

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5405174号
(P5405174)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/00	(2014.01)	C09D 11/00	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	I O I Y

請求項の数 7 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2009-83048 (P2009-83048)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成21年3月30日(2009.3.30)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(65) 公開番号	特開2010-235697 (P2010-235697A)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(43) 公開日	平成22年10月21日(2010.10.21)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
審査請求日	平成23年8月5日(2011.8.5)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	横井 和公 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラジカル重合性化合物と、光重合開始剤と、重量平均分子量が3,000以上80,000以下である連鎖移動剤とを含み、前記ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合が85質量%以上であるインク組成物。

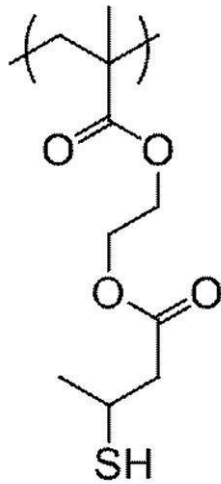
【請求項2】

前記連鎖移動剤が多官能チオールである請求項1に記載のインク組成物。

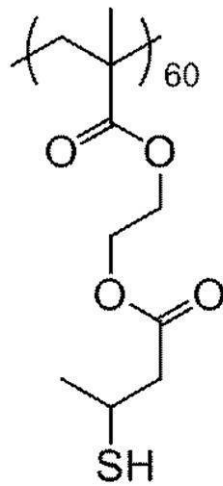
【請求項3】

前記連鎖移動剤が下記CTA-1~CTA-6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又は請求項2に記載のインク組成物。

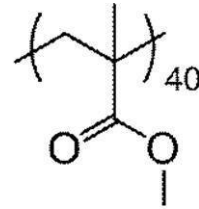
【化1】



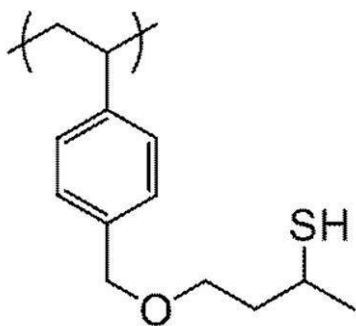
CTA-1 Mw=16000



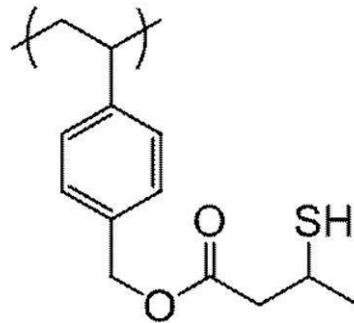
CTA-2 Mw=24000



10

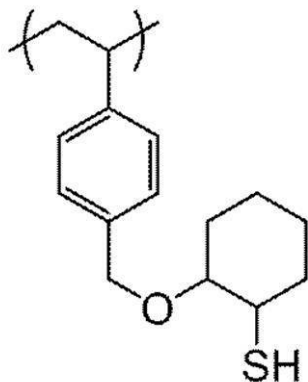


CTA-3 Mw=28000

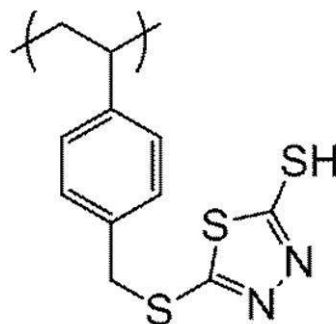


CTA-4 Mw=40000

20



CTA-5 Mw=56000



CTA-6 Mw=30000

30

40

【請求項4】

前記単官能モノマーが、アミン基含有モノマー、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、及びフェノキシエチルアクリ

50

レートから選択される 1 種以上を含む請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 5】

フッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を側鎖に有するポリマーを含む請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 6】

インクジェット記録用である請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【請求項 7】

真空成型加工品の印刷に用いられる請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【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、昇華型及び溶融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。例えば、インクジェット方式は、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。

【0003】

インクジェット方式によれば、普通紙のみならずプラスチックシート、金属板など非水性の被記録媒体にも印字可能であるが、印字の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。

インクジェット方式の一つとして、放射線の照射により、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。

【0004】

紫外線などの放射線の照射により硬化可能なインクジェット記録用インクの高感度化を達成することにより、放射線に対し高い硬化性が付与され、インクジェット記録の生産性向上、消費電力低減、放射線発生器への負荷軽減による高寿命化、不十分硬化に基づく低分子物質の揮発発生防止など、多くの利益が生じる。また、高感度化は、とくにインクジェット記録用インクにより形成された画像の強度を向上させる。

インクにより形成された画像における好ましい特性として、基材との密着性と画像の柔軟性が挙げられる。特に画像の柔軟性は、平坦ではない基材や樹脂フィルムなどのフレキシブルな基材表面に画像形成する場合、さらには、樹脂製ボトルなど、表面に印刷が施された状態で成形体を形成する印刷物成形体を製造する場合などに重要なファクターとなるが、硬化性と両立することが困難であった。即ち、柔軟性向上のため単官能モノマーの比率を上げると硬化性が低下する、或いは、未硬化の低分子量成分の滲み出しによる画像表面のべとつきを引き起こすなどの要因となる懸念がある。

【0005】

密着性や柔軟性、硬化性を改善するため、低粘度のウレタンアクリレートをインクジェット用インク組成物に使用する技術が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

高感度で硬化し、保存性に優れた光重合開始剤組成物を得ることを目的として、特定構造の多官能チオール化合物を光重合開始剤組成物の一成分として感光性組成物に用いる技

10

20

30

40

50

術が公開されている（例えば、特許文献 2 及び 3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2002 - 167537 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 149755 号公報

【特許文献 3】欧州特許出願公開第 1983017 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 1 に記載のインク組成物では、より柔軟なインク膜を作成するために、単官能モノマーの含率が増えた場合に十分に硬化性を維持することが困難であった。また、特許文献 2 に記載の技術では、重合開始剤の分解残存物や溶剤などのわずかな非硬化性成分の泣き出しに起因するブロッキングを完全に抑制することは困難であるのが現状である。

このように、従来のインクでは加工できるほどの柔軟性と感度を両立できず、積み重ねた時に裏面転写したり、保存中に硬化膜中の未硬化性分が揮発するといった問題があった。

【0008】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、柔軟性に優れ、揮発成分の残存を低減しうるインクジェット記録用途に好適なインク組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > ラジカル重合性化合物と、光重合開始剤と、重量平均分子量が 3,000 以上 80,000 以下である連鎖移動剤とを含み、前記ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合が 85 質量%以上であるインク組成物である。

【0010】

< 2 > 前記連鎖移動剤が多官能チオールである前記< 1 >に記載のインク組成物である。

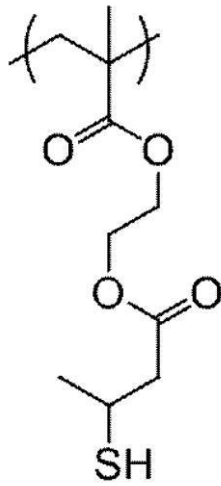
< 3 > 前記連鎖移動剤が下記 C T A - 1 ~ C T A - 6 からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含む< 1 >又は< 2 >に記載のインク組成物。

10

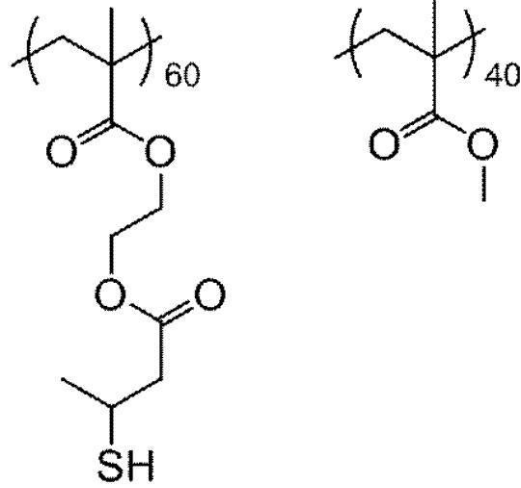
20

30

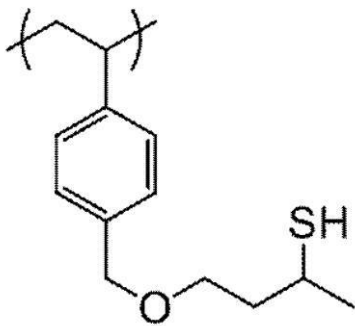
【化1】



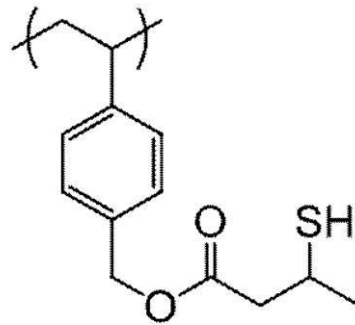
CTA-1 Mw=16000



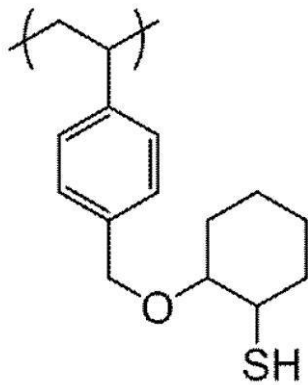
CTA-2 Mw=24000



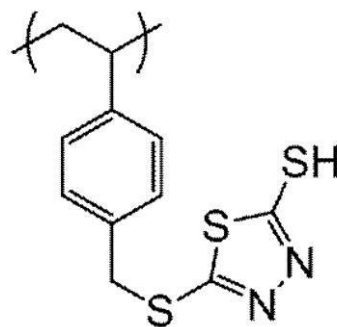
CTA-3 Mw=28000



CTA-4 Mw=40000



CTA-5 Mw=56000



CTA-6 Mw=30000

【0011】

< 4 > 前記単官能モノマーが、アミン基含有モノマー、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、及びフェノキシエチ

10

20

30

40

50

ルアクリレートから選択される1種以上を含む前記<1>~前記<3>のいずれか1つに記載のインク組成物である。

【0012】

<5> フッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を側鎖に有するポリマーを含む前記<1>~前記<4>のいずれか1つに記載のインク組成物である。

【0013】

<6> インクジェット記録用である前記<1>~前記<5>のいずれか1つに記載のインク組成物である。

【0014】

<7> 真空成型加工品の印刷に用いられる前記前記<1>~前記<6>のいずれか1つに記載のインク組成物である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、柔軟性に優れ、揮発成分の残存を低減しうるインクジェット記録用途に好適なインク組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のインク組成物は、ラジカル重合性化合物と、光重合開始剤と、重量平均分子量が3,000以上80,000以下である連鎖移動剤とを含み、前記ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合が85質量%以上である。

インク組成物を用いて印刷した加工品や印刷物に、インク組成物成分由来の揮発性成分が残存していると、当該加工品や印刷物に影響(溶解、にじみ等)を与えるばかりか、印刷した加工品や印刷物を内包する真空成型加工品にも影響を与えかねない。例えば、印刷物から発生する揮発成分が蒸発し、密閉容器の内部に付着することがある。より具体的には、自動車のインパネを製造するとき、メーターの数字を印刷した印刷成型加工物に揮発成分が残存していると、インパネ保護ガラスが曇って、メーターが見難くなる。また、飲料水を充填するPETボトルのディスプレイ用に、飲料水の名前・成分等を印刷した後、真空成型を行うダミー缶では、自動販売機に収納するとき、ダミー缶から蒸発する揮発成分により、自動販売機のディスプレイ部分が曇ることがある。

【0017】

したがって、インク組成物は、残存し易い揮発成分を含まないことが好ましい。

ここで、本発明のインク組成物に含まれる単官能モノマーは、粘度が低く、溶剤として用いることができる。

【0018】

単官能モノマーも揮発成分であり、印刷後に単官能モノマーが残存すれば、加工品に影響を与えかねない。しかしながら、本発明のインク組成物は、重量平均分子量が3,000以上80,000以下である連鎖移動剤を含むことで重合性化合物の重合反応が促進され、残存モノマーを低減することができる。さらに、単官能モノマーを重合して得られたポリマーにより、硬化したインク組成物は延伸性を表す。

【0019】

このように、本発明のインク組成物において、ラジカル重合性化合物と、光重合開始剤と、重量平均分子量が3,000以上80,000以下である連鎖移動剤とを含み、前記ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合を85質量%以上とすることで、インク組成物の延伸性や柔軟性も向上することができる。

【0020】

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は、フッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を側鎖に有するポリマー(さらに重合性基を有していてもよい)を含む。前記ポリマーは、インク組成物硬化膜の表面に偏在するため、硬化膜に揮発性成分が残存した場合でも、前記ポリマーにより、揮発

10

20

30

40

50

性成分の滲出や飛散を抑制することができる。前記ポリマーが重合性基を有する場合には、該重合性基の重合により、前記ポリマーがより強固にインク組成物の硬化膜表面を覆うため、残存した揮発性成分を硬化膜から漏れ出さないようにすることができる。

【0021】

したがって、本発明によれば、柔軟性に優れ、揮発成分の残存を低減しうるインクジェット記録用途に好適なインク組成物を得ることができる。その結果、該インク組成物を用いて印刷するときに、揮発成分を飛ばす工程を省き、加工適性に優れた印刷物を得ることができる。

以下、本発明のインク組成物について、詳細に説明する。

【0022】

〔ラジカル重合性化合物〕

本発明のインク組成物は、ラジカル重合性化合物を含む。

前記ラジカル重合性化合物の種類は特に制限されないが、ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合が85質量%以上であることが必要である。上述したように、インク組成物の延伸性と柔軟性を向上するためである。

ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合は、85質量%～100質量%であることが好ましく、90質量%～100質量%であることがより好ましい。

【0023】

前記ラジカル重合性化合物としては、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であり、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。

なお、ラジカル重合性化合物全質量中に85質量%以上含まれる単官能モノマーは、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を1つ有する化合物である。

【0024】

ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

ラジカル重合性化合物は、後述する表面偏析ポリマーとは異なる構造を有するものであることが好ましい。以下、「表面偏析ポリマーとは異なる構造を有するラジカル重合性化合物」を、単に「ラジカル重合性化合物」と称する。

【0025】

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

【0026】

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

【0027】

また、ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号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材料が知られており、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。

【0028】

更に、ラジカル重合性化合物として、ビニルエーテル化合物を用いることも好ましい。

10

20

30

40

50

好適に用いられるビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-O-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度の観点から、ジビニルエーテル化合物、トリビニルエーテル化合物が好ましく、特に、ジビニルエーテル化合物が好ましい。ビニルエーテル化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0029】

ラジカル重合性化合物全質量中に85質量%以上含まれる単官能モノマーとしては、使用できるモノマーとしては、「光硬化技術データブック 材料編」(市村國宏・加藤清視監修、テクノネット社編)記載のモノマーを好適に用いることができる。

なかでも、ポリカーボネート(PC)等の被記録媒体(基材)に印刷する場合におけるインク組成物と基材との密着性を高める観点から、単官能モノマーは、アミン基含有モノマー、N-ビニルカプロラクタム(NVC)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(THFA)、イソボルニルアクリレート(IBOA)、及びフェノキシエチルアクリレート(PEA)から選択される1種以上を含むことが好ましい。

【0030】

前記アミン基含有モノマーとしては、3級アミンを含むモノマーが分散安定性などの観点からより好ましく、具体的には1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレートなどが好ましい。

【0031】

単官能モノマーは、さらに、アミン基含有モノマー、NVC、THFA、IBOA、及びフェノキシエチルアクリレートPEAから選択される1種以上であることがより好ましい。

【0032】

本発明のインク組成物の全固形分中、ラジカル重合性化合物の含有量は、50質量%~90質量%であることが好ましく、より好ましくは55質量%~90質量%であり、更に好ましくは、60質量%~85質量%である。上記範囲とすることで硬化性と色再現性が良好な塗膜が得られる。

更に塗膜の柔軟性を向上させるために、全ラジカル重合性化合物中の単官能モノマーの含有量は、60質量%~100質量%が好ましく、70質量%~100質量%がより好ましく、80質量%~100質量%が更に好ましい。

【0033】

〔連鎖移動剤〕

本発明のインク組成物は、連鎖移動剤を含有する。

前記連鎖移動剤としては、重合反応において連鎖移動反応により、反応の活性点を移動させる物質であれば特に制限なく使用することができる。連鎖移動剤の移動反応の起こり易さは、連鎖移動定数 C_s で表されるが、本発明で用いられる連鎖移動剤の連鎖移動定数

10

20

30

40

50

$C_s \times 10^4$ (60) は、0.01以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、1以上であることが特に好ましい。

