ顔料、109、110、139、173、185等のイソインドリン顔料、120、151、154、175、180、181、194等のベンズイミダゾロン顔料、117、150、153等のアゾメチン金属錯体顔料、138等のキノフタロン顔料、213等のキノキサリン顔料等が好ましい。

#### 【0026】

赤色又はマゼンタ顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド 3等のモノアゾ系顔料、193等のモノアゾレーキ顔料、38等のジスアゾ顔料、2、5、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、22、23、31、32、112、114、146、147、150、170、187、188、210、213、238、245、253、256、258、266、268、269等のナフトールAS顔料、3、4、6等の - ナフトール顔料、49、53、68等 - ナフトールレーキ顔料、237、239、247等のナフトールASレーキ顔料、41等のピラゾロン顔料、48、52、57、58、63、64:1、200等のBONAレーキ顔料、81:1、169、17

2等のキサンテンレーキ顔料、88、181等のチオインジゴ顔料、122、202(C.I.ピグメントバイオレット19との混合物を含む)、123、149、178、179、190、224等のペリレン顔料、144、166、214、220、221、242、262等の縮合アゾ顔料、168、177、263等のアントラキノン顔料、83等のアントラキノンレーキ顔料、171、175、176、185、208等のベンズイミダゾロン顔料、207、209、262等のキナクリドン顔料、254、255、264、270、272等のジケトピロロピロール顔料、257、271等のアゾメチン金属錯体顔料等が挙げられる。

【0027】

青又はシアン顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー25、26等のナフトールAS顔料、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17:1等のフタロシアニン顔料、1、24:1、56等の染付けレーキ顔料、60等のアントラキノン系顔料等が好ましい。

緑色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントグリーン1、4等の染付けレーキ顔料、7、36等のフタロシアニン顔料、8等のアゾメチン金属錯体顔料等が好ましい。

橙色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントオレンジ1等のモノアゾ顔料、2、3、5等の-ナフトール顔料、4、24、38、74等のナフトールAS顔料、13、34等のピラゾロン顔料、36、60、62、64、72等のベンズイミダゾロン顔料、15、16等のジスアゾ顔料、17、46等の-ナフトールレーキ顔料、19等のナフトレンスルホン酸レーキ顔料、43等のペリノン顔料、48、49等のキナクリドン顔料、51等のアントラキノン系顔料、61等のイソインドリノン顔料、66等のイソインドリン系顔料、68等のアゾメチン金属錯体顔料、71、73、81等のジケトピロロピロール顔料等が好ましい。

【0028】

褐色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブラウン5等のBONAレーキ顔料、23、41、42等の縮合アゾ顔料、25、32等のベンズイミダゾロン顔料等が好ましい。

紫色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントバイオレット1、2、3、27等の染付けレーキ顔料、13、17、25、50等のナフトールAS顔料、5:1等のアントラキノンレーキ顔料、19等のキナクリドン顔料、23、37等のジオキサジン顔料、29等のペリレン顔料、32等のベンズイミダゾロン顔料、38等のチオインジゴ顔料等が挙げられる。

黒色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブラック1等のインダジン顔料、7であるカーボンブラック、10であるグラファイト、11であるマグネタイト、20等のアントラキノン顔料、31、32等のペリレン顔料等が好ましい。

白色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントホワイト4である酸化亜鉛、6である酸化チタン、7である硫化亜鉛、12である酸化ジルコニウム(ジルコニウムホワイト)、18である炭酸カルシウム、19である酸化アルミ・酸化ケイ素(カオリンクレー)、21又は22である硫酸バリウム、23である水酸化アルミニウム(アルミナホワイト)、27である酸化ケイ素、28であるケイ酸カルシウム等が好ましい。白色顔料に使用される無機粒子は単体でも良いし、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等の酸化物や有機金属化合物、有機化合物との複合粒子であってもよい。中でも酸化チタンは、他の白色顔料と比べて比重が小さい、屈折率が大きい、隠蔽力や着色力が大きい、酸やアルカリ、その他の環境に対する耐久性にも優れていることから、好適に使用される。なお、酸化チタンに加えて他の白色顔料(上述した白色顔料以外のものであってもよい。)を併用してもよい。

【0029】

本発明で使用することのできる油溶性染料とは、水に実質的に不溶な染料を意味する。具体的には、25での水への溶解度(水100gに溶解できる染料の質量)が1g以下であり、好ましくは0.5g以下、より好ましくは0.1g以下であるものを指す。従っ

10

20

30

40

50

て、油溶性染料とは、いわゆる水に不溶性の油溶性色素を意味する。

【0030】

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

10

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

【0031】

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

20

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

30

【0032】

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

40

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

【0033】

また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で、分散染料を用いるこ

50

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

分散染料の好ましい具体例としては、C.I.ディスパースイエロー 5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C.I.ディスパースオレンジ 13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C.I.ディスパースレッド 54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C.I.ディスパースバイオレット 33; C.I.ディスパースブルー 56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368;並びにC.I.ディスパースグリーン 6:1及び9等が挙げられる。

10

#### 【0034】

本発明に用いることができる(A)着色剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明において、着色剤の含有量は、着色剤の物性(比重、着色力や色味等)、インク組成物を何色組み合わせる印刷物を作製するかといった条件により適宜選択することができるが、隠蔽力や着色力の点から、インク組成物全体の重量に対して、0.1~30重量%であることが好ましく、0.2~25重量%であることがさらに好ましく、0.3~20重量%であることが特に好ましい。

20

#### 【0035】

本発明において、着色剤は、インク組成物の調製に際して、各成分とともに直接添加により配合してもよいが、予め汎用の有機溶剤(メチルエチルケトン、トルエン、ブタノール、酢酸ブチル等)あるいは本発明に使用するラジカル重合性化合物のような液体の媒体に添加し、分散又は溶解させた後、配合することもできる。媒体が硬化画像に残留する場合の耐溶剤性の劣化、及び、残留するVOC(Volatile Organic Compound:揮発性有機化合物)の問題を避けるためにも、着色剤は、ラジカル重合性化合物に予め添加して配合することが好ましい。また、配合時の作業性を考慮すると、使用する媒体は、低粘度のラジカル重合性化合物を選択することがより好ましい。

30

本発明において、着色剤に顔料を使用する場合には、顔料と分散剤とを混合した後、ラジカル重合性化合物に添加して分散する、又は、ラジカル重合性化合物と分散剤とを混合した後、顔料を添加して分散することが好ましい。分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、ソルトミル、アトライター、ロールミル、アジテーター、ヘンシェルミキサー、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、ペイントシェーカー等の各分散装置を用いることが好ましい。

#### 【0036】

なお、着色剤として顔料を使用する場合には、顔料粒子の平均粒径は、好ましくは0.005~0.5 $\mu$ m、より好ましくは0.01~0.45 $\mu$ m、さらに好ましくは0.015~0.4 $\mu$ mとなるよう、顔料、分散剤、媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。平均粒径が上記の範囲であると、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、透明性及び硬化速度を維持することができるので好ましい。

40

#### 【0037】

(成分B)ラジカル重合開始剤

本発明のインク組成物は、(成分B)ラジカル重合開始剤を含有する。ラジカル重合開始剤が、(成分B-1)式(B-I)で表される化合物、及び、(成分B-2)式(B-II)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1種含む。

50

なお、本発明における重合開始剤は、活性放射線等の外部エネルギーを吸収して重合開始種を生成する化合物だけでなく、特定の活性エネルギー線を吸収して重合開始剤の分解を促進させる化合物（いわゆる、増感剤）も含まれる。

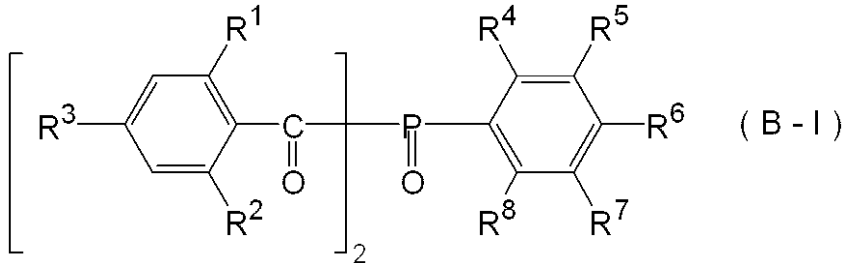
【0038】

（成分 B - 1）式（B - I）で表される化合物

本発明のインク組成物は、（成分 B）ラジカル重合開始剤として、（成分 B - 1）式（B - I）で表される化合物（以下、化合物（B - I）ともいう。）を含有する。

【0039】

【化6】



（式（B - I）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに独立して炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R^3$ は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のアルコキシ基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のアルコキシ基を表し、2つ存在する $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同じでも異なってもよい。）

【0040】

式（B - I）中、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに独立して直鎖又は分岐の炭素数1～4のアルキル基を表し、炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、エチル基又はメチル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。 $R^1$ 及び $R^2$ は同じでも異なってもよいが、同じであることがより好ましい。

【0041】

式（B - I）中、 $R^3$ は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のアルコキシ基を表す。炭素数1～20の炭化水素基としては、直鎖又は分岐の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアルコキシ基、炭素数7～20のアラルキル基が例示され、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～13のアラルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましく、メチル基であることが最も好ましい。炭素数1～20のアルコキシ基は、直鎖又は分岐の炭素数1～20のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基であり、更に好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。

これらの中でも、 $R^3$ はメチル基であることが好ましい。

また、2つ存在する $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ同じでも異なってもよいが、合成上の観点から、同じであることが好ましい。

【0042】

式（B - I）中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のアルコキシ基を表す。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

炭素数1～20の炭化水素基としては、直鎖又は分岐の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が例示され、炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～13のアラルキル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基は、直鎖又は分岐の炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基であることがより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基であることがより好ましく、メトキシ基であることが更に好ましい。