【0034】

本発明に用いる連鎖移動剤の具体例としては、例えば、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化合物；イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；2-メチル-1-ブテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等のオレフィン類；エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、エチルジスルフィド、sec-ブチルジスルフィド、2-ヒドロキシエチルジスルフィド、チオサルチル酸、チオフェノール、チオクレゾール、ベンジルメルカプタン、フェネチルメルカプタン、チオカーボネート等の含イオウ化合物；等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0035】

上記の中でも、インク組成物の保存安定性と感度向上の観点から、連鎖移動剤は、チオール化合物であることが好ましい。さらには、重合性化合物の重合反応において、重合し切れずに残存するモノマー（残存モノマー）を低減する観点と、臭気低減のから、連鎖移動剤は、2級、又は3級チオールの多官能チオール化合物であることがより好ましい。が好ましい。

【0036】

ブロッキング抑制の観点から、連鎖移動剤の分子量は3,000以上80,000以下であることを要する。

20

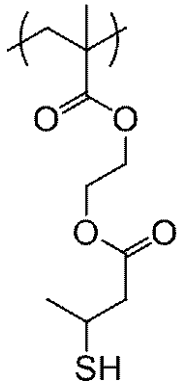
【0037】

市販品としては、カレンズMTシリーズ（昭和電工社製）が好適に用いられる。

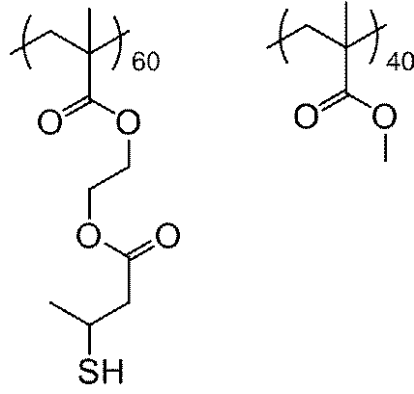
また、連鎖移動剤として、より好ましい化合物としては、以下のCTA-1~CTA-8が挙げられる。

【0038】

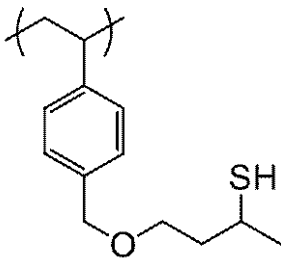
【化1】



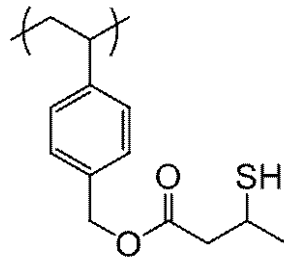
CTA-1 Mw=16000



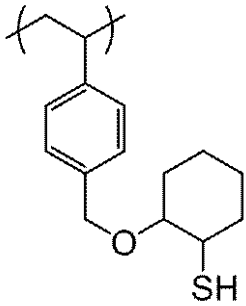
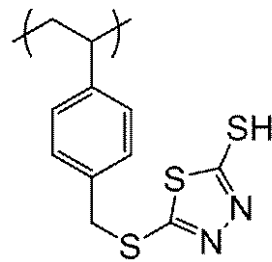
CTA-2 Mw=24000



CTA-3 Mw=28000



CTA-4 Mw=40000

CTA-5 Mw=56000
【0039】

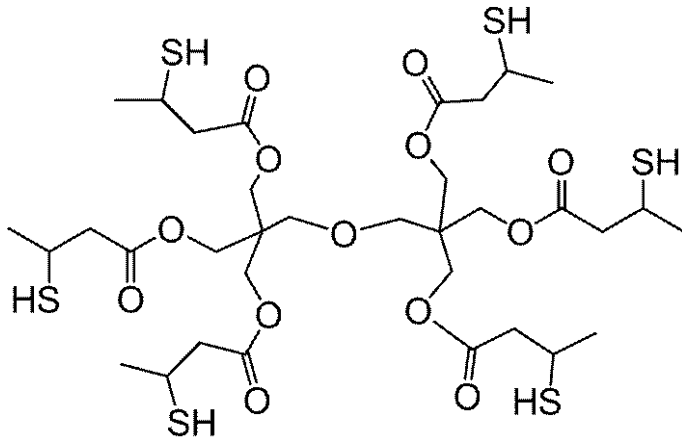
CTA-6 Mw=30000

10

20

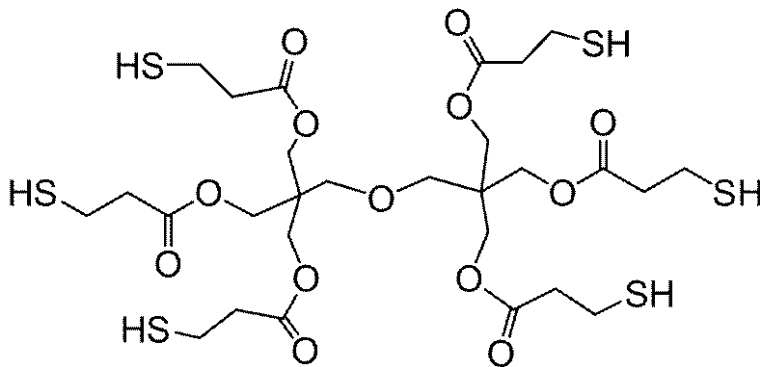
30

【化2】



CTA-7 Mw=867

10



CTA-8 Mw=28000

20

30

【0040】

上記CTA-1～CTA-8の中でも、保存安定性と臭気低減の観点から、CTA-1、CTA-3、及びCTA-5が好ましい。

【0041】

連鎖移動剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

本発明のインク組成物への連鎖移動剤の添加量は、インク組成物の全固形分質量に対して、0.1質量%～15質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～10質量%であることが最も好ましい。この範囲で連鎖移動剤を使用することで、残存モノマーを低減し、インク組成物が硬化した後の揮発成分の発生を抑制することができる。

40

【0043】

〔光重合開始剤〕

本発明のインク組成物は、光重合開始剤を含有する。

本発明においては、以下に詳述する -アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキド類からなる群より選択される重合開始剤を含有することが好ましく、更に、この重合開

50

始剤とその他の公知の重合開始剤とを併用することもできる。

【0044】

[-アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択される重合開始剤]

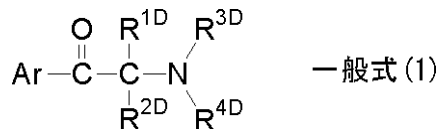
以下、 -アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択される重合開始剤（以下、特定重合開始剤と称する。）について詳細に説明する。

本発明に好適に使用される重合開始剤は、 -アミノケトン類及びアシルフォスフィンオキシド類からなる群より選択される光重合開始剤である。

特定重合開始剤である -アミノケトン類は、以下の一般式（1）で表される化合物である。

【0045】

【化3】



【0046】

上記一般式（1）中、Arは、-SR¹³、或いは-N(R^{7E})(R^{8E})で置換されているフェニル基であり、ここで、R¹³は水素原子又は、アルキル基を表す。

R^{1D}とR^{2D}はそれぞれ独立して炭素数1～8のアルキル基である。R^{1D}とR^{2D}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。

R^{3D}とR^{4D}はそれぞれ独立して水素原子、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。ここで、R^{3D}とR^{4D}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、-O-或いは-N(R¹²)-を含むものであってもよく、ここでR¹²は、炭素数1～4のアルキル基を表す。

R^{7E}とR^{8E}はそれぞれ独立して水素原子、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。ここで、R^{7E}とR^{8E}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、-O-或いは-N(R¹²)-を含むものであってもよい。ここで、R¹²は前記したものと同義である。

【0047】

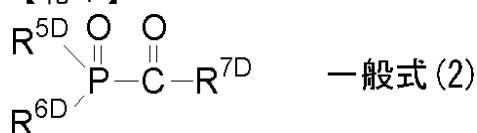
前記 -アミノケトン類に包含される化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。また、チバガイギー社製のイルガキュアシリーズ、例えば、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379等の如き市販品としても入手可能であり、これらも -アミノケトン類に包含される化合物であり、本発明に好適に使用しうる。

【0048】

また、アシルフォスフィンオキシド類に包含される化合物は、下記一般式（2）、又は一般式（3）で表される化合物である。

【0049】

【化4】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 0 】

上記一般式(2)中、 R^{5D} 及び R^{6D} は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、又は複素環基を表し、 R^{7D} は、脂肪族基、芳香族基、又は複素環基を表す。

【 0 0 5 1 】

前記 R^{5D} 、 R^{6D} 又は R^{7D} で表される脂肪族基は、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。また、鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

10

【 0 0 5 2 】

前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1~30が好ましく、1~20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。また、前記アルキル基は、置換基を有するアルキル基、無置換のアルキル基のいずれであってもよい。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

20

【 0 0 5 3 】

前記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリアルスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等)、炭素数30以下のアリアルオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、

30

【 0 0 5 4 】

炭素数30以下のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアリアル基(例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、-ナフチル基等)、置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ジアリアルアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、後述の M^+ 等が挙げられる。

40

【 0 0 5 5 】

前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。また、該アルケニル基は、置換基を有する置換アルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよく、置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルケ

50

ニル基の場合と同様である。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2 ~ 30 が好ましく、2 ~ 20 がより好ましい。また、該アルキニル基は、置換基を有する置換アルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよく、置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルキニル基の場合と同様である。置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7 ~ 35 が好ましく、7 ~ 25 がより好ましい。また、該アラルキル基は、置換基を有する置換アラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよく、置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアラルキル基の場合と同様である。置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

前記 R^{5D}、R^{6D} 又は R^{7D} で表される芳香族基としては、例えば、アリアル基、置換アリアル基が挙げられる。アリアル基の炭素原子数としては、6 ~ 30 が好ましく、6 ~ 20 がより好ましい。置換アリアル基のアリアル部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリアル基と同様である。前記アリアル基としては、例えば、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等が挙げられる。置換アリアル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

前記 R^{5D} 又は R^{6D} で表される脂肪族オキシ基としては、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 0 】

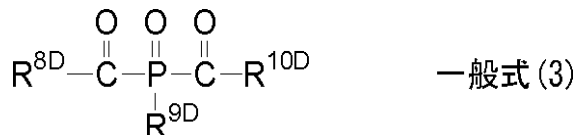
前記 R^{5D} 又は R^{6D} で表される芳香族オキシ基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、メチルフェニルオキシ基、クロロフェニルオキシ基、メトキシフェニルオキシ基、オクチルオキシフェニルオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

前記 R^{5D}、R^{6D} 又は R^{7D} で表される複素環基としては、N、O 又は S 原子を含む複素環基が好ましく、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

【 化 5 】



【 0 0 6 3 】

前記一般式 (3) 中の R^{8D} 及び R^{10D} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリアル基、又は複素環基を表し、R^{9D} は、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、又は複素環基を表す。前記 R^{8D}、R^{9D} 又は R^{10D} で表される、アルキル基、アリアル基、複素環基、アルコキシ基、及びアリアルオキシ基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記一般式 (2) における場合と同様の置換基が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

前記一般式(3)におけるアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、及びアリールオキシ基としては、前記一般式(2)における場合と同義である。

【0065】

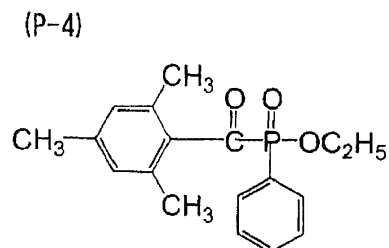
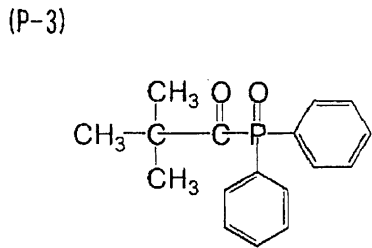
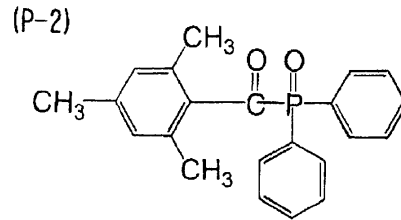
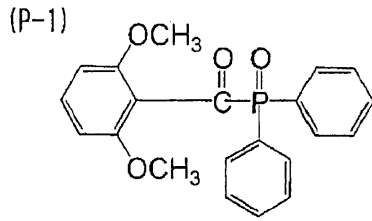
前記一般式(2)又は一般式(3)で表されるアシルフォスフィンオキシド類としては、例えば、特公昭63-40799号公報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

【0066】

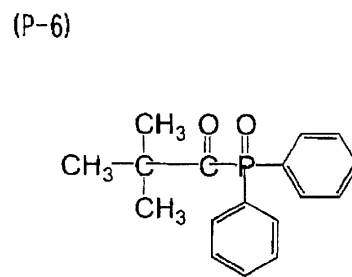
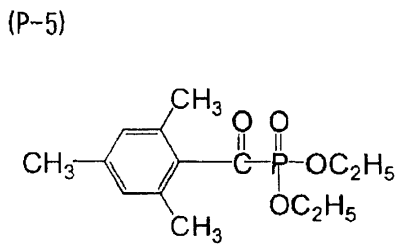
具体的なアシルフォスフィンオキシド類の例としては、以下に示す化合物〔例示化合物(P-1)~(P-26)〕が挙げられるが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0067】

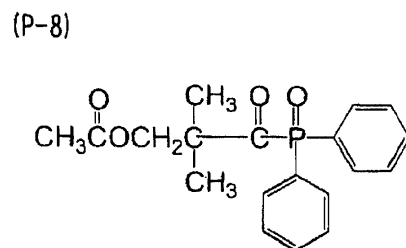
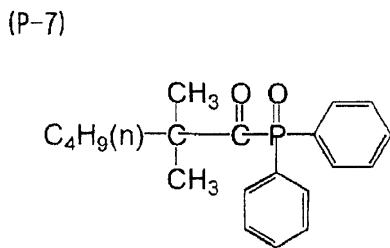
【化6】



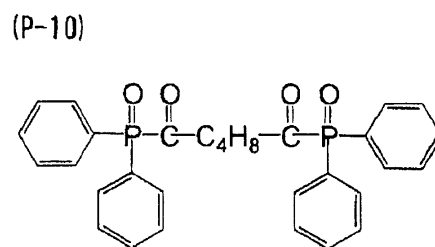
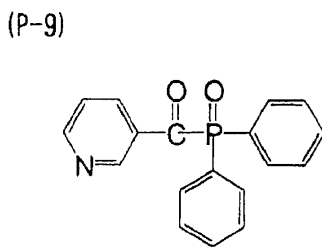
10



20



30

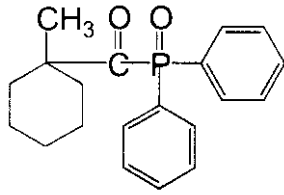


【0068】

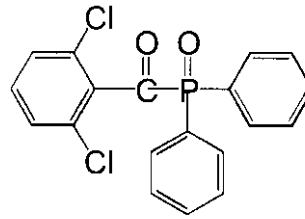
40

【化7】

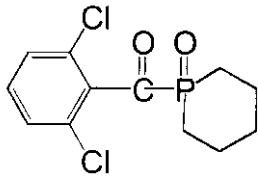
(P-11)



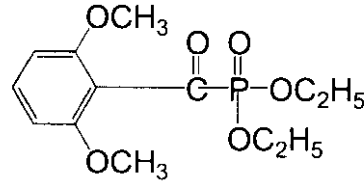
(P-12)



(P-13)

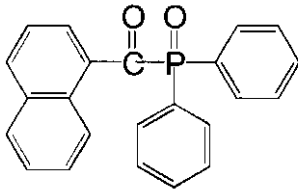


(P-14)

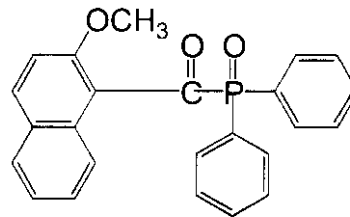


10

(P-15)

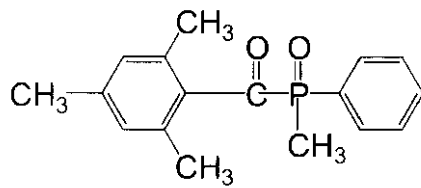


(P-16)

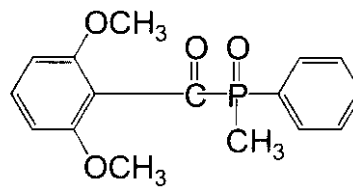


20

(P-17)

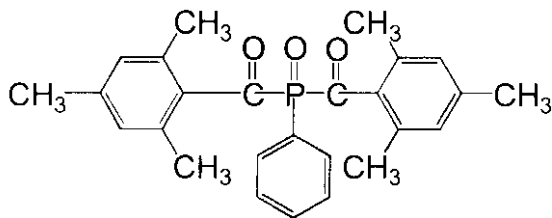


(P-18)