【0043】

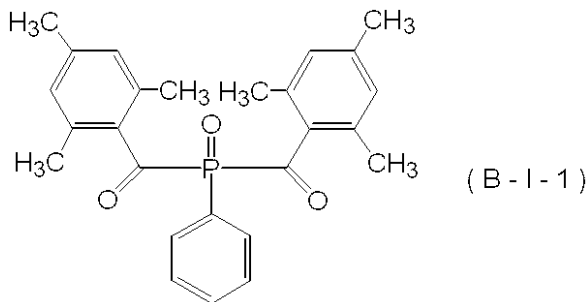
式 (B-I) で表される化合物の好適な例は、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)フェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2-メトキシフェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2-メトキシフェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジペンチルオキシフェニル・ホスフィンオキシド；ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4-ジペンチルオキシフェニル・ホスフィンオキシドである。

10

【0044】

これらの中でも、以下の式 (B-I-1) で表される、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニル・ホスフィンオキシドが特に好適である。

【0045】



20

【0046】

成分 B-1 の含有量は、インク組成物の総重量に対して 1 重量% 以上 7 重量% 以下である。成分 B-1 の含有量が 1 重量% 未満であると十分な硬化性を得ることができない。また、7 重量% を超えると、インクジェット吐出性に劣る。

成分 B-1 の含有量は 2 ~ 6 重量% であることが好ましく、2 ~ 5 重量% であることが特に好ましい。

30

成分 B-1 は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。なお、2 種以上を使用する場合には、合計して上記の含有量となるようにすればよい。

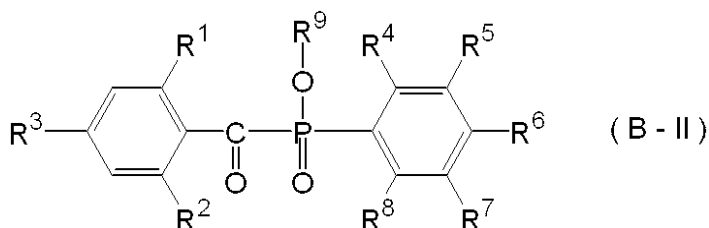
【0047】

(成分 B-2) 式 (B-II) で表される化合物

本発明のインク組成物は、(成分 B) ラジカル重合開始剤として、(成分 B-2) 式 (B-II) で表される化合物 (以下、化合物 (B-II) ともいう。) を含有する。

【0048】

【化 7】



40

(式 (B-II) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R^3$  は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は互いに独立して水素原子、ハロゲン、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基を表し、 $R^9$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。)

50

## 【0049】

ここで、 $R^1 \sim R^8$ は式(B-I)における $R^1 \sim R^8$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

$R^9$ は炭素数1~20の炭化水素基を表し、炭素数1~20の炭化水素基としては、直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基が例示され、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~13のアラルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましい。

## 【0050】

式(B-II)で表される化合物の例は、2,4,6-トリメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド；2,6-ジメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド；2,4,6-トリメチルベンゾイル-メトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド；2,6-ジメチルベンゾイル-メトキシ-フェニル-ホスフィンオキシド；2,4,6-トリメチルベンゾイル-(4-ペンチルオキシフェニル)-フェニル-ホスフィンオキシド；2,6-ジメチルベンゾイル-(4-ペンチルオキシフェニル)-フェニル-ホスフィンオキシドである。

10

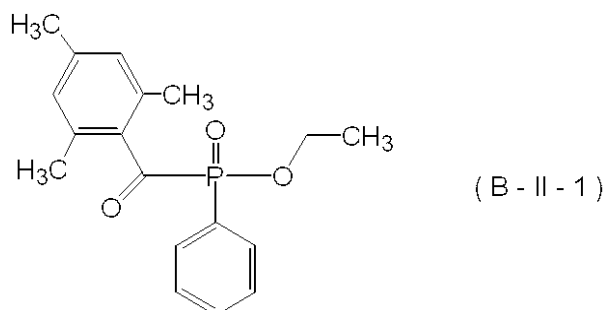
## 【0051】

これらの中でも、以下の式(B-II-1)で表される、2,4,6-トリメチルベンゾイル-エトキシ-フェニル-ホスフィンオキシドが特に好適である。

## 【0052】

20

## 【化8】



## 【0053】

30

成分B-2の含有量は、インク組成物の総重量に対して1重量%以上14重量%以下である。成分B-2の含有量が1重量%未満であると十分な光沢性を得ることができない。また、14重量%を超えると、均一な硬化性が得られない。

成分B-2の含有量は1~12重量%であることが好ましく、3~10重量%であることが特に好ましい。

成分B-2は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、2種以上を使用する場合には、合計して上記の含有量となるようにすればよい。

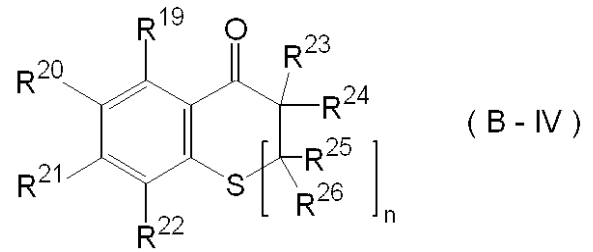
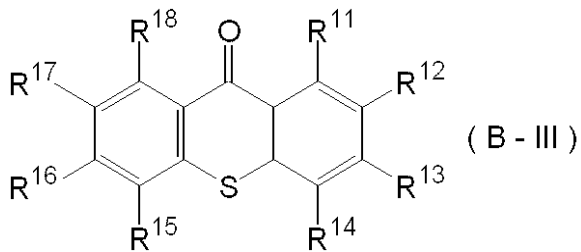
## 【0054】

40

本発明のインク組成物は、(成分B)重合開始剤として、更に、(成分B-3)式(B-III)で表される化合物、及び/又は、(成分B-4)式(B-IV)で表される化合物を含有することが好ましい。式(B-III)で表される化合物及び/又は式(B-IV)で表される化合物を含有することにより、硬化性及び光沢性が向上するので好ましい。

## 【0055】

## 【化 9】



( 式 ( B - III ) 及び式 ( B - IV ) 中、 $R^{11} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に水素原子又は一価の置換基を表し、 $n$ は0又は1を表す。)

10

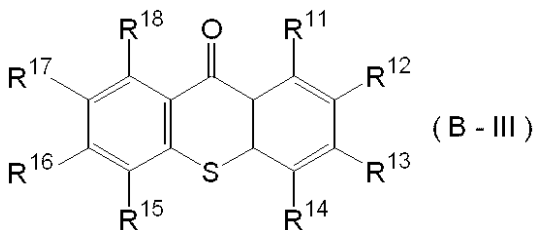
## 【0056】

( 成分 B - 3 ) 式 ( B - III ) で表される化合物

本発明のインク組成物は、( 成分 B - 3 ) 式 ( B - III ) で表される化合物を含有することが好ましい。

## 【0057】

## 【化 10】



20

( 式 ( B - III ) 中、 $R^{11} \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に水素原子又は一価の置換基を表す。)

## 【0058】

前記式 ( B - III ) において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ の一価の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基 ( 一置換及び二置換の場合を含む。なお、以下においても同様である。 )、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基を表す。上記アルキル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、及び、アシル基におけるアルキル部分の炭素数は、1 ~ 20であることが好ましく、1 ~ 8であることがより好ましく、1 ~ 4であることが更に好ましい。

30

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は、それぞれ隣接する2つが互いに連結して環を形成していてもよい。これらが環を形成する場合の環構造としては、5又は6員環の脂肪族環、芳香族環などが挙げられ、炭素原子以外の元素を含む複素環であってもよく、また、形成された環同士が更に組み合わさって2核環、例えば、縮合環を形成していてもよい。これらの環構造は置換基を更に有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、カルボキシ基及びスルホ基が挙げられる。形成された環構造が複素環である場合のヘテロ原子の例としては、N、O、及びSを挙げることができる。

40

## 【0059】

式 ( B - III ) で表される化合物としては、チオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - ドデシルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、1 - メトキシカルボニルチオキサントン、2 - エトキシカルボニルチオキサントン、3 - ( 2 - メトキシエトキシカルボニル ) チオキサントン、4 - ブトキシカルボニルチオキサントン、3 - ブトキシカルボニル - 7 - メチルチオキサントン、1 - シアノ - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - クロロチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - エトキシチオキサントン、1 - エトキシカルボニル - 3 - アミノチオキサ

50

ントン、1-エトキシカルボニル-3-フェニルスルフリルチオキサントン、3,4-ジ  
 [2-(2-メトキシエトキシ)エトキシカルボニル]チオキサントン、1-エトキシカル  
 ボニル-3-(1-メチル-1-モルホリノエチル)チオキサントン、2-メチル-6  
 -ジメトキシメチルチオキサントン、2-メチル-6-(1,1-ジメトキシベンジル)  
 チオキサントン、2-モルホリノメチルチオキサントン、2-メチル-6-モルホリノメ  
 チルチオキサントン、n-アシルチオキサントン-3,4-ジカルボキシミド、n-オク  
 チルチオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、N-(1,1,3,3-テトラメチ  
 ルブチル)チオキサントン-3,4-ジカルボキシイミド、1-フェノキシチオキサント  
 ン、6-エトキシカルボニル-2-メトキシチオキサントン、6-エトキシカルボニル-  
 2-メチルチオキサントン、チオキサントン-2-ポリエチレングリコールエステル、2  
 -ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イル  
 オキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパンアミニウムクロリドが例示できる。

10

これらの中でも、表面硬化性、密着性、画質及び耐ブロッキング性の観点から、ジエチ  
 ルチオキサントン又はイソプロピルチオキサントンが好ましく、イソプロピルチオキサ  
 ントン(2位、4位及び/又はその混合物を含む)が特に好ましい。

【0060】

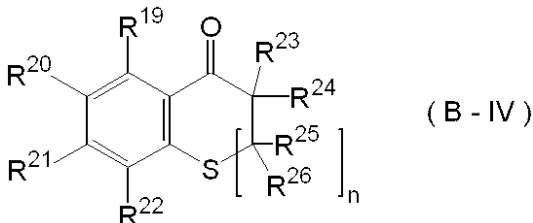
(成分B-4)式(B-IV)で表される化合物

本発明のインク組成物は、(成分B-4)式(B-IV)で表される化合物を含有するこ  
 とが好ましい。

20

【0061】

【化11】



(式(B-IV)中、 $R^{19} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に水素原子又は一価の置換基を表し、 $n$ は  
 0又は1を表す。)

【0062】

30

式(B-IV)において、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 及び $R^{26}$ の一価の  
 置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミ  
 ノ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ア  
 シルオキシ基、アシル基、カルボキシ基又はスルホ基を表す。上記アルキル基、アルキル  
 チオ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、  
 及び、アシル基におけるアルキル部分の炭素数は、1~20であることが好ましく、1~  
 8であることがより好ましく、1~4であることが更に好ましい。

$R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 及び $R^{22}$ は、それぞれ隣接する2つが互いに連結、例えば、縮合して  
 環を形成していてもよい。

これらが環を形成する場合の環構造としては、5又は6員環の脂肪族環、芳香族環など  
 が挙げられ、炭素原子以外の元素を含む複素環であってもよく、また、形成された環同士  
 が更に組み合わさって2核環、例えば、縮合環を形成していてもよい。これらの環構造は  
 置換基を更に有していてもよい。置換基としては、式(B-III)で前述したものが挙げ  
 られる。形成された環構造が複素環である場合のヘテロ原子の例としては、N、O、及び  
 Sを挙げることができる。

40

また、成分B-4化合物は、チオクロマノンの環構造上に少なくとも1つの置換基(アル  
 キル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルチオ  
 基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル  
 基、カルボキシ基及びスルホ基等)を有する化合物であることが好ましい。上記置換基  
 としては、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ

50

基、アルコキシ基及びアシルオキシ基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基及びハロゲン原子がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基及びハロゲン原子が更に好ましい。

また、成分 B - 4 は、芳香環上、及び、シクロヘキサノン環上のそれぞれに、少なくとも 1 つの置換基を有する化合物であることがより好ましい。

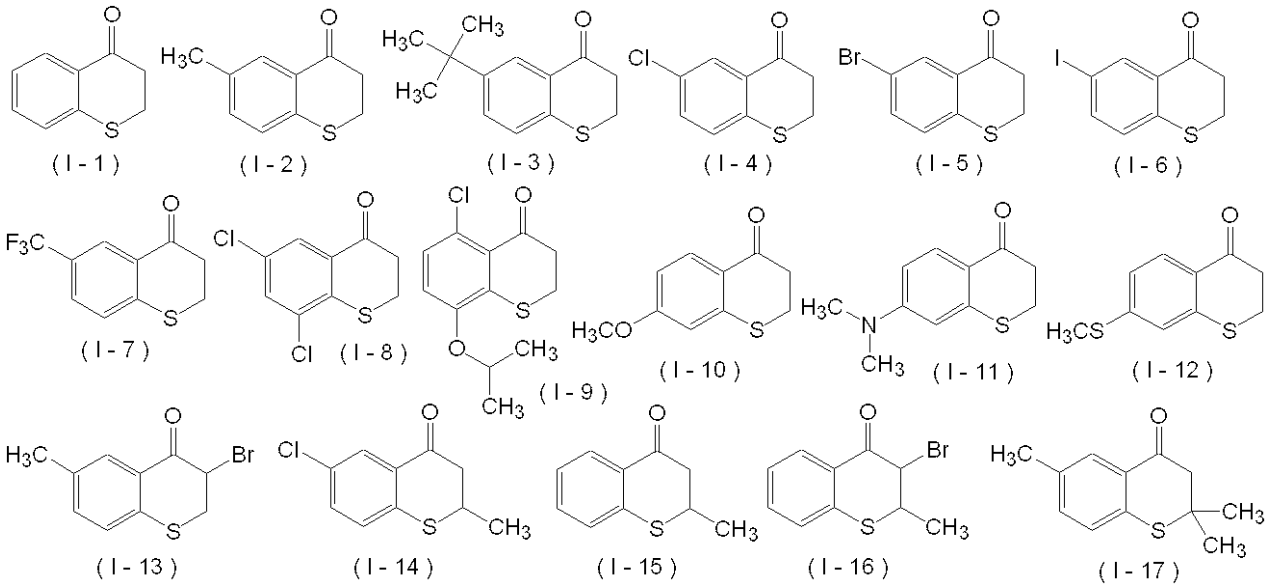
n は 0 又は 1 であり、1 であることがより好ましい。

【 0 0 6 3 】

成分 B - 4 の具体例としては、下記 ( I - 1 ) ~ ( I - 31 ) が好ましく例示できる。これらの中でも、( I - 14 )、( I - 17 )、及び、( I - 19 ) がより好ましく、( I - 14 ) が特に好ましい。

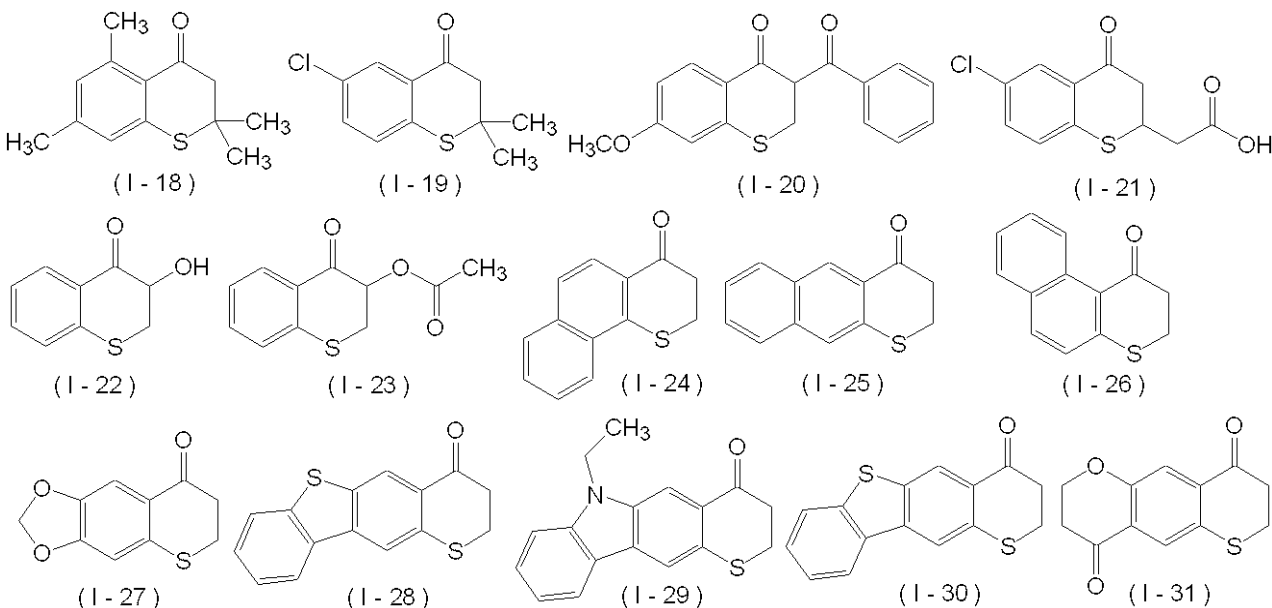
【 0 0 6 4 】

【 化 1 2 】



【 0 0 6 5 】

【 化 1 3 】



【 0 0 6 6 】

成分 B - 3 は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。また、成分 B - 4 は 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明のインク組成物において、成分 B - 3 及び / 又は成分 B - 4 を含有することが好ましく、成分 B - 3 又は成分 B - 4 を含有することがより好ましい。

本発明のインク組成物中における成分 B - 3 及び成分 B - 4 の総含有量は、使用するイ

10

20

30

40

50

ンク組成物の色、組み合わせられる他の重合開始剤の種類、含有量、及び、使用する成分 B - 3 及び / 又は成分 B - 4 の化合物の種類等により適宜選択されるが、0.1 ~ 8 重量 % が好ましく、0.4 ~ 7 重量 % がより好ましく、0.8 ~ 6 重量 % が更に好ましい。

【0067】

(成分 B - 5) その他のラジカル重合開始剤

本発明において、上記の成分 B - 1 ~ 成分 B - 4 に加えて、(成分 B - 5) その他のラジカル重合開始剤を含有してもよい。

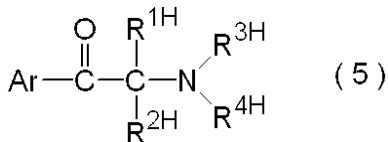
その他のラジカル重合開始剤としては、例えば、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、及び、炭素ハロゲン結合を有する化合物等が挙げられる。これらの中でも、硬化性の観点から、芳香族ケトン類が好ましい。

芳香族ケトンとしては、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン及び / 又は  $\beta$ -アミノケトンが好ましく、 $\alpha$ -ヒドロキシケトンとしては、公知のものを用いることができるが、例えば、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられ、中でも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン化合物が好ましい。なお、本発明において、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン化合物には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが任意の置換基で置換された化合物も含まれる。置換基としては、ラジカル重合開始剤としての能力を発揮し得る範囲で任意に選択することができ、具体的には炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が例示できる。

また、 $\beta$ -アミノケトンとしては、公知のものを用いることができるが、以下の式(5)で表される化合物であることが好ましい。

【0068】

【化14】



【0069】

式(5)中、Ar は、 $-\text{SR}^{13}$  あるいは  $-\text{N}(\text{R}^{7\text{H}})(\text{R}^{8\text{H}})$  で置換されているフェニル基を表し、 $\text{R}^{13}$  は水素原子又はアルキル基を表し、 $\text{R}^{1\text{H}}$  及び  $\text{R}^{2\text{H}}$  はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を表し、 $\text{R}^{3\text{H}}$  及び  $\text{R}^{4\text{H}}$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ置換された炭素数 2 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニル基を表す。 $\text{R}^{1\text{H}}$  と  $\text{R}^{2\text{H}}$  とは互いに結合して炭素数 2 ~ 9 のアルキレン基を構成してもよい。 $\text{R}^{3\text{H}}$  と  $\text{R}^{4\text{H}}$  とは互いに結合して炭素数 3 ~ 7 のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に  $-\text{O}-$  又は  $-\text{N}(\text{R}^{12})-$  を含むものであってもよい。 $\text{R}^{12}$  は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 $\text{R}^{7\text{H}}$  及び  $\text{R}^{8\text{H}}$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ置換された炭素数 2 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 5 のアルケニル基を表す。 $\text{R}^{7\text{H}}$  と  $\text{R}^{8\text{H}}$  とは互いに結合して炭素数 3 ~ 7 のアルキレン基を形成してもよく、そのアルキレン基は、アルキレン鎖中に  $-\text{O}-$  又は  $-\text{N}(\text{R}^{12})-$  を含むものであってもよい。ここで、 $\text{R}^{12}$  は前記したものと同義である。