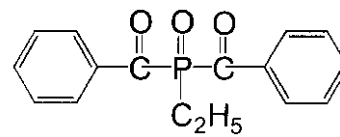


30

(P-19)



(P-20)

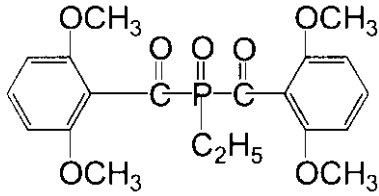


40

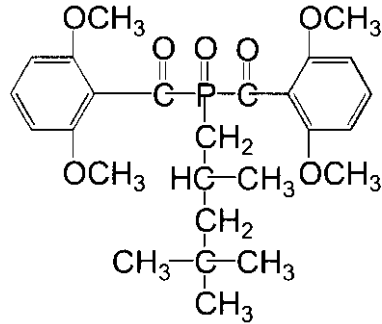
【0069】

【化 8】

(P-21)

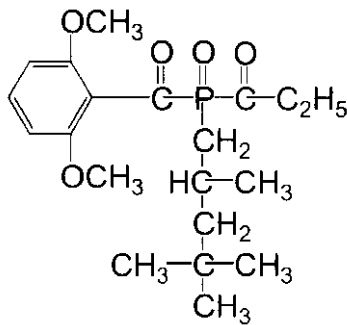


(P-22)

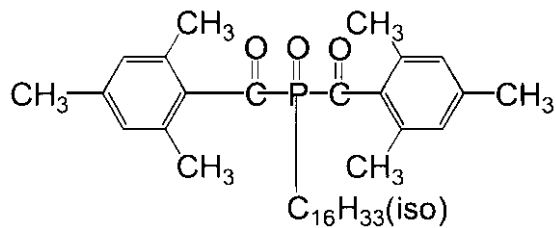


10

(P-23)

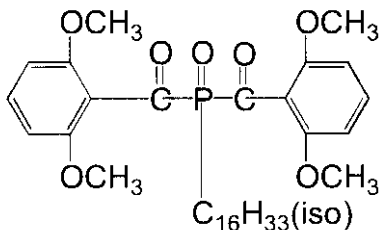


(P-24)

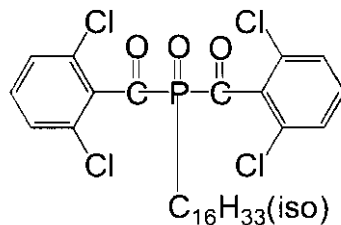


20

(P-25)



(P-26)



30

【 0 0 7 0 】

なお、前記例示化合物中、例えば、(P-2) [2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド] は、Darocur TPO (チバ スペシャルティ ケミカルズ社製) の商品名で入手可能であり、(P-19) [ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド] は、Irgacure 819 (チバ スペシャルティ ケミカルズ社製) の商品名で入手可能である。

【 0 0 7 1 】

本発明のインク組成物における前記特定重合開始剤の含有量は、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、0.2質量% ~ 20質量% の範囲であることがより好ましい。

40

【 0 0 7 2 】

[他の重合開始剤]

本発明のインク組成物は、光重合開始剤として、上記の特定重合開始剤以外に、他の光重合開始剤を併用して用いてもよい。

他の光重合開始剤としては、公知の化合物が使用できるが、本発明で使用し得る好ましいものとしては、(A) 芳香族ケトン類、(B) アシルホスフィンオキシド化合物、(C) 芳香族オニウム塩化合物、(D) 有機過酸化物、(E) チオ化合物、(F) ヘキサアールピ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

50

、(I)アジニウム化合物、(J)メタロセン化合物、(K)活性エステル化合物、(L)炭素ハロゲン結合を有する化合物、並びに(M)アルキルアミン化合物等が挙げられる。

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

【0073】

本発明に用いる他の光重合開始剤として、具体的には、例えば、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、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シド、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)-ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、1,2-オクタンジオン、1-(4-(フェニルチオ)-2,2-(0-ベンゾイルオキシム))等が挙げられる。更に、これら以外の分子開裂型開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、及び2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等を併用してもよい。更に、水素引き抜き型光開始剤である、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等も併用できる。

【0074】

本発明のインク組成物における光重合開始剤の含有量は、前述のラジカル重合性化合物の総含有量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部~35質量部が好ましく、より好ましくは0.1質量部~30質量部、更に好ましくは0.5質量部~30質量部である。

なお、ここに記載の光重合開始剤の含有量とは、特定重合開始剤及び併用しうる他の重合開始剤を含む光重合開始剤の総含有量を意味する。

【0075】

[フッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を側鎖に有するポリマー]

本発明のインク組成物は、必須成分である前記ラジカル重合性化合物と、光重合開始剤と、重量平均分子量が3,000以上80,000以下である連鎖移動剤との他に、フッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を側鎖に有するポリマー(以下、「表面偏析ポリマー」とも称する。)を含むことが好ましい。

表面偏析ポリマーは、インク組成物の硬化膜表面(インク画像のインク表面)に偏在することで、インク組成物中の残存モノマーや揮発性成分の滲出、ブロッキングを抑制する。

【0076】

前記表面偏析ポリマーは、1)フッ素置換炭化水素基、2)シロキサン骨格、及び3)長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を側鎖に含むポリマーである。

以下、1)~3)の部分構造について説明する。

【0077】

[1)フッ素置換炭化水素基]

本発明における表面偏析ポリマー中のフッ素置換炭化水素基とは、少なくとも1つのフッ素原子により置換された炭化水素基であればよく、例えば、アルキル基やアルキレン基における少なくとも一つの水素原子をフッ素原子に置換したフルオロアルキル基、フルオロアルキレン基が挙げられ、アルキル基、アルキレン基のすべての水素をフッ素に置換したパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基がより好ましく、パーフルオロアルキル基が更に好ましい。

【0078】

10

20

30

40

50

アルキル基としては、炭素数 3 ~ 12 が好ましく、炭素数 4 ~ 10 がより好ましく、炭素数 6 ~ 8 が更に好ましい。

アルキレン基としては、炭素数 2 ~ 12 が好ましく、炭素数 4 ~ 10 がより好ましく、炭素数 6 ~ 8 が更に好ましい。

【0079】

本発明におけるフッ素置換炭化水素基の具体的な態様について説明する。

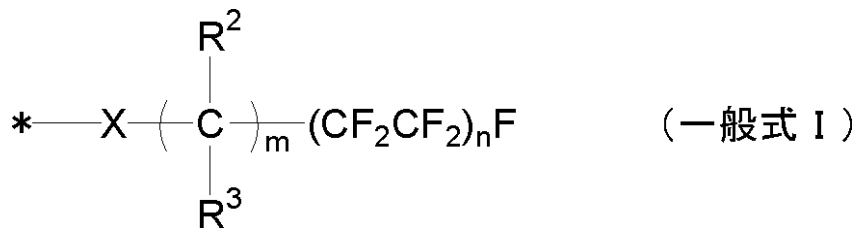
表面偏析ポリマーが有する好ましいフッ素置換炭化水素基として、下記 (A) 又は (B) に示されるものが挙げられる。

(A) テロメリゼーション法又はオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基 (以下、適宜、「フルオロ脂肪族基」と称する。)

(B) 下記 (一般式 I) で表される置換基

【0080】

【化9】



【0081】

上記 (一般式 I) 中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を、 X は共有結合又は 2 価の連結基 (有機基) を、 m は 0 以上の整数を、 n は 1 以上の整数を表す。

なお、 m が 2 以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基 (即ち、隣り合う炭素にそれぞれ結合している R^2 同士や R^3 同士) は結合して脂肪族環を形成してもよい。

この (一般式 I) で表される置換基は、* の部分でポリマー主鎖に連結される。

【0082】

(A) テロメリゼーション法又はオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基

本発明におけるフッ素置換炭化水素基は、テロメリゼーション法 (テロマー法ともいわれる) 又はオリゴメリゼーション法 (オリゴマー法ともいわれる) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれる置換基 (フルオロ脂肪族基) であることが好ましい。

このようなフルオロ脂肪族基の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修: 石川延男、発行: 株式会社シーエムシー、1987) の 117 ~ 118 ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995) の 747 ~ 752 ページに記載されている。

【0083】

テロメリゼーション法とは、ヨウ化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である。

【0084】

本発明において、上記テロマー法によって合成されるフルオロ脂肪族化合物としては、下記一般式 [TM-1] で表されるフルオロ脂肪族化合物が好ましい。

このようなフルオロ脂肪族化合物をそのままの状態、又は、所望のモノマー構造へと変換されたものを用いることで、本発明における表面偏析ポリマーにフッ素置換炭化水素基を導入することができる。

【0085】

10

20

30

40

【化 1 0】



【0086】

上記一般式 [TM-1] 中、T は下記 (T 群) から選択される 1 種の基、Z は下記 (Z 群) から選択される 1 種の基、n は 0 から 20 の整数を表す。

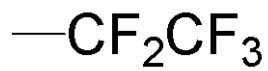
この一般式 [TM-1] で表されるフルオロ脂肪族化合物は、Z 中に二重結合などの重合性基を有する場合、本発明における表面偏析ポリマーを合成する際の共重合成分として用いることができる。

10

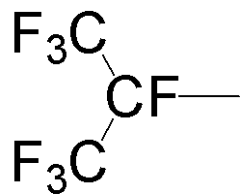
【0087】

【化 1 1】

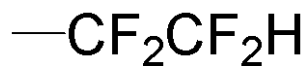
(T 群)



20

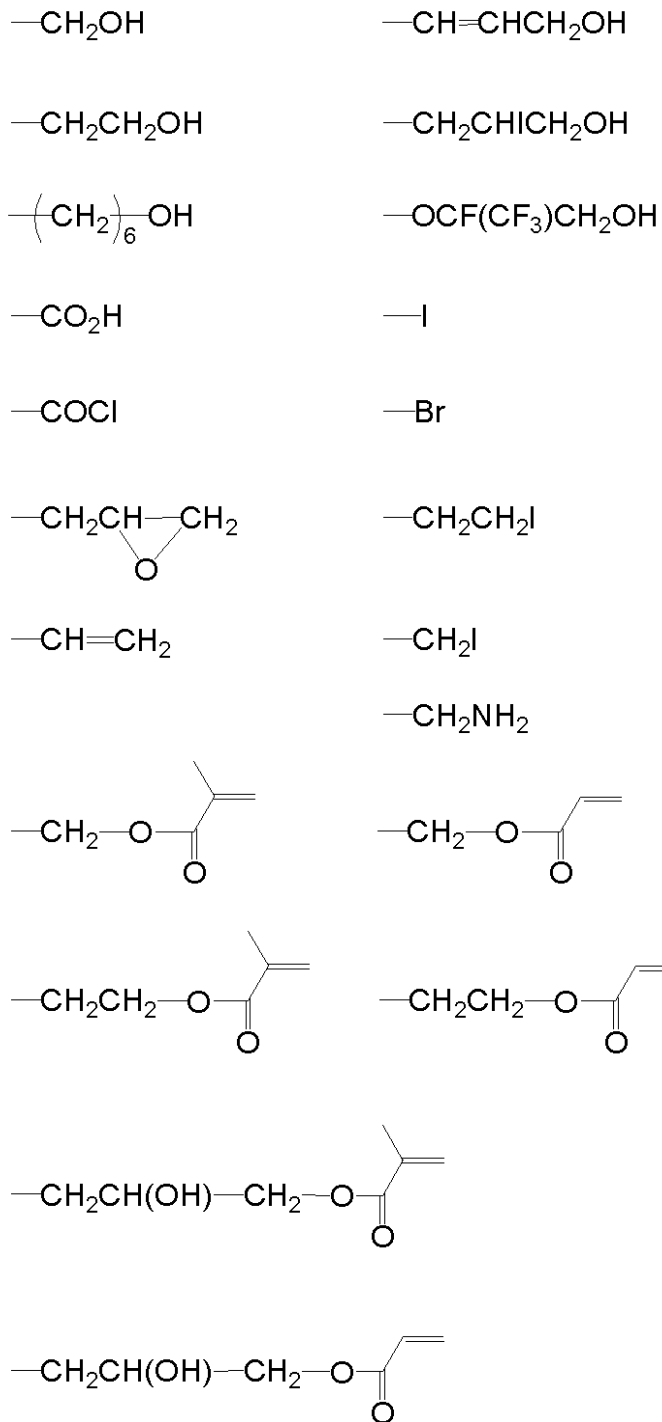


30



【0088】

【化 1 2】
(Z 群)

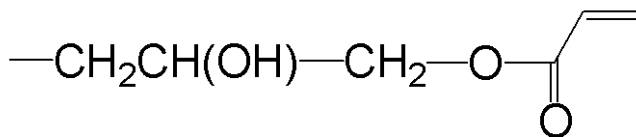
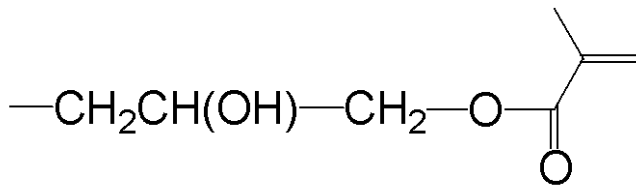
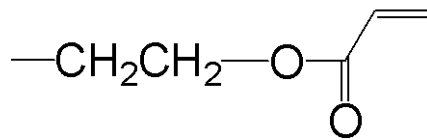
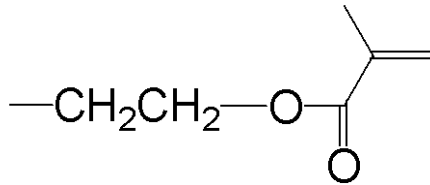
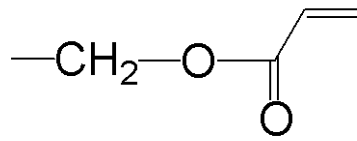
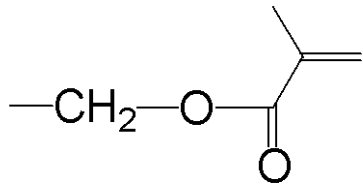


【0089】

なお、上記一般式 [T M - 1] 中、Z で表される基が、下記 (Z ' 群) から選択される 1 種の基である場合、分子末端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する構造となる。このため、ビニル重合により簡便に、一般式 [T M - 1] で表されるフルオロ脂肪族化合物から、本発明における表面偏析ポリマーが得られるため、特に好ましい。

【0090】

【化 1 3】
(Z' 群)



【 0 0 9 1 】

本発明における表面偏析ポリマーを合成する際に好適に用いられる、前記テロマー法により製造された化合物の具体例（前記一般式 [T M - 1] で表されるフルオロ脂肪族化合物を主成分とする市販品）としては、例えば、ダイキン化成製品販売株式会社で販売されている、フッ素系化学製品や、また、日本メクトロン株式会社にて製造される、CHEMINOX FA、FA-M、FAAC、FAAC-M、FAMAC、FAMAC-M等が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

前記テロマー法により製造されたフルオロ脂肪族化合物は、当業者間で公知の方法により、本発明における表面偏析ポリマーのような、側鎖にフルオロ脂肪族基を有するポリマーを容易に合成することができる。

【 0 0 9 3 】

本発明においては、オリゴメリゼーション法（オリゴマー法）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基も好ましい。

オリゴメリゼーション法とは、テトラフルオロエチレンをフッ化カリウムやフッ化セシウムなどを触媒として、ジグライム等の極性溶媒中でカチオン重合してオリゴマーを製造する方法である。具体例として、下記合成例 1 を示す。

オリゴマー法によって得られるフルオロ脂肪族化合物は、前述のテロマー法による化合物と同様、カチオン重合により得られるオリゴマー中の重合性基（不飽和結合）等を利用し、必要に応じて、適切な化学修飾を経て、該フルオロ脂肪族化合物から誘導される置換基（フッ素含有炭化水素基）を側鎖に有するポリマーを合成することができる。