$\beta$ -アミノケトンの例としては、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)-ブタン-1-オン等が挙げられる。また、BAS F ジャパン社製 IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379 等の如き市販品も好ましく例示できる。

10

20

30

40

50

## 【0070】

本発明のインク組成物は、成分B-1～成分B-4以外のその他のラジカル重合開始剤として、公知の増感剤を用いることもできる。

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

10

また、増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0071】

インク組成物における重合開始剤の総含有量は、2～30重量%が好ましく、5～26重量%がより好ましく、10～22重量%が更に好ましい。

上記の範囲内であると、インク組成物を十分硬化させることができ、硬化度が均一な硬化膜を得ることができる。

## 【0072】

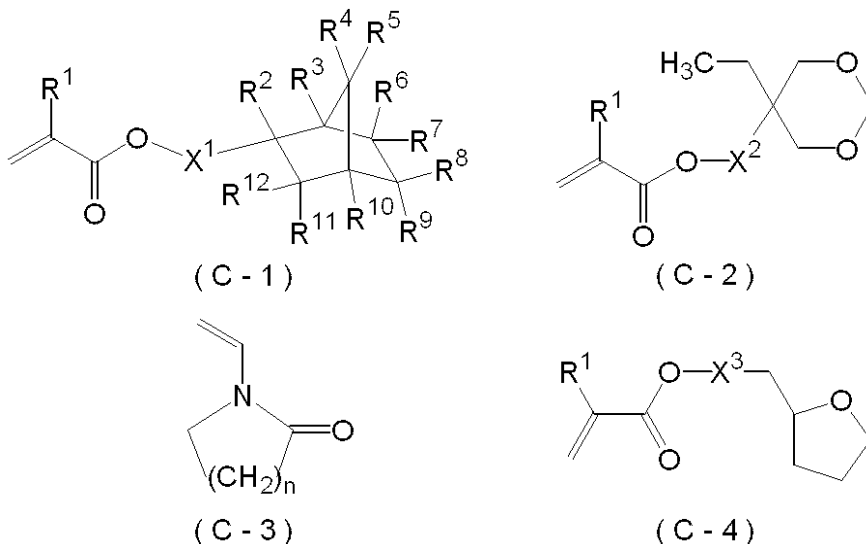
(成分C)ラジカル重合性化合物

20

本発明のインク組成物は、(成分C)ラジカル重合性化合物を含有する。(成分C)ラジカル重合性化合物として、下記式(C-1)～式(C-4)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が好ましい。

## 【0073】

## 【化15】



30

(式(C-1)～式(C-4)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、及びX<sup>3</sup>は単結合又は二価の連結基を表し、R<sup>2</sup>～R<sup>12</sup>はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表し、nは1～5の整数を表す。)

40

## 【0074】

以下、式(C-1)～式(C-4)で表される化合物について、詳述する。

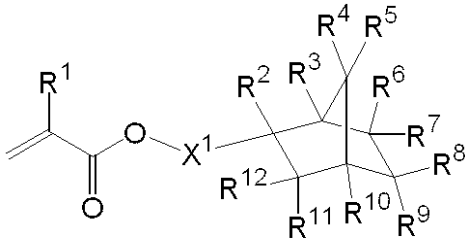
(成分C-1)式(C-1)で表される化合物

本発明のインク組成物は、(成分C-1)式(C-1)で表される化合物を含有することが好ましい。成分C-1を含有することにより、光沢性に優れ、筋ムラの少ない画像が得られる。

## 【0075】

50

## 【化 1 6】



(C-1)

(式(C-1)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $X^1$ は単結合又は二価の連結基を表し、 $R^2 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。)

10

## 【0076】

前記式(C-1)で表される化合物は、アクリレート化合物であっても、メタクリレート化合物であってもよいが、アクリレート化合物、すなわち、 $R^1$ が水素原子であることが好ましい。

式(C-1)の $X^1$ における二価の連結基としては、本発明の効果を大きく損なうものでない限り特に制限はないが、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、二価の炭化水素基、ポリ(アルキレンオキシ)基、又は、ポリ(アルキレンオキシ)アルキル基であることがより好ましい。また、前記二価の連結基の炭素原子数は、1~60であることが好ましく、1~40であることがより好ましい。

20

式(C-1)における $X^1$ としては、単結合、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、単結合、又は、二価の炭化水素基であることがより好ましく、単結合であることが特に好ましい。

式(C-1)の $R^2 \sim R^{12}$ におけるアルキル基としては、炭素原子数1~8のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。また、 $R^2 \sim R^{12}$ におけるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐を有していてもよく、環構造を有していてもよい。

式(C-1)における $R^2 \sim R^{12}$ としてはそれぞれ独立に、水素原子、又は、炭素原子数1~8のアルキル基であることが好ましく、水素原子、又は、炭素原子数1~4のアルキル基であることがより好ましく、水素原子、又は、メチル基であることが更に好ましい。

30

また、式(C-1)における $R^2 \sim R^{12}$ としては、全てが水素原子であるか、又は、 $R^3 \sim R^5$ がメチル基であり、かつ $R^2$ 及び $R^6 \sim R^{12}$ が水素原子であることが特に好ましく、 $R^3 \sim R^5$ がメチル基であり、かつ $R^2$ 及び $R^6 \sim R^{12}$ が水素原子であることが最も好ましい。

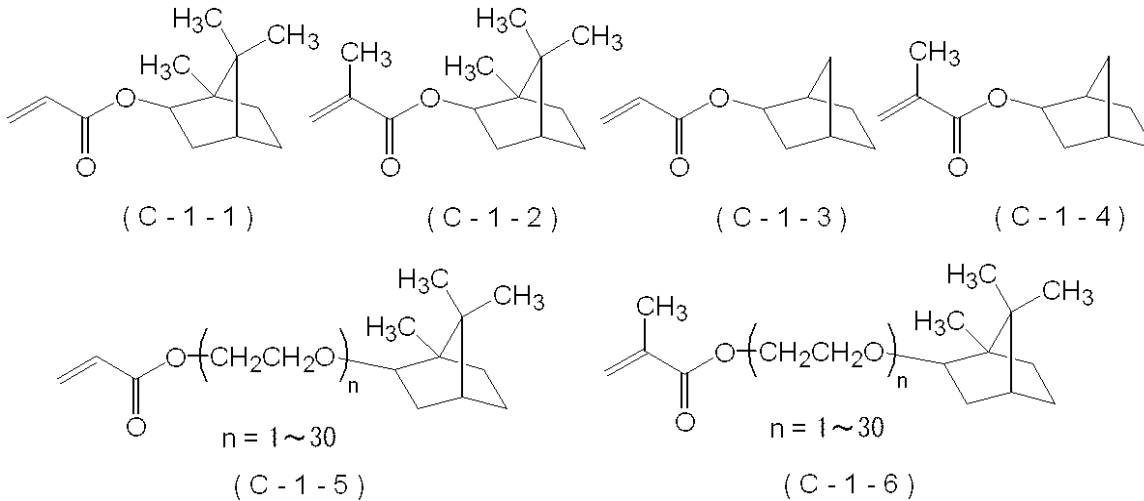
## 【0077】

式(C-1)で表される化合物の具体例としては、以下に示す化合物(C-1-1)~(C-1-6)を好ましく例示できるが、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

40

## 【0078】

## 【化17】



10

## 【0079】

これらの中でも、イソボロニルアクリレート(C-1-1)、イソボロニルメタクリレート(C-1-2)、ノルボルニルアクリレート(C-1-3)及びノルボルニルメタクリレート(C-1-4)が好ましく、イソボロニルアクリレート(C-1-1)及びイソボロニルメタクリレート(C-1-2)がより好ましく、イソボロニルアクリレート(C-1-1)が特に好ましい。

20

## 【0080】

本発明のインク組成物における式(C-1)で表される化合物の含有量は、インク組成物の全重量に対し、2~40重量%であることが好ましく、6~35重量%であることがより好ましく、10~30重量%であることがさら好ましい。含有量が2重量%以上であると、被記録媒体への密着性及び得られる画像の光沢性により優れ、また、含有量が40重量%以下であると、硬化速度により優れる。

## 【0081】

(成分C-2)式(C-2)で表される化合物

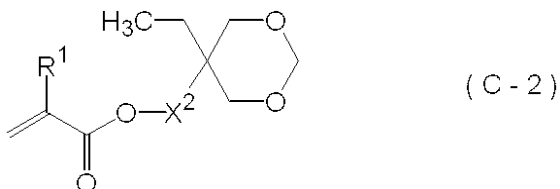
本発明のインク組成物は、(成分C-2)式(C-2)で表される化合物を含有することが好ましい。

30

本発明のインク組成物は、成分C-2を含有することにより、光沢性に優れ、筋ムラの少ない画像が得られ、また、ポリエチレンテレフタレート(PET)、アクリル樹脂に対する基材密着性に優れる。

## 【0082】

## 【化18】



40

(式(C-2)中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基を表し、 $X^2$ は単結合又は二価の連結基を表す。)

## 【0083】

前記式(C-2)で表される化合物は、アクリレート化合物であっても、メタクリレート化合物であってもよいが、アクリレート化合物、すなわち、 $R^1$ が水素原子であることが好ましい。

式(C-2)の $X^2$ における二価の連結基としては、本発明の効果を大きく損なうものでない限り特に制限はないが、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、二価の炭化水素基、ポリ(アルキレンオキシ)基、又は、ポリ(アルキレンオキシ)アルキル基であることがより好ましい。また、

50

前記二価の連結基の炭素原子数は、1～60であることが好ましく、1～20であることがより好ましい。

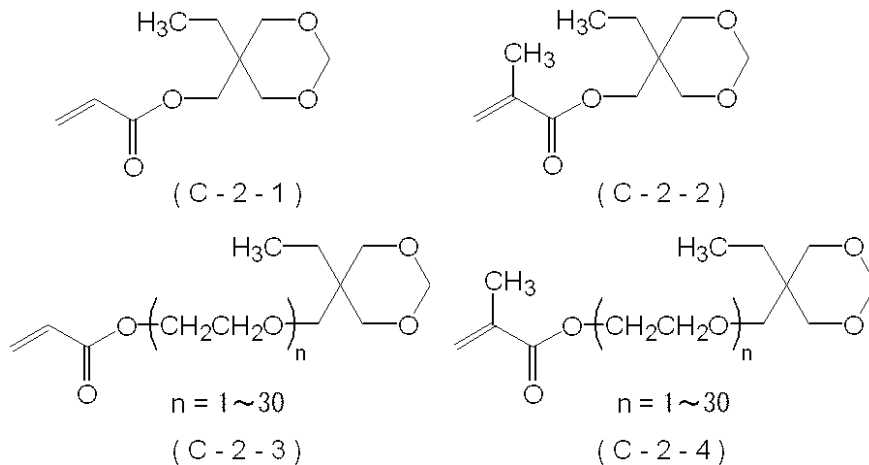
式(C-2)における $X^2$ としては、単結合、二価の炭化水素基、又は、炭化水素基及びエーテル結合を組み合わせた二価の基であることが好ましく、炭素原子数1～20の二価の炭化水素基であることがより好ましく、炭素原子数1～8の二価の炭化水素基であることが更に好ましく、メチレン基であることが特に好ましい。

【0084】

式(C-2)で表される化合物の具体例としては、以下に示す化合物(C-2-1)～(C-2-4)を好ましく例示できるが、これらに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0085】

【化19】



【0086】

これらの中でも、サイクリックトリメチロールプロパンフォーマルアクリレート(C-2-1)及びサイクリックトリメチロールプロパンフォーマルメタクリレート(C-2-2)が好ましく、サイクリックトリメチロールプロパンフォーマルアクリレート(C-2-1)が特に好ましい。

【0087】

本発明のインク組成物における式(C-2)で表される化合物の含有量は、インク組成物の全重量に対し、4～50重量%であることが好ましく、8～45重量%であることがより好ましく、12～40重量%であることが更に好ましく、16～35重量%であることが特に好ましい。含有量が4重量%以上であると、被記録媒体への密着性及び得られる画像の光沢性により優れ、また、含有量が50重量%以下であると、硬化速度により優れる。

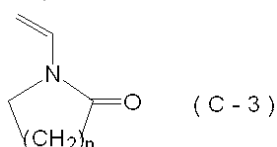
【0088】

(成分C-3)式(C-3)で表される化合物

本発明のインク組成物は、(成分C-3)式(C-3)で表される化合物を含有することが好ましい。

【0089】

【化20】



【0090】

式(C-3)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

10

20

30

40

50

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。

【0091】

本発明のインク組成物における成分 C - 3 の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、5 ~ 35 重量%であることが好ましく、10 ~ 30 重量%であることがより好ましく、15 ~ 25 重量%であることが更に好ましい。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35重量%以下であると、吐出性により優れる。

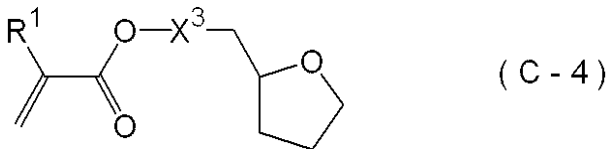
【0092】

(成分 C - 4) 式 (C - 4) で表される化合物

本発明のインク組成物は、(成分 C - 4) 式 (C - 4) で表される化合物を含有することが好ましい。

【0093】

【化21】



(式 (C - 4) 中、 $R^1$  は、水素原子又はメチル基を表し、 $X^3$  は、単結合又は二価の連結基を表す。)

【0094】

式 (C - 4) における  $R^1$  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 (C - 4) における  $X^3$  は、単結合又は二価の連結基を表す。

$X^3$  の好ましい構造は、式 (C - 2) における  $X^2$  と同様である。

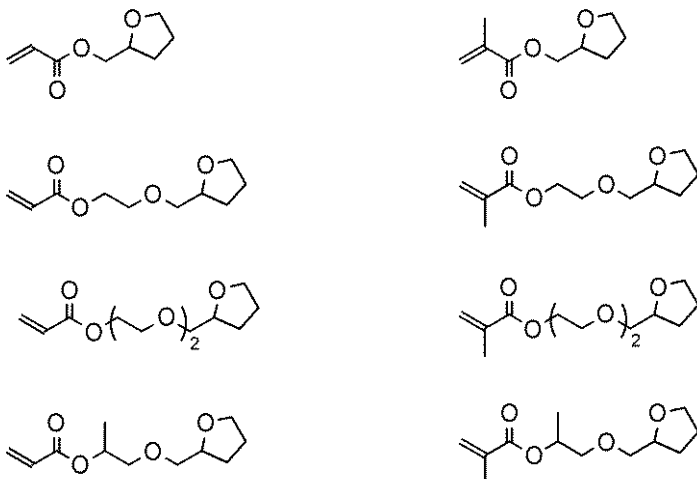
インク組成物の硬化速度、及び、基材への密着性の観点から、 $X^3$  としては、単結合が好ましい。また、柔軟性の観点から、 $X^3$  としては、 $-R^6-O-$ 、 $-R^6-COO-$ 、 $-R^6-NR^7COO-$ 、又は、これらを組み合わせた基であることが好ましく、 $R^6$  が炭素数 1 ~ 5 までの直鎖又は分枝のアルキル基である  $-R^6-O-$ 、 $-R^6-COO-$ 、又は、これらを 2 以上組み合わせた基であることがより好ましい。

【0095】

以下に式 (C - 4) 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。

【0096】

【化22】



10

20

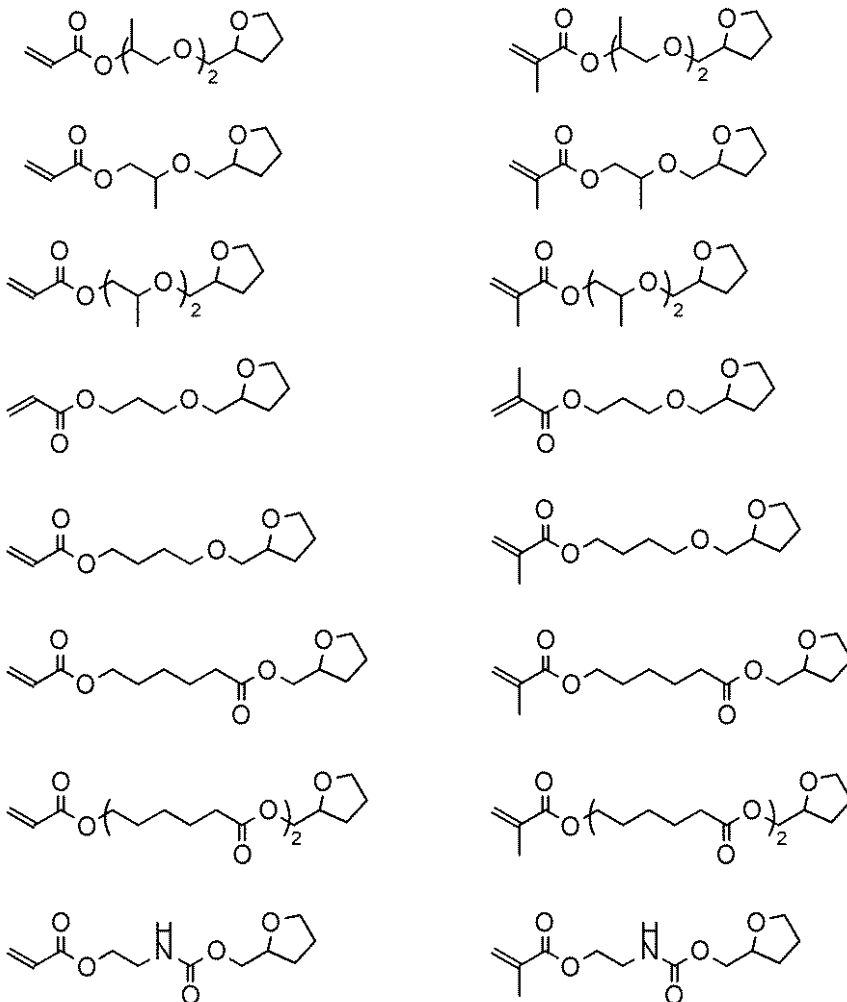
30

40

50

【0097】

【化23】



10

20

【0098】

30

また、式(C-4)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。

【0099】

本発明のインク組成物における成分C-4の含有量は、インク組成物全体の重量に対して、5~40重量%の範囲であることが好ましく、10~35重量%の範囲がより好ましく、15~30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40重量%以下であると、硬化速度により優れる。

【0100】

40

また、式(C-2)又は式(C-4)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。

【0101】

また、本発明のインク組成物は、式(C-1)で表される化合物、式(C-2)で表される化合物、式(C-3)で表される化合物及び式(C-4)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が好ましく、少なくとも2つの化合物を含有することがより好ましく、式(C-2)で表される化合物及び式(C-3

50

)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1つ含むことが更に好ましく、式(C-2)で表される化合物及び式(C-3)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1つと、式(C-1)で表される化合物及び/又は式(C-4)で表される化合物を少なくとも1つ含むことが特に好ましく、式(C-2)で表される化合物、(C-3)で表される化合物及び式(C-1)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1つ含むことが最も好ましい。