【 0 0 9 4 】

10

20

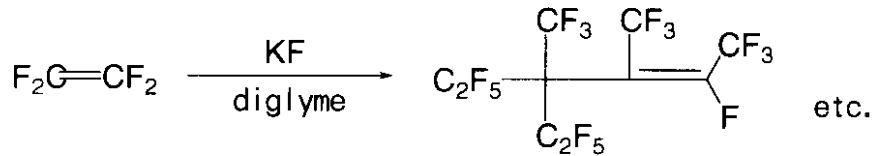
30

40

50

【化14】

合成例3



【0095】

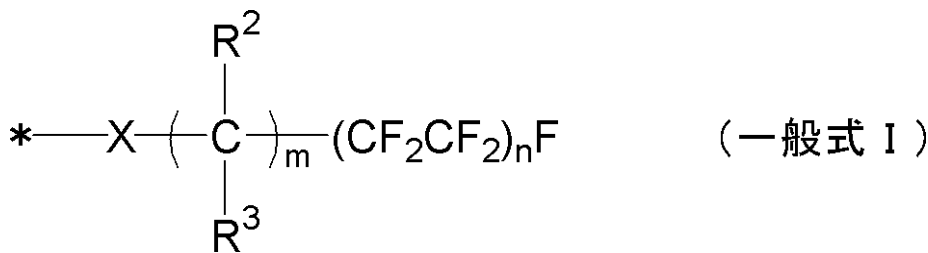
(B) (一般式I) で表される置換基

10

本発明における表面偏析ポリマーは、インク表面への偏在性の観点から、下記(一般式I)で表される置換基を有することが好ましい。

【0096】

【化15】



20

【0097】

上記(一般式I)中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又は炭素数1~4個のアルキル基を、*はポリマー鎖への連結部位を、Xは共有結合又は2価の連結基を、mは0以上の整数を、nは1以上の整数を表す。

なお、mが2以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基(即ち、隣り合う炭素にそれぞれ結合している R^2 同士や R^3 同士)は結合して脂肪族環を形成してもよい。

【0098】

なお、上記(一般式I)で表される置換基の中でも、(一般式I)における「n」が1~10であるものが好ましく、1~4であることがより好ましく、2、又は3であることが特に好ましい。

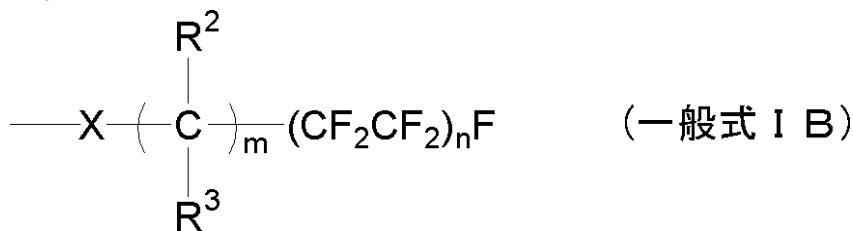
30

【0099】

すなわち、本発明における表面偏析ポリマーとしては、ポリマー主鎖に結合する側鎖部分の構造が、下記(一般式IB)で表される構造であり、特に、 $n=2, 3$ であることが、極めて良好な性能を発現するため、好ましい。

【0100】

【化16】



40

【0101】

上記(一般式IB)中、 R^2 、 R^3 、X、m、及びnは、いずれも(一般式I)における R^2 、 R^3 、X、m、及びnと同義である。

【0102】

(一般式I)及び(一般式IB)において R^2 及び R^3 で表される炭素数1~4個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、好ましくは、水素原子、又はメチル基

50

であり、より好ましくは水素原子である。

【0103】

(一般式 I) 及び (一般式 I B) において、X が共有結合である場合は、ポリマー主鎖と、R² 及び R³ が結合している炭素原子と、が直接連結していることを意味する。

また、X が 2 価の連結基である場合には、その連結基としては、-O-、-S-、-N(R⁴)-、-CO- 等が挙げられる。これらの中でも -O- がより好ましい。

ここで、R⁴ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、好ましくは、水素原子、メチル基である。

【0104】

(一般式 I) 及び (一般式 I B) において、m は 0 以上の整数を表し、2 ~ 8 の整数が好ましく、2 が特に好ましい。また、m が 2 以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基 (即ち、隣り合う炭素にそれぞれ結合している R² 同士や R³ 同士) は結合して脂肪族環を形成してもよい。

【0105】

(一般式 I) 及び (一般式 I B) において、n は 1 以上の整数を表し、1 ~ 10 の整数が好ましく、1 ~ 4 の整数がより好ましく、2、又は 3 であることが特に好ましい。

【0106】

(一般式 I) において、* はポリマー主鎖との連結部位を表すが、当該ポリマー主鎖の具体的な形態としては、以下のような例が挙げられる。

例えば、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール/ホルムアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、無水マレイン酸/ - オレフィン樹脂、 - ヘテロ置換メタクリル樹脂などを用いることができる。その中でも、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。

【0107】

本発明における 1) フッ素置換炭化水素基を有する表面偏析ポリマーは、例えば、前述の (A) フルオロ脂肪族基を有するモノマーや、(B) 前記 (一般式 I) で表される置換基を有するモノマー (即ち、フッ素置換炭化水素基を有するモノマー) を適宜選択して用い、縮重合又は付加重合、開環重合等の、当業者にとって公知の方法で容易に得ることができる。また、更に必要に応じてこれらのモノマーを混合してもよい。

【0108】

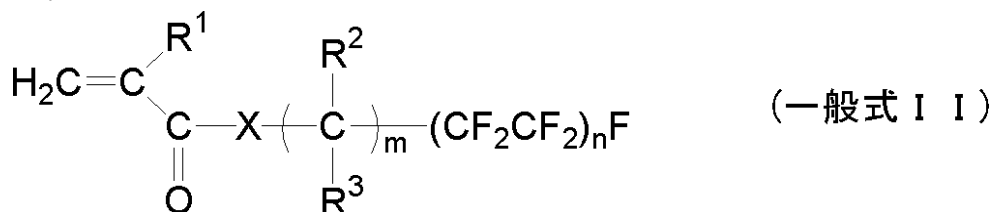
(フッ素置換炭化水素基を有するモノマー)

本発明では、上述のように、フッ素置換炭化水素基を有するモノマー (以下、フッ素置換炭化水素基含有モノマーと称する。) を用いることで、表面偏析ポリマーを得ることが好ましい。

このフッ素置換炭化水素基含有モノマーとしては、下記 (一般式 II) で表されるモノマーが好ましいものとして挙げられる。

【0109】

【化 17】



【0110】

(一般式 II) 中、R¹ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいメチル基、又は置換基を有してもよいエチル基を表す。また、R²、R³、X、m、及び n はいずれも

10

20

30

40

50

、(一般式I)における R^2 、 R^3 、X、m、及びnと同義であり、好ましい例も同様である。

【0111】

なお、(一般式II)において R^1 で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

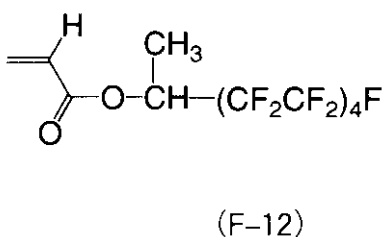
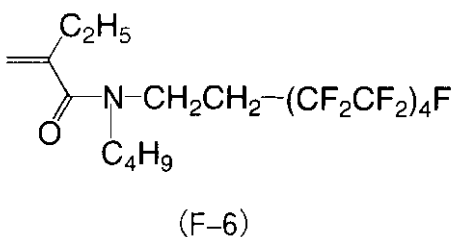
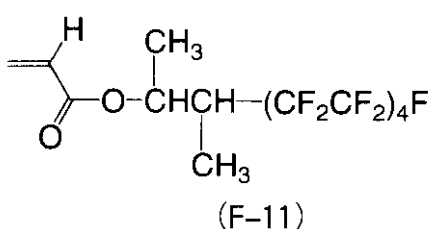
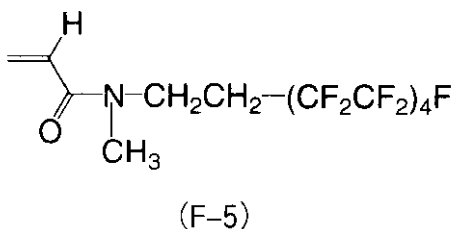
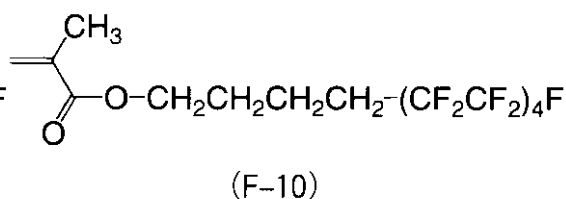
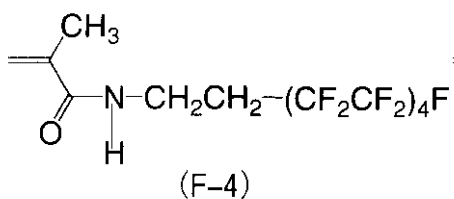
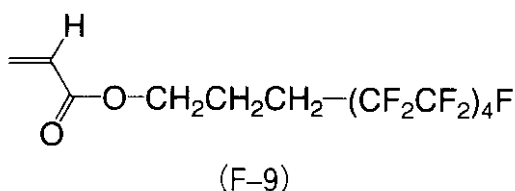
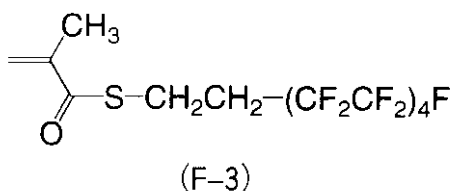
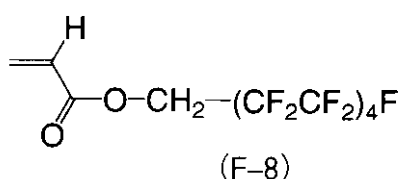
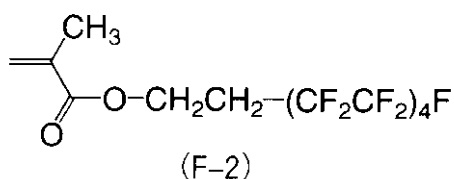
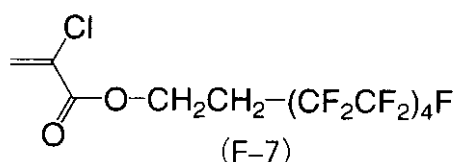
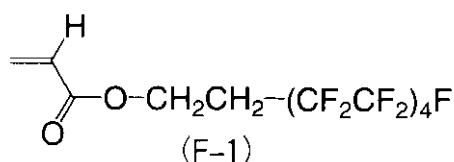
【0112】

以下、本発明に用いられる前記(一般式II)で表されるモノマーの具体例を示す。

【0113】

【化18】

($n=4$ 具体例)



【0114】

10

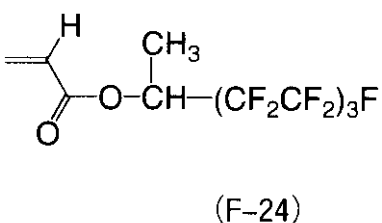
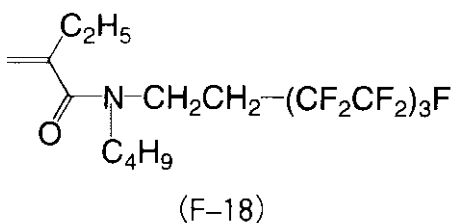
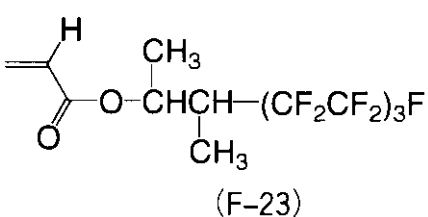
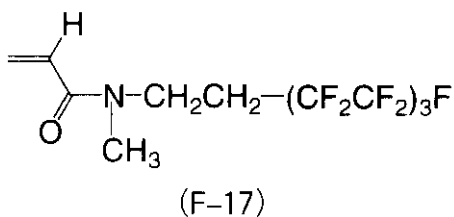
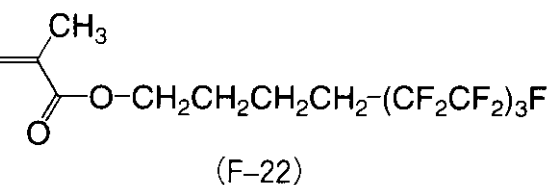
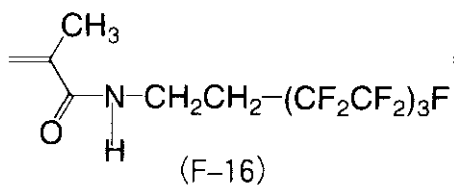
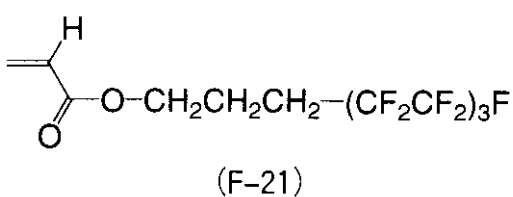
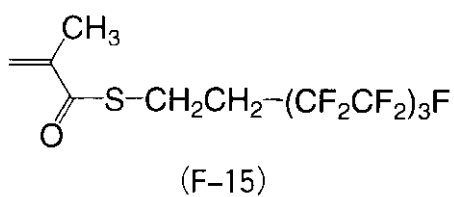
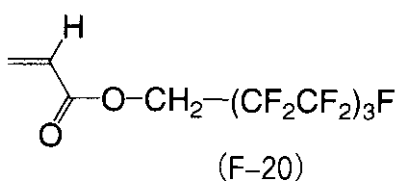
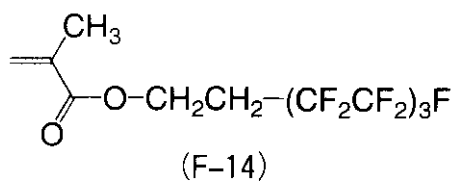
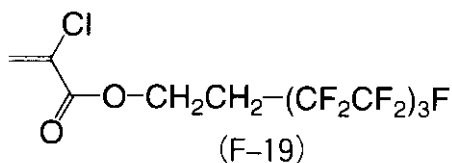
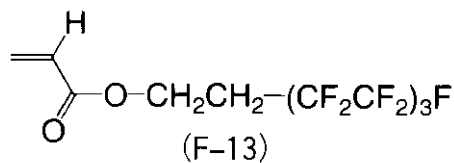
20

30

40

【化 1 9】

(n = 3 具体例)



【 0 1 1 5】

10

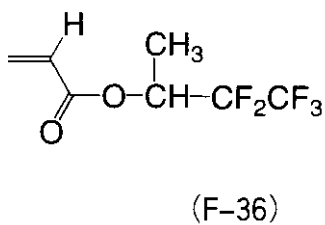
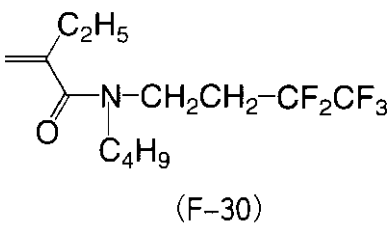
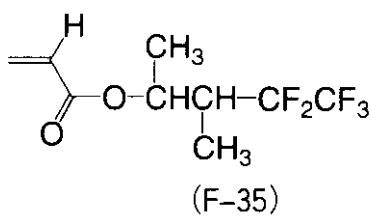
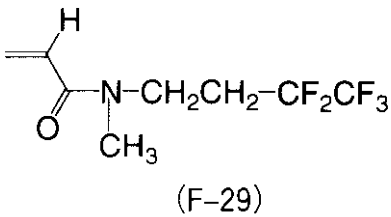
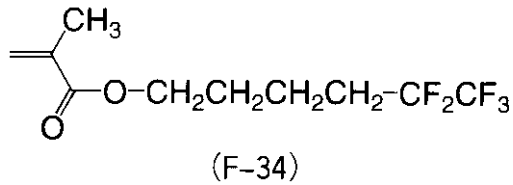
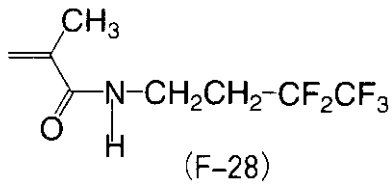
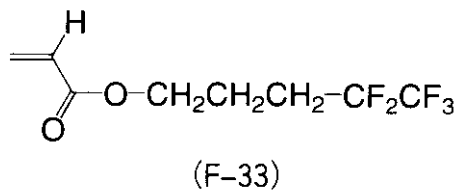
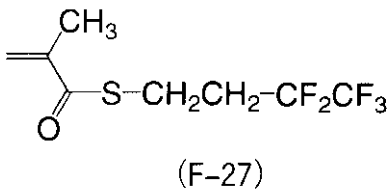
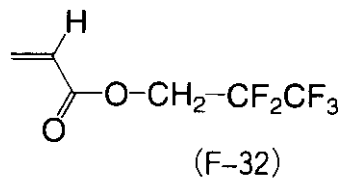
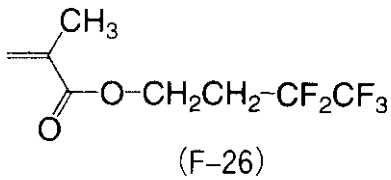
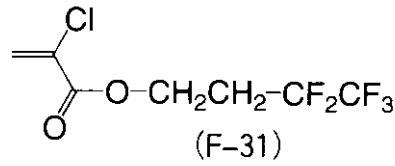
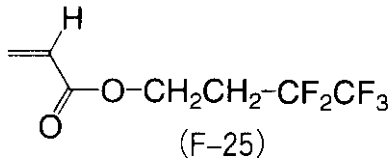
20