#### 【0102】

本発明のインク組成物は、式(C-1)で表される化合物、式(C-2)で表される化合物、式(C-3)で表される化合物、及び、式(C-4)で表される化合物を、(成分C)ラジカル重合性化合物の総量に対して20重量%以上含有することが好ましく、50重量%以上含有することがより好ましく、80重量%以上含有することが更に好ましい。

(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光沢性に優れるので好ましい

#### 【0103】

(成分C-5)他の重合性化合物

本発明のインク組成物は、成分C-1~C-4以外の、他の重合性化合物を含有していてもよい。

他の重合性化合物としては、エチレン性不飽和化合物が好ましい。

他の重合性化合物としては、公知の重合性化合物を用いることができ、成分C-1、成分C-2、成分C-3、及び成分C-4以外の(メタ)アクリレート化合物、ビニルエーテル化合物、アリル化合物、N-ビニル化合物、不飽和カルボン酸類等が例示できる。例えば、特開2009-221414号公報に記載のラジカル重合性モノマー、特開2009-209289号公報に記載の重合性化合物、特開2009-191183号公報に記載のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

他の重合性化合物としては、(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、アクリレート化合物であることがより好ましい。

他の重合性化合物の具体例としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、及び、プロピレンオキサイド(PO)変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が好ましく挙げられる。

また、本発明のインク組成物は、その他の重合性化合物として、多官能重合性化合物を含有することが好ましく、多官能(メタ)アクリレート化合物を含有することがより好ましい。

#### 【0104】

他の重合性化合物としては、芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物の芳香族基の環状構造には、O、N、S等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物が有していてもよい芳香環構造としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、インデン、フルオレン、1H-フェナレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、ナフタセン、テトラフェン、ピフェニル、as-インダセン、s-インダセン、アセナフチレン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、クリセン、プレイアデン、フラン、チオフエン、ピロリン、ピラゾリン、イミダゾリン、イソオキサゾリン、イソチアゾリン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアゾール及びテトラゾールよりなる群から選ばれた環構造が好ましく例示できる。

これらの中でも、芳香族基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物としては、フェノキシエチル(メタ)アクリレートが特に好ましく例示できる。

#### 【0105】

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

10

20

30

40

50

れる。

他の重合性化合物として具体的には、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、カルピトール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、PO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラ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、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、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、2,2-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、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、エポキシ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリレート等のアリル化合物の誘導体が挙げられる。

これらの中でも、PO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートが好ましく例示できる。

#### 【0106】

更に具体的には、山下晋三編「架橋剤ハンドブック」(1981年、大成社)；加藤清視編「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編「UV・EB硬化技術の応用と市場」79頁(1989年、(株)シーエムシー出版)；滝山栄一郎著「ポリエステル樹脂ハンドブック」(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品又は業界で公知のラジカル重合性又は架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

他の重合性化合物の分子量は、80~2,000であることが好ましく、80~1,000であることがより好ましく、80~800であることが更に好ましい。

#### 【0107】

本発明のインク組成物が他の重合性化合物を含有する場合、本発明のインク組成物における他の重合性化合物の含有量は、インク組成物の全重量に対し、1~30重量%が好ましく、3~25重量%がより好ましく、5~20重量%が特に好ましい。

また、本発明のインク組成物が多官能重合性化合物を含有する場合、多官能重合性化合物の含有量は、インク組成物の全重量に対し、1~20重量%であることが好ましく、2~10重量%であることがより好ましく、3~7重量%であることが特に好ましい。

#### 【0108】

本発明のインク組成物は、界面活性剤、分散剤、その他の成分を含有することができる。

<界面活性剤>

光沢性、筋ムラを抑制する観点から、本発明のインク組成物は、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を含有しないか、又は、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤の総含有量が、インク組成物の全重量に対し、0重量%を超え0.1重量%以下が好ましく、0重量%を超え0.05重量%以下がより好ましい。

なお、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤以外の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

10

20

30

40

50

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シルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

【0109】

本発明のインク組成物における界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤の含有量は、インク組成物全体の重量に対し、0～0.1重量%であることが好ましく、0～0.05重量%であることが更に好ましい。特に好ましくは、含有しないことである。

硬化膜の表面エネルギーを低下させる界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤は、特にマルチパスモードで描画を行った場合、先に打滴され、硬化又は半硬化された液滴の上に重ねがきされた打滴の接触角を大きく増大させ、画像の光沢が低下するものと推定される。

【0110】

<分散剤>

本発明のインク組成物において、着色剤として顔料を使用する場合には、インク組成物中に安定に顔料を分散させるため、分散剤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分散剤としては、高分子分散剤が好ましい。なお、本発明における「高分子分散剤」とは、重量平均分子量が1,000以上の分散剤を意味する。

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も特に制限はないが、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。

【0111】

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DISPERBYK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・スペシャルティ・ケミカルズ社より市販されているEFKA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、ルーブリゾール社より市販されているSolsperserシリーズの3000、11200、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000SC、24000GR、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DISPARLONシリーズの1210、1220、1831、1850、1860、2100、2150、2200、7004、KS-260、KS-273N、KS-860、KS-873N、PW-36、DN-900、DA-234、DA-325、DA-375、DA-550、DA-1200、DA-1401、DA-7301、味の素(株)より市販されているアジスパーシリーズのPB-711、PB-821、PB-822、PN-411、PA-111、エアプロダクツ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、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、420、440、DF110D、DF110L、DF37、DF58、

10

20

30

40

50

DF75、DF210、CT111、CT121、CT131、CT136、GA、TG、TGE、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STG、E1004、サンノプロ(株)製SNスパースシリーズの70、2120、2190、ADEKA社より市販されているアデカコール及びアデカトルシリーズ、三洋化成工業(株)より市販されているサンニックシリーズ、ナロアクティールシリーズ、エマルミンシリーズ、ニューポールPE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-100が挙げられる。

#### 【0112】

インク組成物中の分散剤の好ましい添加量は、インク組成物中における顔料の重量をP、インク組成物中における高分子分散剤の重量をDとした場合、その重量比(D/P)が、0.01 D/P 2.0であることが好ましく、0.03 D/P 1.5であることがより好ましく、0.05 D/P 0.6であることがさらに好ましい。上記範囲であると、顔料の凝集・沈降、インク粘度上昇が生じず、保存安定性に優れるインク組成物が得られ、インク粘度が低粘度で吐出安定性にも優れるインク組成物が得られる。

さらに、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・スペシャルティ・ケミカルズ社より市販されているEFGA6745等)や、各種界面活性剤、消泡剤を添加して、顔料の分散性、濡れ性を向上させることも好ましい。

#### 【0113】

本発明のインク組成物には、必要に応じて、前記各成分以外に、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩類、溶剤、高分子化合物、塩基性化合物、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類等のその他の成分を含んでもよい。

その他の成分としては、公知のものを用いることができ、例えば、特開2009-221416号公報に記載されているものが挙げられる。

#### 【0114】

<インク組成物の物性>

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40mPa・s以下であることが好ましく、5~40mPa・sであることがより好ましく、7~30mPa・sであることが更に好ましい。また、吐出温度(好ましくは25~80、より好ましくは25~50)における粘度が、3~15mPa・sであることが好ましく、3~13mPa・sであることがより好ましい。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(25)での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を回避し、未硬化モノマーの低減が可能となるので好ましい。更に、インク液滴着弾時のインクの滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善されるので好ましい。

#### 【0115】

本発明のインク組成物の25における表面張力は、20~40mN/mであることが好ましく、23~39mN/mであることがより好ましい。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な被記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、20mN/m以上が好ましく、濡れ性の点では40mN/m以下が好ましい。

#### 【0116】

(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エネルギー線を照射し、インクを硬化して画像を形成する方法である。

#### 【0117】

より具体的には、本発明のインクジェット記録方法は、(a)本発明のインクジェット

インク組成物をインクジェット方式により吐出して被記録媒体上に画像を形成する画像形成工程、及び、(b)得られた画像に活性放射線を照射して、前記インク組成物を硬化する硬化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(a)及び(b)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、本発明の別の観点は、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。

【0118】

本発明のインクジェット記録方法における(a)工程には、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。

【0119】

<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(a)工程における被記録媒体へのインクの吐出を実施することができる。

【0120】

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

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

【0121】

上述したように、本発明のインク組成物は、吐出されるインク組成物を一定温度にすることが好ましいことから、インクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク(中間タンクがある場合は中間タンク)からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。

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

【0122】

上記のインクジェット記録装置を用いて、本発明のインク組成物の吐出は、インク組成物を、好ましくは  $25 \sim 80$ 、より好ましくは  $25 \sim 50$  に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは  $3 \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは  $3 \sim 13 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  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  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  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放射線硬化型インク組成物は、概して通常インクジェット記録用インクで使用される水性インクより粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インクの粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対し

10

20

30

40

50

て大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。したがって、吐出時のインクの温度はできるだけ一定に保つことが必要である。よって、本発明において、インクの温度の制御幅は、好ましくは設定温度の $\pm 5$ 、より好ましくは設定温度の $\pm 2$ 、更に好ましくは設定温度 $\pm 1$ とすることが適当である。

#### 【0123】

次に、(b)吐出されたインク組成物、すなわち得られた画像に活性放射線を照射して、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、活性エネルギー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重合開始剤が活性エネルギー線の照射により分解して、ラジカルなどの重合開始種を発生し、その開始種の機能に重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、インク組成物において重合開始剤と共に増感剤が存在すると、系中の増感剤が活性エネルギー線を吸収して励起状態となり、重合開始剤と接触することによって重合開始剤の分解を促進させ、より高感度の硬化反応を達成させることができる。

#### 【0124】

ここで、使用される活性エネルギー線は、線、線、電子線、X線、紫外線、可視光又は赤外光などが使用され得る。活性エネルギー線のピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、200~600nmであることが好ましく、300~450nmであることがより好ましく、320~420nmであることが更に好ましく、活性エネルギー線が、ピーク波長が340~400nmの範囲の紫外線であることが特に好ましい。

#### 【0125】

また、本発明のインク組成物の、重合開始系は、低出力の活性エネルギー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/cm<sup>2</sup>、より好ましくは20~2,500mW/cm<sup>2</sup>で硬化させることが適当である。

#### 【0126】

活性エネルギー線源としては、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)を活性エネルギー線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。例えば、日亜化学(株)は、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。更に一層短い波長が必要とされる場合、米国特許第6,084,250号明細書は、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性エネルギー線を放出し得るLEDを開示している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性エネルギー線源はUV-LEDであり、特に好ましくは340~400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

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

#### 【0127】

本発明のインク組成物は、このような活性エネルギー線に、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。

活性エネルギー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。活性エネルギー線の照射は、インク組成物の着弾後、一定時間（好ましくは0.01~0.5秒、より好ましくは0.01~0.3秒、更に好ましくは0.01~0.15秒）をおいて行われることになる。このようにインク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とが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができるため、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。

#### 【0128】

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。なお、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。

このようにして、本発明のインク組成物は、活性エネルギー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。

#### 【0129】

本発明のインク組成物は、複数のインクジェット記録用インクからなるインクセットとして使用することが好ましい。

本発明のインクジェット記録方法において、吐出する各着色インク組成物の順番は、特に限定されるわけではないが、明度の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。また、これにホワイトを加えて使用する場合にはホワイト イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で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、イエロー、ライトシアン、ライトマゼンタ、シアン、マゼンタ、グレー、ブラック、ホワイトのインク組成物との計7色が少なくとも含まれる本発明のインクセットを好ましく使用することもでき、その場合には、ホワイト ライトシアン ライトマゼンタ イエロー シアン マゼンタ ブラックの順で被記録媒体上に付与することが好ましい。

#### 【0130】

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。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又は蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。また、本発明における被記録媒体として、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】

#### 【0131】

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。

10

20

30

40

50

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。

【0132】

実施例及び比較例で使用したインク組成物の素材は、下記に示す通りである。

- ・NOVOPERM YELLOW 4G01 (イエロー顔料、C.I.ピグメントイエロー155、クラリアントジャパン(株)製)
  - ・NOVOPERM YELLOW H2G (イエロー顔料、C.I.ピグメントイエロー120、クラリアントジャパン(株)製)
  - ・CROMOPHTAL YELLOW LA (イエロー顔料、C.I.ピグメントイエロー150、BASFジャパン(株)製) 10
  - ・NOVOPERM YELLOW PHG (イエロー顔料、C.I.ピグメントイエロー180、クラリアントジャパン(株)製)
  - ・CINQUASIA MAGENTA RT-335D (マゼンタ顔料、C.I.ピグメントバイオレット19とC.I.ピグメントレッド202の混晶、BASFジャパン(株)製)
  - ・INKJET MAGENTA E02 (マゼンタ顔料、C.I.ピグメントレッド122、クラリアントジャパン(株)製)
  - ・INKJET MAGENTA E5B02 (マゼンタ顔料、C.I.ピグメントバイオレット19、クラリアントジャパン(株)製)
  - ・IRGALITTE BLUE GLVO (シアン顔料、C.I.ピグメントブルー15:4、BASFジャパン(株)製) 20
  - ・IRGALITTE BLUE GLO (シアン顔料、C.I.ピグメントブルー15:3、BASFジャパン(株)製)
  - ・SPECIAL BLACK 250 (ブラック顔料、C.I.ピグメントブラック7、エポニック デグサ ジャパン(株)製)
  - ・KRONOS 2300 (ホワイト顔料、C.I.ピグメントホワイト6、クロノス製)
  - ・SOLSPERSE 22000 (顔料分散剤、日本ルーブリゾール(株)製)
  - ・SOLSPERSE 32000 (顔料分散剤、日本ルーブリゾール(株)製)
  - ・SOLSPERSE 41000 (顔料分散剤、日本ルーブリゾール(株)製) 30
  - ・DISPERBYK-168 (顔料分散剤、固形分30%、ビッケミー・ジャパン(株)製)
  - ・TEGO DISPERS 685 (顔料分散剤、エポニック デグサ ジャパン(株)製)
- 【0133】
- ・SR506D (イソボルニルアクリレート、サートマー・ジャパン(株)製)
  - ・SR531 (サイクリクトリメチロールプロパンホルマールアクリレート、CTFA、サートマー・ジャパン(株)製)
  - ・NVC (N-ビニルカプロラクタム、BASFジャパン(株)製)
  - ・SR285 (テトラヒドロフルフリルアクリレート、サートマー・ジャパン(株)製) 40
  - ・FA-512AS (ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、日立化成工業(株)製)
  - ・SR339A (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)
  - ・SR9003 (プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート(ネオペンチルグリコール プロピレンオキサイド2モル付加物をジアクリレート化した化合物)、サートマー・ジャパン(株)製)
  - ・SR341 (3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、サートマー・ジャパン(株)製)
  - ・SR454 (エトキシ化(3)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) 50

・CN964A85 (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)

【0134】

・Lucirin TPO (光重合開始剤、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、BASFジャパン(株)製)

・Lucirin TPO-L (光重合開始剤、エトキシ(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、BASFジャパン(株)製)

・IRGACURE 819 (光重合開始剤、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、BASFジャパン(株)製)

・IRGACURE 184 (光重合開始剤、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、BASFジャパン(株)製)

・IRGACURE 369 (光重合開始剤、2-ベンジル-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、BASFジャパン(株)製)

・SPEEDCURE ITX (光重合開始剤、イソプロピルチオキサントン、Lambson製)

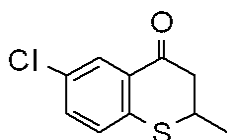
・SPEEDCURE DETX (光重合開始剤、ジエチルチオキサントン、Lambson製)

・FIRSTCURE ST-1 (重合禁止剤、ChemFirst Inc.製)

・CMTCO (下記構造の光重合開始剤、6-クロロ-2-メチルチオクロマン-4-オン)

【0135】

【化24】



【0136】

(ミルベースの調製)

シアン、イエロー、マゼンタ、ブラック、ホワイトの各ミルベースを表1の組成にて混合し、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分攪拌した。その後、ビーズミル分散機DISPERMAT LS(VMA社製)に入れ、直径0.65mmのYTZボール((株)ニッカトー製)を用い、2,500回転/分で6時間分散を行った。

【0137】

10

20

30

【表 1】

単位:重量部	ミルベース										
	イエロー				マゼンタ			シアン		ブラック	ホワイト
	YM1	YM2	YM3	YM4	MM1	MM2	MM3	CM1	CM2	KM1	WM1
NOVOPERM YELLOW 4G01	29.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NOVOPERM YELLOW H2G	—	29.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CROMOPHTAL YELLOW LA	—	—	29.7	—	—	—	—	—	—	—	—
NOVOPERM YELLOW PHG	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
CINQUASIA MAGENTA RT-335D	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
INKJET MAGENTA E02	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
INKJET MAGENTA E5B02	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
IRGALITTE BLUE GLVO	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
IRGALITTE BLUE GLO	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
SPECIAL BLACK 250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—
KRONOS 2300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
SOLSPERSE 22000	1.6	—	—	3.5	—	—	—	—	—	—	—
SOLSPERSE 32000	—	15.9	15.9	—	10.4	—	—	10	10	10	—
SOLSPERSE 41000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5
DISPERBYK-168	28	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
TEGO DISPERS 685	—	—	—	—	—	20	20	—	—	—	—
SR9003	—	53.4	53.4	35.5	58.6	—	—	59	59	49	45.5
SR339A	39.7	—	—	—	—	49	49	—	—	—	—
FIRSTCURE ST-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

10

20

## 【0138】

(実施例1)

&lt;インク組成物の調製&gt;

下記の成分を、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II AB01A01014J)を用いてろ過し、シアンインクC1を得た。

東機産業(株)製TVE-22LTを用いて測定した25における粘度は18.1mPa・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

30

シアンインクC1

シアンミルベースCM1	8.6重量部
SR506D	28.6重量部
NVC	16.8重量部
SR531	20.7重量部
SR341	3.8重量部
IRGACURE 184	3.0重量部
IRGACURE 819	3.2重量部
Lucirin TPO-L	9.5重量部
FIRSTCURE ITX	0.8重量部
FIRSTCURE ST-1	0.4重量部
CN964A85	4.6重量部

40

## 【0139】

作製したシアンインクC1を富士フィルム(株)製UVインクジェットプリンターLuxelJet UV350GTWに装填し、ファインアートモード、ランプ5の条件で、王子製紙(株)製コート紙(製品名OKトップコート+)上に0~100%まで(5%刻み)の濃度を有するトーン画像からなるA1サイズのテスト画像を印刷し、硬化性、バンディング、光沢及びインクジェット吐出性の評価を下記基準で行った。また、被記録媒体を森野化工(株)製ポリ塩化ビニルシート(製品名エムロンカレンダーシート(白)、厚

50

み 220 μm) に替えてテスト画像を印刷し、密着性の評価を下記基準で行った。結果を表 2 に示す。

【0140】

< 評価 >

〔硬化性評価〕

硬化性は、100%濃度部の触感による印刷物表面のべたつきと、印刷物を重ねて1日放置した時の画像部の転写の有無を下記基準で評価した。

- ：印刷物表面にべたつきは全く、転写も無かった。
- ：印刷物表面が僅かにべたついているが、転写は無かった。
- ：印刷物表面にべたつきがあり、僅かに転写が生じた。
- x：印刷物表面が非常にべたついている、酷い転写を生じた。

10

【0141】

〔バンディング評価〕

10名の人が50cmの距離からの印刷物のバンディングの有無を観察した。

- ：全員がバンディングは認められないと回答した。
- ：10名中、バンディングが認められると回答した人数は、1～3名であった。
- ：10名中、バンディングが認められると回答した人数は、4～6名であった。
- x：10名中、バンディングが認められると回答した人数は、7名以上であった。

【0142】

〔光沢評価〕

100%濃度部の光沢度を(株)堀場製作所製光沢計(製品名IG-331)を用いて60°光沢を測定した。値が高いほど高光沢であり、鮮やかな印刷物が得られる。光沢値が20を下回ると、コントラストの低い、いわゆる眠い画像となりやすく、鮮やかさが損なわれる。