30

40

【化 2 0】

(n = 1 具体例)



【 0 1 1 6 】

10

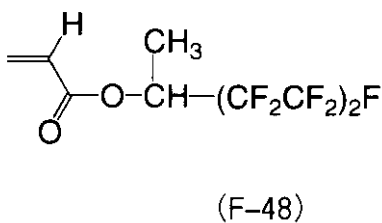
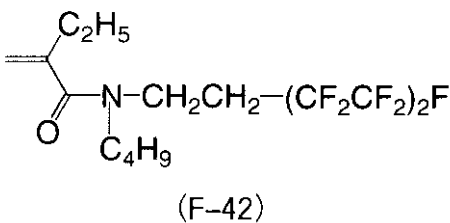
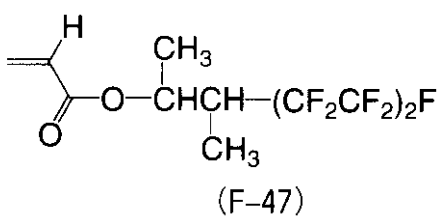
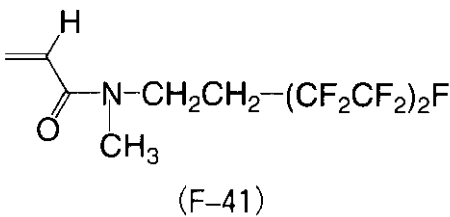
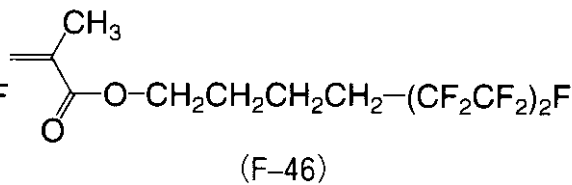
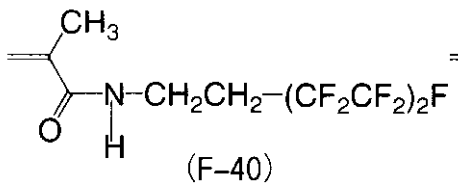
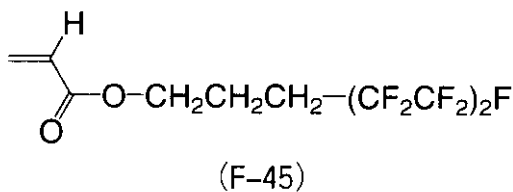
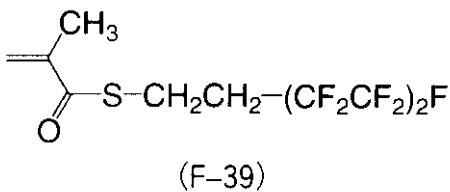
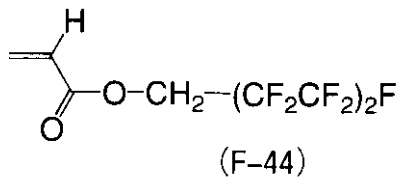
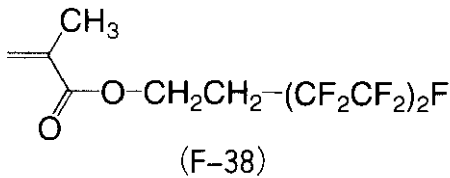
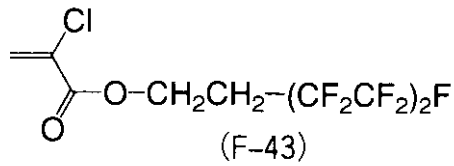
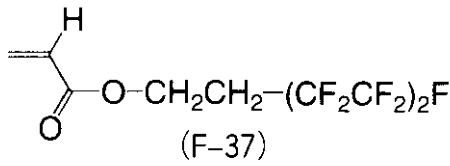
20

30

40

【化 2 1】

(n = 2 具体例)



【0117】

本発明における表面偏析ポリマーの合成に用いるモノマーとしては、上記(一般式II)で表されるモノマーの中でも、(一般式II)における「n」が1~10であることが好ましく、1~4であることがより好ましく、2、又は3であることが特に好ましい。

【0118】

〔2〕シロキサン骨格]

本発明における表面偏析ポリマーに含まれるシロキサン骨格とは、「-Si-O-Si-」を有していれば、特に制限はない。

本発明において、シロキサン骨格を有する表面偏析ポリマーとしては、インク組成物の吐出安定性を上げ、インク組成物を塗膜としたときの表面偏析性を高くする観点から、側鎖にシロキサン骨格を有する構造単位を含んで構成される化合物であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0119】

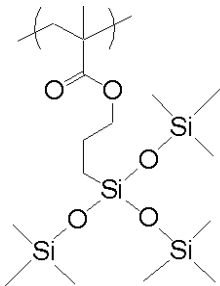
表面偏析ポリマーの分子内にシロキサン骨格を導入する際に有用なシロキサン化合物は、市販品として入手することができ、例えば、信越化学工業社製、X-22-173DX、X-22-173BXなどの片末端反応性シリコンが挙げられる。

また、反応性末端を有するシロキサンとカチオン重合性基をもつ化合物を反応させて、合成することができる。たとえば、チッソ株式会社製、サイラプレーンシリーズFM-0411、FM-0421、FM-0425のような片末端水酸基を持つ化合物とエピクロロヒドリンから合成することや、特開平11-80315号公報に記載の方法にて合成することができる。

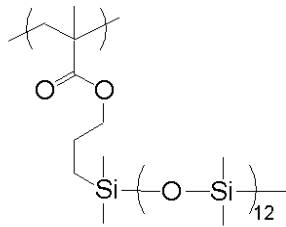
本発明に係るシロキサン骨格としては、下記に示した構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0120】

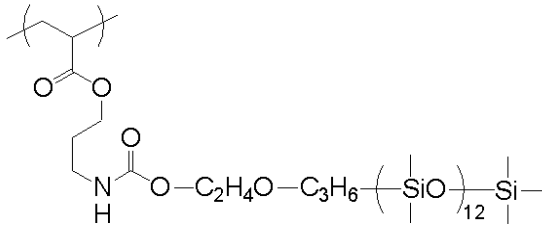
【化22】



(a2-7)



(a2-8)



(a2-9)

【0121】

[3) 長鎖アルキル基]

本発明における表面偏析ポリマーに含まれる3)長鎖アルキル基とは、炭素数が6以上のアルキル基であることが好ましく、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいが、直鎖がより好ましい。炭素数は好ましくは6~40であり、より好ましくは6~18であり、更に好ましくは6~12である。

【0122】

表面偏析ポリマーにおける側鎖に存在する炭素数6以上のアルキル基とは、下記一般式(III)における $-C_nH_{2n+1}$ で表される置換基であり、一般式(III)に示される構造単位を含むことによりポリマーに導入されることが好ましい。

【0123】

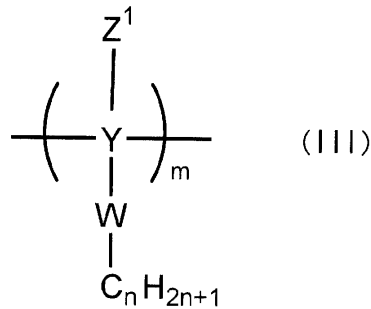
10

20

30

40

【化 2 3】



10

【 0 1 2 4 】

一般式(III)中、nは6～40の整数を表し、6～18が好ましく、6～12が偏析性の観点でより好ましい。mは一般式(III)示される構造単位の構造単位数を表す。

Yはポリマー主鎖を表し、この主鎖に $-C_n H_{2n+1}$ (炭素数6以上のアルキル基)が直接、または連結基介して結合する。

Wは単結合又は連結基を表し、単結合を表す場合、長鎖アルキル基がポリマー主鎖に直接結合することになる。Z¹は、水素原子又は1価の置換基を表す。

【 0 1 2 5 】

一般式(III)における炭素数6以上のアルキル基を構造単位中に複数有していてもよく、その場合、Z¹、の位置に連結基Wを介して炭素数6以上のアルキル基が結合する態様や、連結基Wが分岐構造或いは環構造を有し、Wを構成するいずれかの炭素原子の先端に別の炭素数6以上のアルキル基が連結している態様をとることができる。

20

上記Wとしては、炭素数1～20の直鎖もしくは分岐、鎖状もしくは環状のアルキレン、炭素数2～20の直鎖、分岐もしくは環状のアルケニレン、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリーレン(単環、複素環)、 $-OC(=O)-$ 、 $-OC(=O)Ar-$ 、 $-OC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)OAr-$ 、 $-C(=O)NR-$ 、 $-C(=O)NAr-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-SO_2NAr-$ 、 $-O-$ (アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ)、 $-OAr-$ アリーレンオキシ、ポリアリーレンオキシ)、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)OAr-$ 、 $-C(=O)Ar-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-SO_2OAr-$ 、 $-OSO_2-$ 、 $-OSO_2Ar-$ 、 $-NRSO_2-$ 、 $-NArSO_2-$ 、 $-NRC(=O)-$ 、 $-NArC(=O)-$ 、 $-NRC(=O)O-$ 、 $-NArC(=O)O-$ 、 $-OC(=O)NR-$ 、 $-OC(=O)NAr-$ 、 $-NAr-$ 、 $-NR-$ 、 $-N+RR'-$ 、 $-N+RAr-$ 、 $-N+ArAr'-$ 、 $-S-$ 、 $-SAr-$ 、 $-ArS-$ 、ヘテロ環基(ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3ないし12員環の単環、縮合環)、 $-OC(=S)-$ 、 $-OC(=S)Ar-$ 、 $-C(=S)O-$ 、 $-C(=S)OAr-$ 、 $-C(=S)OAr-$ 、 $-C(=O)S-$ 、 $-C(=O)SAr-$ 、 $-ArC(=O)-$ 、 $-ArC(=O)NR-$ 、 $-ArC(=O)NAr-$ 、 $-ArC(=O)O-$ 、 $-ArC(=O)O-$ 、 $-ArC(=O)S-$ 、 $-ArC(=S)O-$ 、 $-ArO-$ 、 $-ArNR-$ 等が挙げられる。

30

なお、上記R、R'は、水素原子、直鎖もしくは分岐のアルキル基、鎖状もしくは環状のアルキル基、直鎖もしくは分岐のアルケニル基、鎖状もしくは環状のアルケニル基、直鎖もしくは分岐のアルキニル基、鎖状もしくは環状のアルキニル基を表し、Ar、Ar'はアリール基を表す。

40

【 0 1 2 6 】

このような連結基の中でも炭素数6～20のアリーレン(単環、複素環)、 $-C(=O)NR-$ 、 $-C(=O)NAr-$ 、 $-O-$ (アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ)、 $-OAr-$ (アリーレンオキシ、ポリアリーレンオキシ)、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)OAr-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)Ar-$ 、 $-S-$ 、 $-SAr-$ 、 $-ArS-$ 、 $-ArC(=O)-$ 、 $-ArC(=O)O-$ 、 $-ArC(=O)O-$ 、 $-ArO-$ 、 $-ArNR-$ 等が好ましく、炭素数6～20のアリーレン(単環、複素環)、 $-C(=$

50

O) NR -、-C(=O)NAr -、-O- (アルキレンオキシ、ポリアルキレンオキシ)、-OAr - (アリーレンオキシ、ポリアリーレンオキシ)、-C(=O)O -、-C(=O)O - Ar -、-SAr -、-ArS -、-ArC(=O) -、-ArC(=O)O -、-ArC(=O)O -、-ArO -、-ArNR - 等がより好ましい。

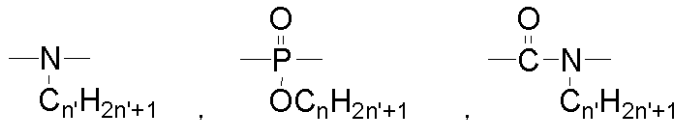
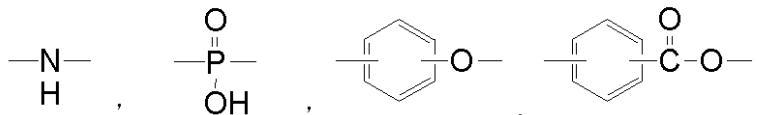
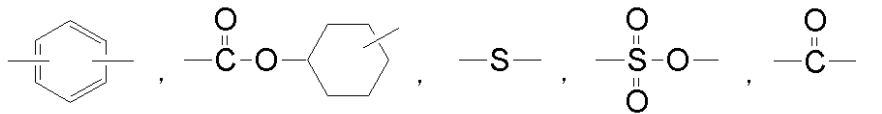
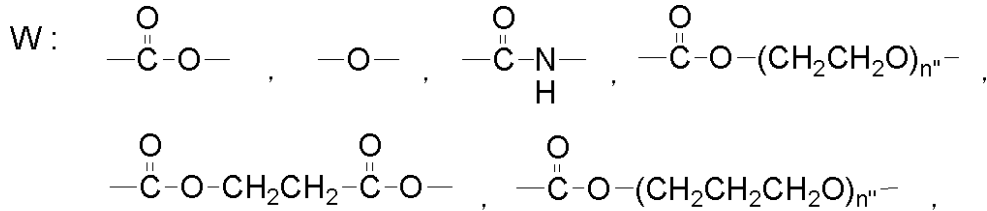
【0127】

また、本発明において、上記Wで表される連結基としては、ここで挙げた連結基を2種類以上組み合わせたものであってもよい。

以下に、このようなWで表される2価の置換基として、インク表面への偏析性の観点から特に好ましい具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0128】

【化24】



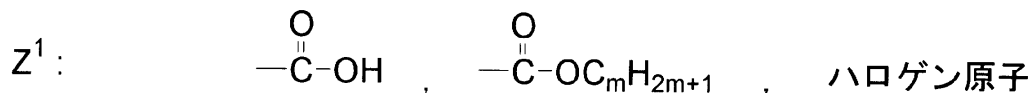
$$(n'=1\sim 40, n''=1\sim 20)$$

【0129】

また、Z¹としては、連結基Wを介して長鎖アルキル基が結合している態様に加え、以下に挙げる基なども好ましく例示される。ここで、mが6以上20以下とすることで、このような態様で長鎖アルキル基を有することもできる。

【0130】

【化25】



$$(m=1\sim 20)$$

【0131】

ここで、本発明における表面偏析ポリマーを構成する長鎖アルキル基を有する構造単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0132】

10

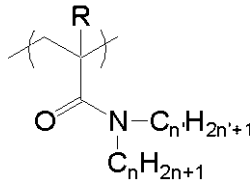
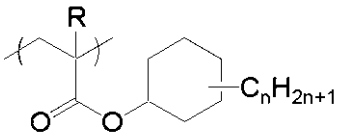
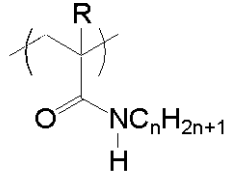
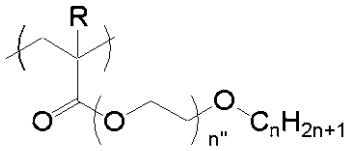
20

30

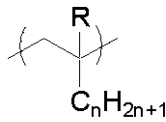
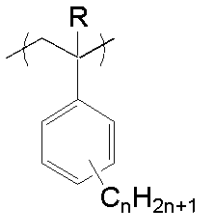
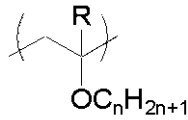
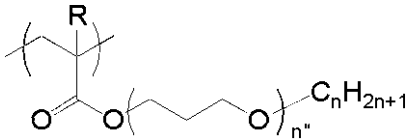
40

50

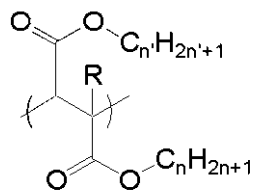
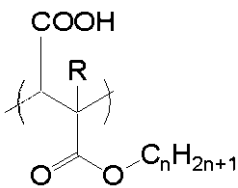
【化26】