20

【0143】

〔インクジェット吐出性評価〕

テスト画像を20枚連続して印刷した後、ノズルチェック画像を印刷して不吐出となったノズル数を求めた。不吐出ノズル数が少ないほどインクジェット吐出性は良い。3本以上になると、ノズル欠けに起因するスジが際立って目立つようになり、印刷物の価値を著しく損なう。

30

【0144】

〔被記録媒体への密着性〕

ISO2409:2007(JIS K5600-5-6)に準拠し、クロスカット法にて評価を行った。

- 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が見られる。クロスカット部分で影響を受けるのは、5%を上回ることではない。
- 2：塗膜のカットの際に沿って、及び/又は、交差点においてははがれる。クロスカット部分で影響を受けるのは、5%を超えるが、15%を上回ることではない。
- 3：塗膜がカットの際に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、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%を上回ることではない。
- 4：塗膜がカットの際に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、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%を上回ることではない。
- 5：はがれの程度が4を超える。

40

【0145】

(実施例2～5、比較例1～6)

実施例1と同様にして表2記載のシアンインクC2～C5及びCC1～CC6を作製し、評価した。結果を表2に示す。

50

【 0 1 4 6 】

【 表 2 】

単位:重量部	実施例					比較例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
シアンインク	C1	C2	C3	C4	C5	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
シアンミルベースCM1	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
SR506D	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
NVC	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8
SR531	22.5	22.5	22.5	23.3	22.5	30	25.9	22.5	22.5	26.6	22.5
SR341	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
IRGACURE 184	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
IRGACURE 819	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	—	3.4	—	3.4	—
Lucirin TPO-L	7.5	4.1	4.1	7.5	7.5	—	7.5	—	7.5	—	7.5
Lucirin TPO	—	—	3.4	—	—	—	—	7.5	3.4	—	—
SPEEDCURE ITX	0.8	0.8	0.8	—	—	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
SPEEDCURE DEITX	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—
IRGACURE 369	—	3.4	—	—	—	—	—	—	—	3.4	3.4
FIRSTCURE ST-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CN964A85	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
モノマー比率(%) <sup>*</sup>	83.4	83.4	83.4	83.6	83.4	84.8	84.1	83.4	83.4	84.2	83.4
硬化性	◎	◎	◎	○	◎	△	×	◎	△	○	△
バンディング	◎	◎	◎	○	◎	×	×	◎	×	△	△
光沢	31	21	25	27	32	27	28	16	27	13	14
インクジェット吐出性	0	1	1	0	0	0	0	2	1	1	1
密着性	1	1	1	1	1	4	3	1	3	3	2

10

20

30

※ (C)ラジカル重合性化合物の総量に占める式(C-1)~(C-4)で表される化合物の割合

【 0 1 4 7 】

(実施例 6 ~ 2 0 )

実施例 1 と同様にして表 3 記載の組成のシアンインク C 6 ~ C 2 0 を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 8 】

【表 3】

単位:重量部	実施例														
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
シアンインク	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
シアンミルベースCM1	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
SR506D	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
NVC	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8
SR531	19.5	20.5	21.5	23.5	24.5	16.5	18.5	20.5	24.5	26.5	28.5	13.5	25.5	18.5	30.5
SR341	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
IRGACURE 184	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
IRGACURE 819	6.4	5.4	4.4	2.4	1.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	6.4	6.4	1.4	1.4
Lucirin TPO-L	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	13.5	11.5	9.5	5.5	3.5	1.5	13.5	1.5	13.5	1.5
SPEEDCURE ITX	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
FIRSTCURE ST-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CN964A85	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
モノマー比率(%)※	82.8	83.0	83.2	83.6	83.8	82.1	82.6	83.0	83.8	84.2	84.6	81.4	84.0	82.6	84.9
乾燥性	○	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	△	○	△	○
バンドイング	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
光沢	24	26	31	31	32	34	32	32	30	29	27	28	23	35	25
インクジェット吐出性	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0
密着性	0	0	1	2	2	0	1	1	1	1	2	0	1	1	2

※ (C)ラジカル重合性化合物の総量に占める式(C-1)～(C-4)で表される化合物の割合

(実施例 2 1 ~ 3 6)

実施例 1 と同様にして表 4 記載の組成のシアンインク C 2 1 ~ C 3 6 を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 0 】

【表 4】

単位：重量部	実施例															
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
シアンインク	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34	C35	C36
シアンミルベースCM1	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
SR506D	—	22.5	—	—	—	22.5	22.5	22.5	—	—	—	28.6	28.6	—	16	—
NVC	—	—	22.5	—	—	22.5	—	—	22.5	22.5	—	16.8	—	16.8	16	16.8
SR531	—	—	—	22.5	—	—	22.5	—	22.5	—	22.5	—	22.5	28.6	19.9	37
SR285	—	—	—	—	22.5	—	—	22.5	—	22.5	22.5	22.5	16.8	22.5	16	22.5
SR339A	37.9	26.7	26.7	26.7	26.7	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	22.9	—	—	—	—	—
FA-512AS	30	18.7	18.7	18.7	18.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SR341	2	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	—
SR454	1.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IRGACURE 184	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
IRGACURE 819	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
Lucirin TPO-L	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
SPEEDCURE ITX	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
FIRSTCURE ST-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CN964A85	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	—
モノマー比率(%)※	0	27.7	27.7	27.7	27.7	55.3	55.3	55.3	55.3	55.3	55.3	83.4	83.4	83.4	83.4	93.8
乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
バンドイング	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
光沢	20	24	21	22	21	25	26	25	24	24	23	31	32	27	30	30
インクジェット吐出性	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
密着性	3	3	1	2	1	1	2	1	1	0	0	0	1	0	0	0

※ (C)ラジカル重合性化合物の総量に占める式(C-1)~(C-4)で表される化合物の割合

10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 1 】

(実施例 37 ~ 43)

実施例 1 と同様にして表 5 記載の組成のイエローインク Y1 ~ Y4、マゼンタインク M1 ~ M3、シアンインク C37、ブラックインク K1 及びホワイトインク W1 を作製した。次いで表 6 記載のインクの組み合わせを富士フィルム (株) 製 UV インクジェットプリンター Luxe1 Jet UV350GTW に装填し、コンポジットブラック (イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各濃度 100% 設定) とのトーン画像からなる A1 サイズのテスト画像を印刷し、ファインアートモード、ランプ 5 の条件で、王子製紙 (株) 製コート紙 (製品名 OK トップコート+) 上にテスト画像を印刷し、実施例 1 と同様にして硬化性、バンディング、光沢及びインクジェット吐出性の評価を行った。また、実施例 1 と同様にして森野化工 (株) 製ポリ塩化ビニルシート (製品名 エムロンカレンダーシート (白)、厚み 220 μm) を用いて密着性の評価を行った。結果を表 6 に示す。

10

## 【 0 1 5 2 】

【表 5】

単位:重量部	イエローインク				マゼンタインク			シアン インク	ブラック インク	ホワイト インク
	Y1	Y2	Y3	Y4	M1	M2	M3	C37	K1	W1
イエローミルベースYM1	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イエローミルベースYM2	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—
イエローミルベースYM3	—	—	8	—	—	—	—	—	—	—
イエローミルベースYM4	—	—	—	8	—	—	—	—	—	—
マゼンタミルベースMM1	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—
マゼンタミルベースMM2	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—
マゼンタミルベースMM3	—	—	—	—	—	—	16	—	—	—
シアンミルベースCM2	—	—	—	—	—	—	—	8.6	—	—
ブラックミルベースKM1	—	—	—	—	—	—	—	—	9	—
ホワイトミルベースWM1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
SR506D	20.5	20.5	20.5	20.5	27.3	27.3	27.3	28.6	23	14
NVC	17.9	17.9	17.9	17.9	15.8	15.8	15.8	16.8	17.9	17.5
SR531	31.8	27.2	29.2	30.7	21.5	21.5	21.5	22.5	20.4	11.4
SR341	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.8	3.8	3.5
IRGACURE 184	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
IRGACURE 819	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.4	3.2	3.2
Lucirin TPO-L	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	7.5	9.9	9.3
SPEEDCURE ITX	3.2	3.2	3.2	3.2	0.8	0.8	0.8	0.8	4.8	—
CMTCO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.7
FIRSTCURE ST-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
CN964A85	—	4.6	2.6	1.1	—	—	—	4.6	4.6	—
モノマー比率(%)*	91.3	84.1	86.7	90.3	83.4	85.1	85.1	83.4	82.7	71.4

20

30

40

※ (C)ラジカル重合性化合物の総量に占める式(C-1)~(C-4)で表される化合物の割合

## 【 0 1 5 3 】

【表 6】

	実施例						
	37	38	39	40	41	42	43
イエローインク	Y1	Y2	Y3	Y4	Y1	Y1	Y1
マゼンタインク	M1	M1	M1	M1	M2	M3	M1
シアンインク	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C37
ブラックインク	K1	K1	K1	K1	K1	K1	K1
乾燥性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
バンディング	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
光沢	46	44	40	45	42	44	44
インクジェット吐出性	0	1	2	1	1	1	1
密着性	1	1	1	0	1	1	1

10

20

## 【0154】

(実施例44)

実施例1と同様にして表5記載の組成のホワイトインクW1を作製し、富士フィルム(株)製UVインクジェットプリンターLuxelJet UV350GTWに装填し、ホワイト(100%設定)とのトーン画像からなるA1サイズのテスト画像を印刷し、ファインアートモード、ランプ5の条件で、(株)きもと製PETシート(製品名ビューフルTP-100)上にテスト画像を印刷し、実施例1と同様にして硬化性、バンディング、光沢、インクジェット吐出性及び密着性の評価を実施例1と同様の基準で評価した。その結果、硬化性、バンディング、光沢22、インクジェット吐出性1、及び、密着性であった。

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AD21 BC55 BC56 BE01 BE02 BE26 EA06 EA08 EA33 EA41  
EA42 GA24