10



20



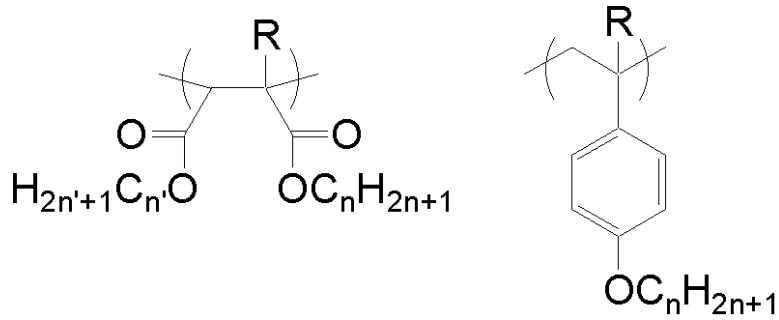
30

Rは、水素原子又はメチル基を表す。

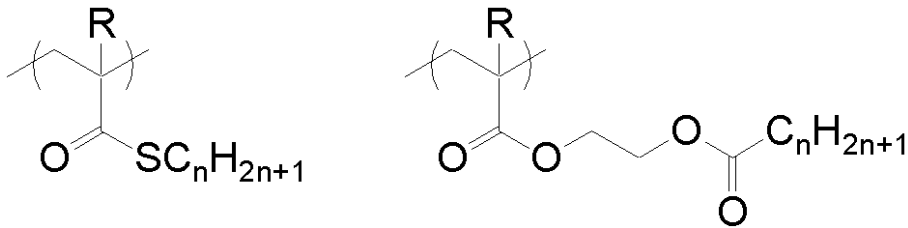
$n=6\sim 40$ 、 $n'=1\sim 40$ 、 $n''=1\sim 20$

【0133】

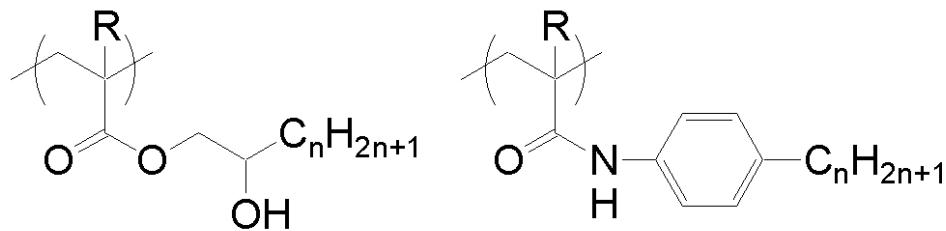
【化27】



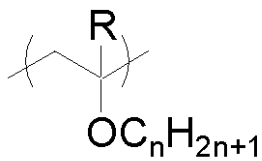
10



20



30

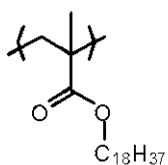


Rは、水素原子又はメチル基を表す。

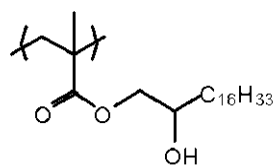
n=6~40、n'=1~40

【0134】

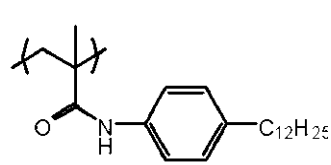
【化28】



a2-10



a2-11



a2-12

40

【0135】

本発明における、1)フッ素置換炭化水素基、2)シロキサン骨格、及び3)長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造の表面偏析ポリマー中の含有量は、それぞれ3質量%~60質量%が好ましく、より好ましくは3質量%~50質量%であり、更に好ましくは5質量%~40質量%である。

上記範囲とすることで、表面偏析ポリマーをインク組成物内にて効率的に表面偏析させ

50

ることができる。

【0136】

また、1) フッ素置換炭化水素基、2) シロキサン骨格、及び3) 長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造を2以上含有する場合の特定部位の総含有量は、表面偏析ポリマーに対して、3質量%～60質量%であり、より好ましくは3質量%～50質量%であり、更に好ましくは5質量%～40質量%である。

【0137】

本発明におけるインク組成物の全固形分における、1) フッ素置換炭化水素基、2) シロキサン骨格、及び3) 長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造の含有量は、0.1質量%～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5質量%～15質量%であり、更に好ましくは1質量%～10質量%である。上記範囲とすることで、表面硬化性及びブロッキング抑制に優れ、かつ、吐出可能な表面張力(22mN/m～28mN/m)と適度な粘度が得られる。

10

【0138】

[ラジカル重合性基]

本発明における表面偏析ポリマーはラジカル重合性基を側鎖に有していてもよい。

表面偏析ポリマーがラジカル重合性基を含有することで、インク組成物の硬化膜表面をより強固に該ポリマーで被覆することができる。従って、硬化膜中に揮発性成分が残存しても、硬化膜外への滲出、溶出を防止することができ、その結果、画像が印字された基材表面のべたつきが抑制され、ブロッキング性が改善する。

20

これは、インク組成物を基材に塗布等して膜を形成したときに、膜表面に表面偏析ポリマーが偏在し、表面偏析ポリマーの重合性基が重合することで、膜表面が、硬化した表面偏析ポリマーで覆われるためと考えられる。

【0139】

ラジカル重合性基としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性基が挙げられる。

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性基の例としては、アクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、イタコン酸エステル基、クロトン酸エステル基、イソクロトン酸エステル基、マレイン酸エステル基等の不飽和カルボン酸エステル基、及びスチレン基等のラジカル重合性基が挙げられる。中でも、メタクリル酸エステル基、アクリル酸エステル基が好ましい。

30

【0140】

ラジカル重合性基の含有量は、表面偏析ポリマー中に、5mol%～90mol%であることが好ましく、より好ましくは、5mol%～85mol%、更に好ましくは、10mol%～80mol%である。

【0141】

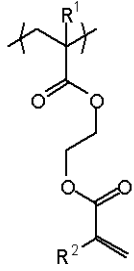
ラジカル重合性基を表面偏析ポリマーに導入する方法としては、ラジカル重合性基の二重結合を、保護基を用いて反応を封止したモノマーを用い、このモノマーを共重合させ、保護基を取り除いてラジカル重合性基(二重結合)とする方法や、ラジカル重合性基を有する低分子化合物を表面偏析ポリマーに高分子反応で導入する方法が挙げられる。

40

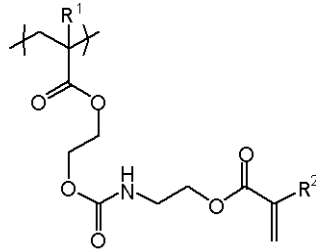
以下にラジカル重合性基の具体例を示す。なお、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0142】

【化29】



R¹=H, R²=H (a3-1)
 R¹=H, R²=CH₃ (a3-2)
 R¹=CH₃, R²=H (a3-3)
 R¹=CH₃, R²=CH₃ (a3-4)

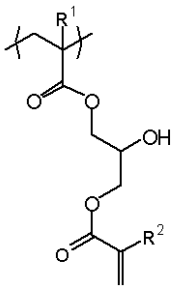


R¹=H, R²=H (a3-5)
 R¹=H, R²=CH₃ (a3-6)
 R¹=CH₃, R²=H (a3-7)
 R¹=CH₃, R²=CH₃ (a3-8)

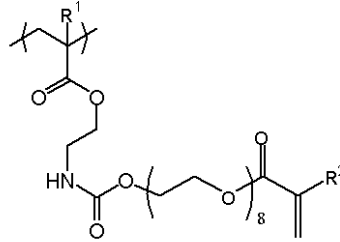
10

【0143】

【化30】



R¹=H, R²=H (a3-9)
 R¹=H, R²=CH₃ (a3-10)
 R¹=CH₃, R²=H (a3-11)
 R¹=CH₃, R²=CH₃ (a3-12)

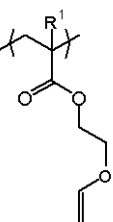


R¹=H, R²=H (a3-13)
 R¹=H, R²=CH₃ (a3-14)
 R¹=CH₃, R²=H (a3-15)
 R¹=CH₃, R²=CH₃ (a3-16)

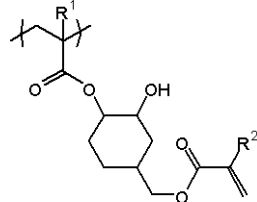
20

【0144】

【化31】



R¹=H (a3-17)
 R¹=H (a3-18)



R¹=H, R²=H (a3-19)
 R¹=H, R²=CH₃ (a3-20)
 R¹=CH₃, R²=H (a3-21)
 R¹=CH₃, R²=CH₃ (a3-22)

30

【0145】

本発明における表面偏析ポリマーは、1) フッ素置換炭化水素基、2) シロキサン骨格、及び3) 長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造や、ラジカル重合性基以外の構造を有する共重合成分(他の共重合成分)を含んでいてもよい。他の共重合成分は、表面偏析ポリマーにおいて、インク組成物に対する溶解性向上と、ポリマーTgの制御によるブロッキング性改善の観点から、用いることが好ましい。

40

他の共重合成分は、ラジカル重合性モノマーに由来するものであれば特に制限はないが、共重合性能と、生成ポリマーのインク組成物に対する溶解性の観点から、不飽和二重結合を有するモノマー、中でも、アクリレート、又はメタクリレートが好ましい。表面偏析ポリマー中の他の共重合成分の好ましい含有量は、0mol%~70mol%であり、より好ましくは0mol%~50mol%であり、最も好ましくは0mol%~30mol%である。

【0146】

50

ここで、本発明のインク組成物に含有される表面偏析ポリマーの主鎖構造としての好ましい態様は、メタクリル樹脂又はアクリル樹脂である。

また、表面偏析ポリマーの主鎖構造が、ラジカル連鎖重合により合成されることが好ましい態様の1つであり、また、主鎖構造にウレタン構造、又はウレア構造を繰り返し単位として含むポリマーであることも好ましい態様の1つである。

【0147】

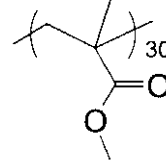
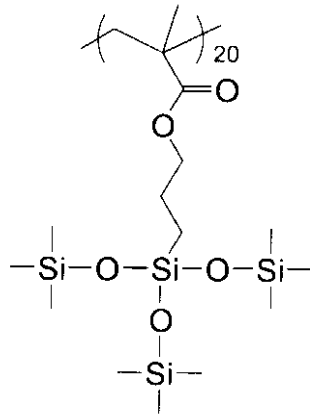
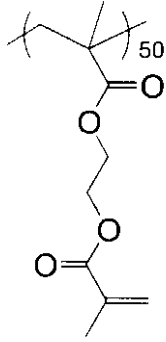
表面偏析ポリマーの重量平均分子量は、5,000～200,000が好ましく、より好ましくは5,000～100,000、更に好ましくは5,000～80,000である。上記範囲とすることで、適度な粘度が得られ、また硬化性の観点から良好である。

【0148】

以下に、本発明における表面偏析ポリマーの好ましい具体例(a-1～a-22)を挙げる。なお、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

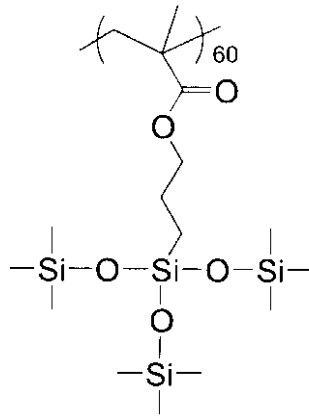
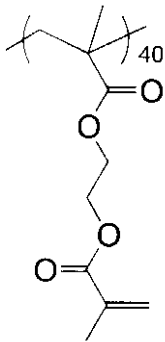
【0149】

【化 3 2】



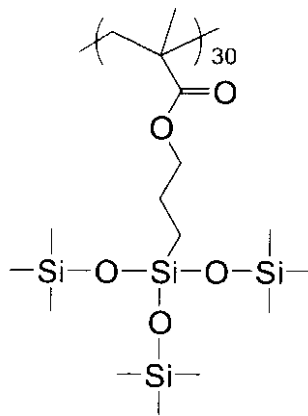
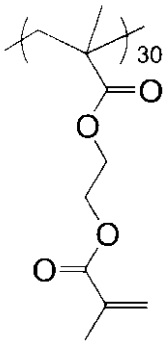
a-1 Mw=28000

10

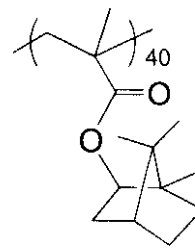


a-2 Mw=30000

20



a-3 Mw=30000

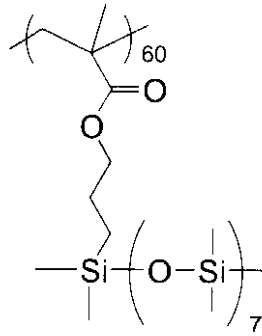
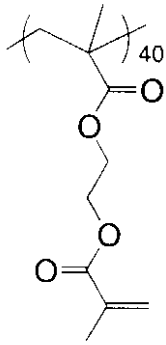


30

40

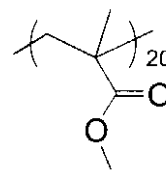
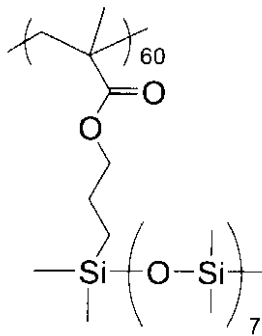
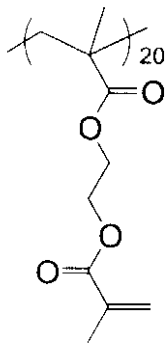
【 0 1 5 0 】

【化 3 3】



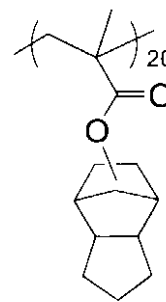
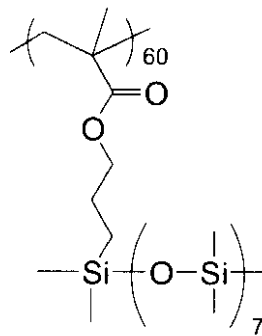
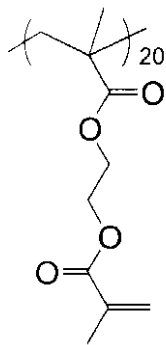
a-4 Mw=33000

10



a-5 Mw=43000

20



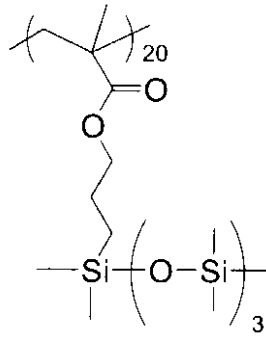
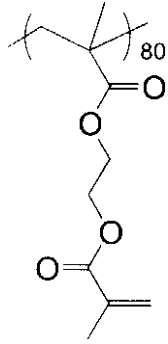
a-6 Mw=35000

30

【 0 1 5 1 】

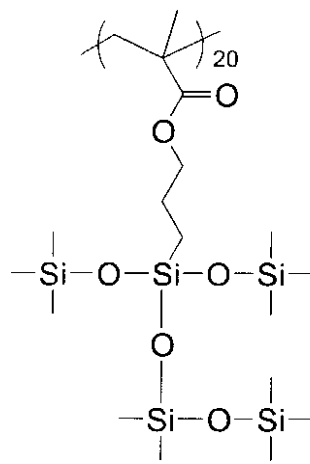
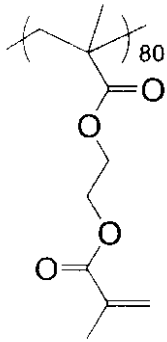
40

【化 3 4】



10

a-7 Mw=30000



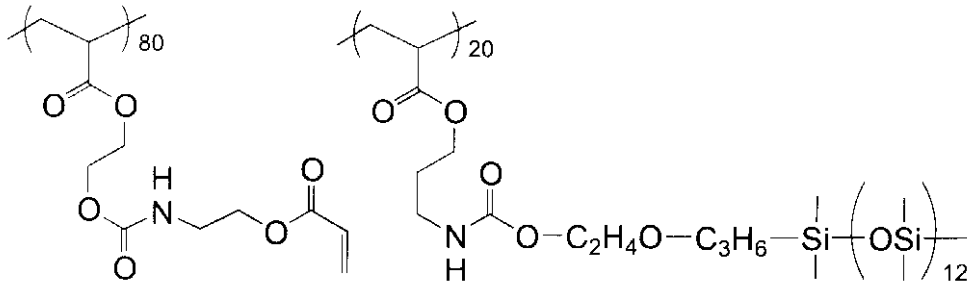
20

a-8 Mw=28000

【 0 1 5 2 】

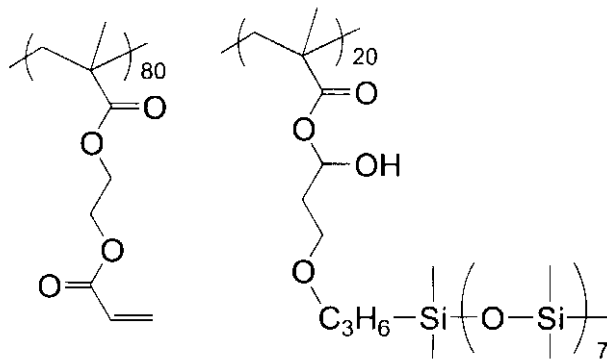
30

【化 3 5】



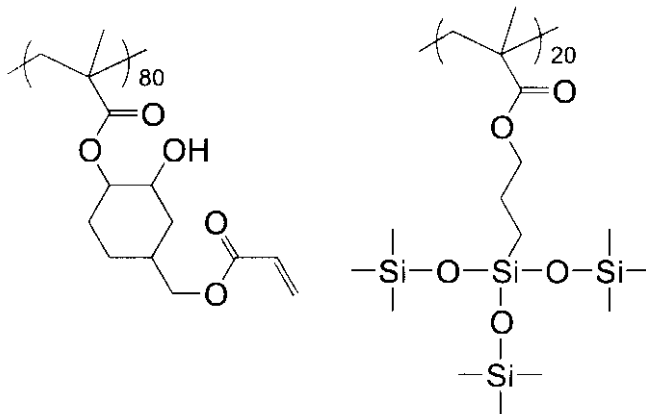
a-9 Mw=25000

10



a-10 Mw=40000

20



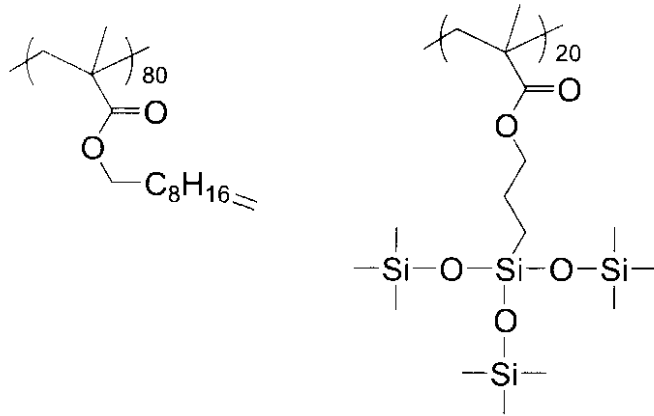
a-11 Mw=38000

30

40

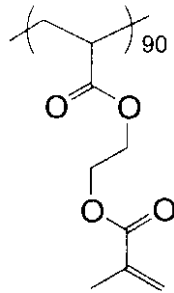
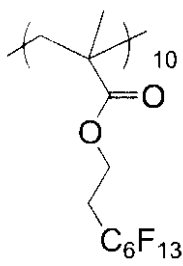
【 0 1 5 3 】

【化 3 6】



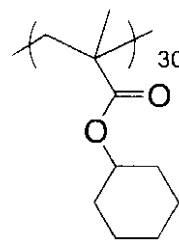
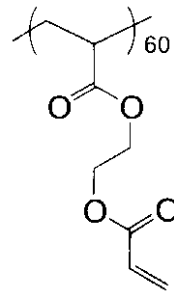
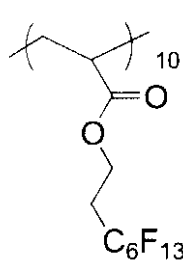
a-12 Mw=28000

10



a-13 Mw=46000

20



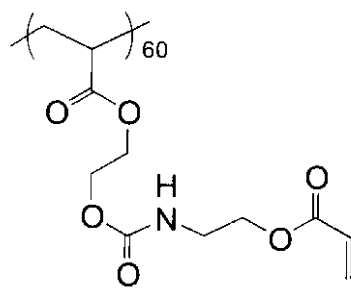
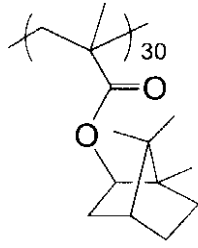
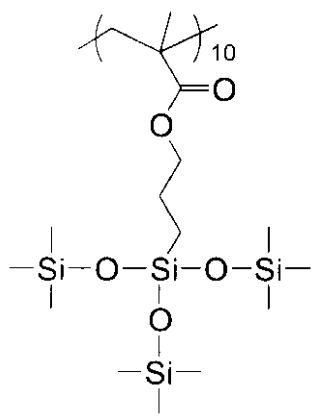
a-14 Mw=52000

30

【 0 1 5 4】

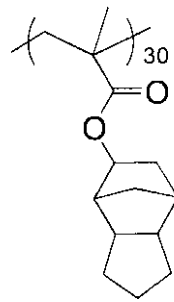
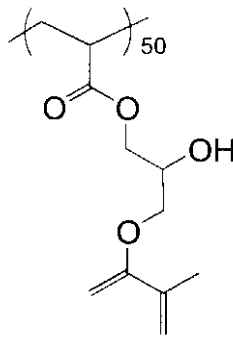
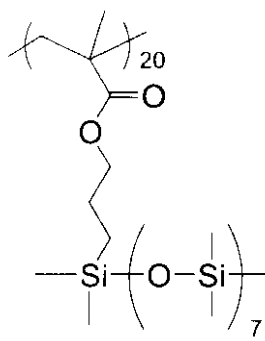
40

【化 3 7】



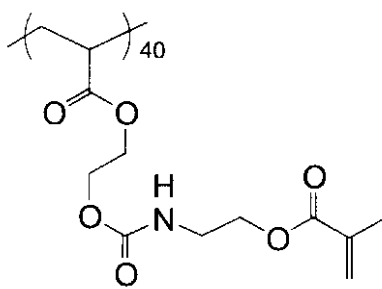
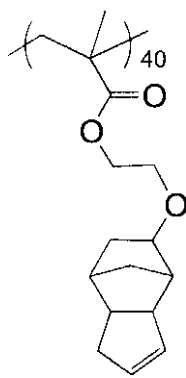
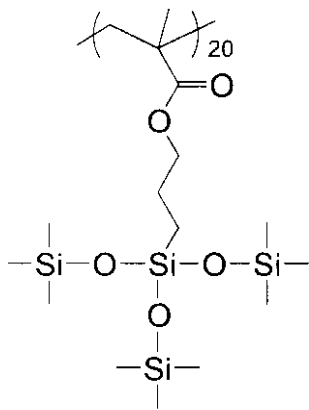
a-15 Mw=55000

10



a-16 Mw=72000

20



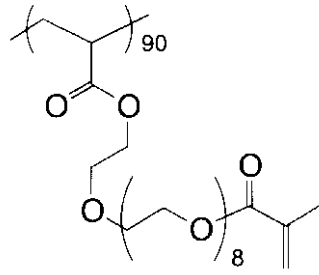
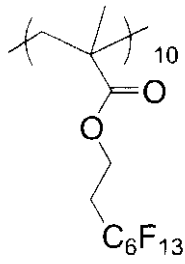
a-17 Mw=38000

30

40

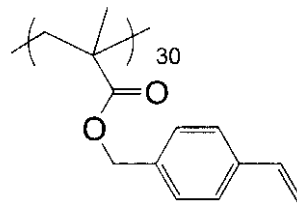
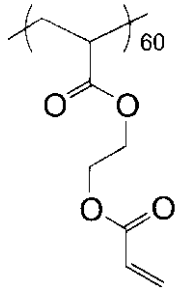
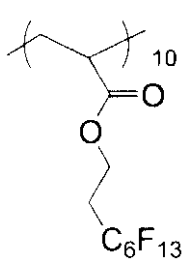
【 0 1 5 5 】

【化 3 8】



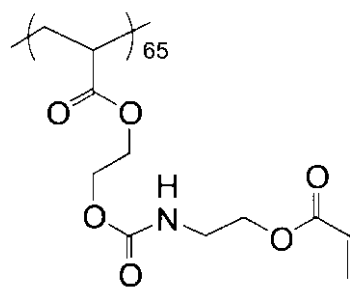
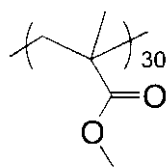
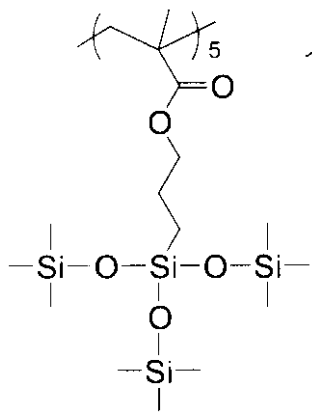
a-18 Mw=52000

10



a-19 Mw=40000

20



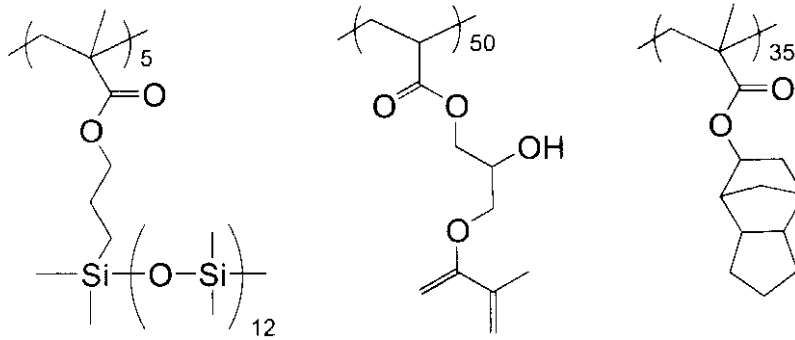
a-20 Mw=36000

30

【 0 1 5 6 】

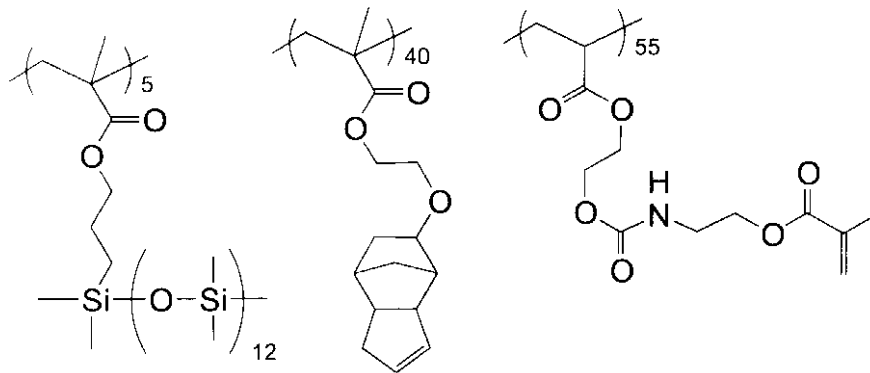
40

【化39】



a-21 Mw=28000

10



a-22 Mw=35000

20

30

【0157】

表面偏析ポリマーは、市販品を用いてもよく、例えば、BYK Chemie社製のBYK-UV3500（ポリエーテル変性アクリル基を有するポリジメチルシロキサン）、BYK-UV3510（（ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン））、BYK-UV3570（ポリエステル変性アクリル基を有するポリジメチルシロキサン）等が挙げられる。

【0158】

本発明のインク組成物に含有される表面偏析ポリマーの含有量は、インク組成物全固形分中、0.03質量%～5質量%が好ましく、0.1質量%～4質量%がより好ましく、0.5質量%～2質量%が更に好ましい。

40

【0159】

〔他の成分〕

〔着色剤〕

本発明のインク組成物には、目的に応じて着色剤を含有することができる。インク組成物に着色剤を添加することで、可視画像（有色画像）を形成しうるインク組成物とすることができる。

本発明のインク組成物に用いることのできる着色剤は、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。また、染料としては、水溶性染料お

50

よ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。

【0160】

- 顔料 -

まず、本発明のインク組成物における着色剤として好ましく使用される顔料について述べる。着色剤として顔料を用いた場合、インク組成物を使用して形成された着色画像は耐光性に優れたものとなる。

前記顔料としては、特に限定されるものではなく、一般に市販されているすべての有機顔料および無機顔料、または顔料を、分散媒として不溶性の樹脂等に分散させたもの、或いは顔料表面に樹脂をグラフト化したもの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もの等も用いることができる。

10

これらの顔料としては、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。

本発明において使用できる有機顔料および無機顔料の具体例としては、特開2008-13646号公報の段落番号〔0126〕～〔0131〕に記載の化合物などを挙げることができ、これらを本発明にも適用することができる。

【0161】

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。

20

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、長鎖ポリアミノアミド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燐酸エステル、顔料誘導体等を挙げるができる。また、ルーブリゾール社のSolisperseシリーズなど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。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部添加することが好ましい。

30

【0162】

インク組成物において、顔料などの諸成分の分散媒としては、溶剤を添加してもよく、また、無溶媒で、低分子量成分である前記重合性化合物を分散媒として用いてもよいが、本発明のインク組成物は、放射線硬化型のインクであり、インクを被記録媒体上に適用後、硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。これは、硬化されたインク画像中に、溶剤が残留すると、耐溶剤性が劣化したり、残留する溶剤のVOC(Volatile Organic Compound)の問題が生じたりするためである。このような観点から、分散媒としては、重合性化合物を用い、中でも、最も粘度が低いカチオン重合性モノマーを選択することが分散適性やインク組成物のハンドリング性向上の観点から好ましい。

40

【0163】

インク組成物中の顔料粒子の体積平均粒径は、0.02 μ m～0.60 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.02 μ m～0.10 μ mである。また、最大粒径は3 μ m以下が好ましく、さらに好ましくは1 μ m以下であり、そのような範囲となるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

【0164】

50

- 染料 -

次に、本発明における着色剤として好ましく使用される染料について述べる。

染料としては、従来公知の化合物（染料）から適宜選択して使用することができる。具体的には、特開2002-114930号公報の段落番号〔0023〕～〔0089〕、特開2008-13646号公報の段落番号〔0136〕～〔0140〕に記載の化合物などを挙げることができ、これらを本発明にも適用することができる。

【0165】

前記着色剤はインク組成物中、インク組成物の全質量に対して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、インク組成物の全質量（溶媒を含む）に対して、0.2

10

【0166】

（共増感剤）

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

【0167】

共増感剤の例としては、アミン類、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Science」第10巻3173頁（1972）、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

20

【0168】

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

30

【0169】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）、特開平6-250387号公報記載のリン化合物（ジエチルホスファイト等）、特開平8-65779号記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

【0170】

（紫外線吸収剤）

本発明のインク組成物には、得られる画像の耐候性向上、退色防止の観点から、紫外線吸収剤を用いることができる。

40

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系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-

50

501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤、などが挙げられる。

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%~1.5質量%であることが好ましい。

【0171】

(酸化防止剤)

本発明のインク組成物の安定性向上のため、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、ヨーロッパ公開特許、同第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3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載のものを挙げることができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、固形分換算で0.1質量%~8質量%であることが好ましい。

【0172】

(褪色防止剤)

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

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

また、金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI~J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の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、固形分換算で0.1質量%~8質量%であることが好ましい。

【0173】

(導電性塩類)

本発明のインク組成物には、吐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などの導電性塩類を添加することができる。

【0174】

(溶剤)

本発明のインク組成物には、被記録媒体(基材)との密着性を改良するため、極微量の非硬化性の有機溶剤を添加してもよい。

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

この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量はインク組成物全体に対し0.1質量%～5質量%が好ましく、より好ましくは0.1質量%～3質量%の範囲である。

【0175】

(高分子化合物)

本発明のインク組成物には、膜物性を調整するため、前記表面変性ポリマー以外の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、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、その他の天然樹脂等が使用できる。また、これらは2種以上併用してもかまわない。これらのうち、アクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。更に、高分子結合材の共重合組成として、「カルボキシ基含有モノマー」、「メタクリル酸アルキルエステル」、又は「アクリル酸アルキルエステル」を構造単位として含む共重合体も好ましく用いられる。

【0176】

(界面活性剤)

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載されたものが挙げられる。例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフトレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

なお、界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。

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、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれ、特公昭57-9053号(第8～17欄)、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

【0177】

(その他の添加剤)

この他にも、必要に応じて、例えば、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、ポリオレフィンやPET等の被記録媒体への密着性を改善するために、重合を阻害しないタッキファイヤーなど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などである。

【0178】

[インク組成物の好ましい物性]

本発明のインク組成物をインクジェット記録に適用する場合には、吐出性を考慮し、吐出時の温度(例えば、40～80、好ましくは25～30)において、粘度が、好ましくは7mPa・s～30mPa・sであり、より好ましくは7mPa・s～20mPa・sである。例えば、本発明のインク組成物の室温(25～30)における粘度は、好ましくは35～500mPa・s、より好ましくは35mPa・s～200mPa・sである。

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

10

20

30

40

50

ましい。室温での粘度を高く設定することにより、多孔質な被記録媒体を用いた場合でも、被記録媒体中へのインク浸透を回避し、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となる。更にインク液滴着弾時のインクの滲みを抑えることができ、その結果として画質が改善されるので好ましい。

【0179】

本発明のインク組成物の表面張力は、好ましくは $20\text{ mN/m} \sim 30\text{ mN/m}$ 、より好ましくは $23\text{ mN/m} \sim 28\text{ mN/m}$ である。ポリオレフィン、PET、コート紙、非コート紙など様々な被記録媒体へ記録する場合、滲み及び浸透の観点から、 20 mN/m 以上が好ましく、濡れ性の点では 30 mN/m 以下が好ましい。

【0180】

本発明のインク組成物は、インクジェット記録に好適に用いられる。インクジェット記録に適用する場合には、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被記録媒体に射出し、その後、射出されたインク組成物に放射線を照射して硬化して記録を行う。

【0181】

このインク組成物により得られた印刷物は、画像部が紫外線などの放射線照射により硬化しており、画像部の強度に優れるため、インク組成物による画像形成以外にも、例えば、平版印刷版のインク受容層（画像部）の形成など、種々の用途に使用しうる。

【0182】

<インクジェット記録方法、及び印刷物>

本発明のインク組成物が好ましく適用されるインクジェット記録方法（本発明のインクジェット記録方法）について、以下説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、上記した本発明のインク組成物を、被記録媒体（支持体、記録材料等）上にインクジェット記録装置により吐出する工程、及び、吐出されたインク組成物に活性放射線を照射してインク組成物を硬化する工程、を含むことを特徴とする。硬化したインク組成物により、被記録媒体上に画像が形成される。

【0183】

本発明のインクジェット記録方法に適用する被記録媒体（基材）としては、特に制限はなく、通常非コート紙、コート紙などの紙類、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性樹脂材料或いは、それ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、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONyフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルム等を挙げることができる。その他、被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、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが挙げられる。また、金属類や、ガラス類も被記録媒体として使用可能である。

更に、本発明に適用しうる被記録材料としては、平版印刷版の支持体が挙げられる。

【0184】

本発明のインクジェット記録方法に適用される活性放射線としては、 γ 線、 β 線、X線、紫外線、可視光線、赤外光線、電子線などが挙げられる。活性放射線のピーク波長は、 $200\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であることが好ましく、 $300\text{ nm} \sim 450\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $350\text{ nm} \sim 420\text{ nm}$ であることが更に好ましい。また、活性放射線の出力は、 $2,000\text{ mJ/cm}^2$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 2,000\text{ mJ/cm}^2$ であり、更に好ましくは、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ/cm}^2$ であり、特に好ましくは、 $50\text{ mJ/cm}^2 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ である。

【0185】

特に、本発明のインクジェット記録方法では、放射線照射が、発光波長ピークが $350\text{ nm} \sim 420\text{ nm}$ であり、かつ、前記被記録媒体表面での最高照度が $10\text{ mW/cm}^2 \sim 2,000\text{ mW/cm}^2$ となる紫外線を発生する発光ダイオードから照射されることが好ましい。本発明のインク組成物は、発光ダイオードの発する光のような、低露光量の光でも高感度で硬化する。

【0186】

本発明のインクジェット記録方法においては、前述の本発明のインク組成物を用いており且つ活性放射線を照射して該インク組成物を硬化しているため、耐擦過性に優れ、更に表面のべとつきが抑制された画像を形成することができる。なお、活性放射線の照射は、全色を吐出した後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。

【0187】

また、本発明の印刷物は、上記のインクジェット記録方法（本発明のインクジェット記録方法）によって、本発明のインク組成物により画像が形成されたものである。

そのため、耐擦過性に優れ、表面のべとつきが抑制された画像を有する印刷物となる。

10

【0188】

また、本発明のインク組成物は、前記したように、一般的な印刷物の画像形成に好適に用いられる他、支持体等の被記録媒体に画像を形成した後に加工を施す態様においても好適に用いることができる。

今日において、成形加工が施された加飾シート等の印刷物は、様々な用途で使用されている。例えば、電化製品等に使用されるメンブレンスイッチ表面シートは、薄プラスチックシート（膜厚約100 μ mのPET、ポリカーボネート、ポリスチレン等）にイメージ（画像）が形成された後、スイッチ部分（クリック部分）にクリック感を出す目的で、エンボス加工が施される。またその他、印刷物をマット調に仕上げたり、デザイン上立体感を出すため、画像を形成した後の印刷物にエンボス加工を施す例が多く見られる。

20

【0189】

また、飲料水、茶やジュースなどの飲料商品の自動販売機が広く普及しており、これらの自動販売機には、販売される商品を示すダミー展示物が展示されている。これらのダミー展示物としては、まず透明性の熱可塑性樹脂シートに加飾印刷を施した（画像を形成した）平らな支持体を作製し、その後に実物大の飲料商品容器の半割の形にまで深絞り加工して立ち上がりの高い成形品（場合によっては25mm以上の深絞り）を作り、その背面より照明を与えることによって商品イメージを強くアピールするように作製されている。

【0190】

これらのような加飾された熱可塑性樹脂シートの深絞り成形品を作製するための加工方法としては、真空成形や圧空成形或いは真空圧空成形が最も好適である。真空成形は原理的に、平坦な支持体を予め熱変形可能な温度まで予熱し、これを金型へ減圧によって吸引して延伸しながら金型に圧着冷却するものであり、圧空成形は金型の反対側から加圧して金型に圧着冷却するものである。また、真空圧空成形は、前記減圧及び加圧を同時に行うものである。

30

これらの加工が施される印刷物に用いられるインクの性能としては、得られた画像（印刷物）がひび割れや剥離等を起こしにくく、硬化膜の耐衝撃性、柔軟性、基材密着性に富むものが求められている。これに対し、本発明のインク組成物は、特定化合物を有していることから、表面を効率よく硬化することができるため衝撃に強く、更に、バルクを柔軟な膜（粘弾性が低い軟らかい膜）にしても表面の硬化性（粘弾性が高いべとつきが無い膜）を確保することができるため、画像形成後に上記加工が施される用途において、特に良好な効果を発揮することができる。

40

なお、本発明のインク組成物の用途としては、上記の中でも特に真空成型用が好ましい。

【実施例】

【0191】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

【0192】

<顔料分散物の調製>

50

次に示す顔料、分散剤、溶媒を混合して、各色の顔料分散物（Y1、M1、C1、及びK1）を調製した。

【0193】

イエロー顔料分散物1（Y1）

- ・顔料：C.I.ピグメントイエロー12 10部
- ・分散剤：高分子分散剤〔Zeneca社製ソルスパース32000〕 5部
- ・溶媒：フェノキシエチルアクリレート 85部

【0194】

マゼンタ顔料分散物1（M1）

- ・顔料：C.I.ピグメントレッド57：1 15部 10
- ・分散剤：高分子分散剤〔Zeneca社製ソルスパース32000〕 5部
- ・溶媒：フェノキシエチルアクリレート 80部

【0195】

シアン顔料分散物1（C1）

- ・顔料：C.I.ピグメントブルー15：3 20部
- ・分散剤：高分子分散剤〔Zeneca社製ソルスパース32000〕 5部
- ・溶媒：フェノキシエチルアクリレート 75部

【0196】

ブラック顔料分散物1（K1）

- ・顔料：C.I.ピグメントブラック7 20部 20
- ・分散剤：高分子分散剤〔Zeneca社製ソルスパース32000〕 5部
- ・溶媒：フェノキシエチルアクリレート 75部

【0197】

<インク組成物の調製>

次に示す成分を混合して、表1に示すインク組成物を調製した。

【0198】

- ・表1「重合性化合物」欄に示す重合性化合物 表1に示す量
- ・連鎖移動剤（表1に示す連鎖移動剤） 2.0部
- ・顔料分散物（表1に示す顔料分散物） 4.0部
- ・Irgacure 819（光重合開始剤） 8.0部 30
- 〔Ciba Specialty Chemicals社製光重合開始剤〕
- ・ピフェニルベンゾイル（光重合開始剤） 4.0部
- ・Irgacure 184 2.0部
- 〔Ciba Specialty Chemicals社製光重合開始剤〕
- ・Genorad 16〔Rahn社製安定剤〕 0.05部
- ・BYK-UV3500〔BYK Chemie社製表面偏析ポリマー〕 0.5部

【0199】

表1「重合性化合物」欄に示す重合性化合物の詳細は次のとおりである。

- ・PEA；フェノキシエチルアクリレート（単官能モノマー）
- ・NVC；N-ビニルカプロラクタム（単官能モノマー） 40
- ・THFA；テトラヒドロフルフリルアクリレート（単官能モノマー）
- ・IBOA；イソボルニルアクリレート（単官能モノマー）
- ・含アミノ；ジメチルアミノエチルアクリレート（単官能モノマー）
- ・他モノマー；ベンジルアクリレート（単官能モノマー）
- ジシクロペンタニルアクリレート（単官能モノマー）
- ・3002A；エポキシエステル3002A（重合性化合物）
- 〔共栄社化学社製PO変性ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート〕

なお、「含アミノ」とは、『アミノ基含有モノマー』である。また、参考例19で用いている「他モノマー」の量比は、質量基準で、ベンジルアクリレート/ジシクロペンタニルアクリレート=36.0/40.5である。

【0200】

表1中、重合性化合物欄の「PEA」、「NVC」、「THFA」、「IBOA」、「含アミノ」、「他モノマー」および「3002A」の数値の単位は質量部を表す。重合性化合物欄の「割合%」は、ラジカル重合性化合物全質量中の単官能モノマーの割合(質量%)を表す。

【0201】

表1中、連鎖移動剤欄に示すCTA-1~CTA-8は、連鎖移動剤として、より好ましい化合物として列挙した前記例示化合物のCTA-1~CTA-8である。

【0202】

〔評価〕

10

<インクジェット画像記録(印刷)>

まず、調製されたインク組成物を絶対ろ過精度 $2\mu\text{m}$ のフィルターにてろ過した。

次に、 piezo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を用いて、被記録媒体への記録を行った。インク供給系は、元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、piezo型のインクジェットヘッドから成り、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までを断熱及び加温を行った。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それぞれ設け、ノズル部分が常に 70 ± 2 となるよう、温度制御を行った。piezo型のインクジェットヘッドは、 $8\text{pl}\sim 30\text{pl}$ のマルチサイズドットを $720\times 720\text{dpi}$ の解像度で射出できるよう駆動した。なお、本発明でいうdpiとは、 2.54cm 当たりのドット数を表す。

20

【0203】

上記のインクジェット記録装置を用い、ろ過後のインク組成物を、環境温度 25 にて射出し、UV-LEDは、日亜化学社製NCCU033を用い紫外線を照射した。前記LEDは1チップから波長 365nm の紫外光を出力するものであって、約 500mA の電流を通電することにより、チップから約 100mW の光が発光される。これを 7mm 間隔に複数個配列し、被記録媒体表面で $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ のパワーが得られる。インク組成物の打滴後露光されるまでの時間、及び露光時間は被記録媒体の搬送速度及びヘッドとLEDの搬送方向の距離により変更可能である。本実施例では着弾後、約 0.2 秒後に露光される。

30

UV-LEDと被記録媒体との距離及び被記録媒体の搬送速度の設定に応じて、被記録媒体上の露光エネルギーを $0.01\text{J}/\text{cm}^2\sim 15\text{J}/\text{cm}^2$ の間で調整することができる。なお、照射時間は、紫外線照射後の画像面において、粘着感の無くなるまでとした。また、被記録媒体としては、ポリカーボネートシートを用いた。

【0204】

この条件で、インク組成物の保存安定性、及び吐出安定性、また、インク組成物を用いて形成した画像(インク組成物の硬化膜)のブロッキング感度、揮発性成分の有無、及び臭気の有無を下記の方法で評価した。

また、インク組成物を用いて形成した画像(インク組成物の硬化膜)の延伸率、及び被記録媒体に対する密着性を、後述する条件に変更して評価した。

40

【0205】

(保存安定性の評価)

作成したインク組成物を $75\%RH$ 、 60 で3日保存した後、吐出温度でのインク粘度を測定し、インク粘度の増加分を、保存後/保存前の粘度比で算出した。粘度が変化せず 1.0 に近いものは、保存安定性が良好であり、と評価した。この数値が 1.5 を超えると吐出時に目詰まりを起こす場合があり、 \times と評価した。

【0206】

(吐出安定性の評価)

前述のようにして得られたインク組成物(ろ過後のもの)のヘッドノズルでの吐出安定性を以下のようにして評価した。

50

即ち、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により、60分の連続吐出におけるノズルロス個数を測定した。

- 条件 -

- ・チャンネル数：318ノズル/ヘッド
- ・駆動周波数：4.8kHz/dot
- ・インク滴：7滴、42pl
- ・温度：45

【0207】

実験は、PET基板上にインク組成物を吐出した後、露光（露光量：1,000mW/cm²）を行う方法を用い、その際のノズルロス数（ノズルが詰まってしまった数）を数えた。

10

【0208】

- 評価基準 -

- ：ノズルロス数が0以上5個未満
- △：ノズルロス数が5個以上10個未満
- ×：ノズルロス数が10個以上

【0209】

（ブロッキング感度評価）

前記のインクジェット記録方法を適用して得られた、紫外線照射後の画像上に、PET（サイズ：縦横共に画像形成したポリカーボネートシートと同サイズ、重さ：2g/枚）を500枚重ね載せ、一日放置し、PETへの転写を目視評価した。転写が無い場合を、転写がある場合を×とし、転写が無くなるまでに要した露光エネルギー量（mJ/cm²）をブロッキング感度と定義した。

20

ブロッキング感度の許容範囲は12,000mJ/cm²以下であり、より好ましくは8,000mJ/cm²以下である。

【0210】

（揮発性成分評価）

インク組成物を用いてポリカーボネートシート上に形成した画像（印刷物）を、5cm×5cmに切り取った。この5cm四方の印刷物を、密閉したガラス容器中で120℃に保って1週間保管した後、ガラス容器への揮発性成分の付着の有無を目視で観察した。

30

- 評価基準 -

- × 付着物あり
- 付着物なし

【0211】

（臭気の評価）

インク組成物を用いてポリカーボネートシート上に形成した画像（印刷物）を、5cm×5cmに切り取った。この5cm四方の印刷物を、密閉したガラス容器中で120℃に保って1週間保管した後、ガラス容器を開封し、容器内の揮発性成分の臭いを嗅いだ。

- 評価基準 -

- ：揮発性成分の臭いがしない
- ×：揮発性成分の臭いがする

40

【0212】

（延伸率評価）

積算露光量：12,000mJ/cm²、照度：2140mW/cm²とした以外は、前記インクジェット画像記録と同様にして、インク組成物の硬化膜を作成した。得られた硬化膜を軸長5cm×幅2.5cmにカットし、引っ張り試験機（島津製作所社製、オートグラフAGS-J）を用いて、室温（20℃）中、速度30cm/minで延伸させ、硬化膜が破断する伸び率を測定した。初期長から2倍の長さまで伸びた状態を伸び率100%と定義した。

延伸率の許容範囲はロール状基材に対応するためには100%以上が必要であり、成型

50

加工用途で使用する場合には200%以上であり、より好ましくは300%以上である。

【0213】

(密着性の評価)

前記インクジェット画像記録において、インク組成物を用いてポリカーボネートシート上にベタ画像を印字したほかは、同様にして、インク組成物の硬化膜を形成した。得られたサンプルを用いて、クロスハッチテストにより評価した。この試験は、JIS K 5600に基づき、0～5の6段階で評価し、0が最もよく、1が実用上問題ないレベルと評価した。

- 評価基準 -

： 0

： 1

×： 2～5の範囲

【0214】

【 表 1 】

	顔料 分散物	重合性化合物						連続移動剤		吐出 安定性	ブロッキ ンゲ感度	揮発性 成分	臭気	延伸率 (%)	密着 性		
		PEA	NVC	THFA	IBOA	含7ミノ	他モノマ-	3002A	割合%								
比較例	1	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	カルズ [®] MTPE1	○	8,000	○	△	320	○
	2	M1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	カルズ [®] MTBD1	○	8,000	○	△	320	○
	3	C1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	カルズ [®] MTNR1	○	8,000	○	△	320	○
実施例	4	Y1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-1	○	7,000	○	○	320	○
	5	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-2	○	7,000	○	○	320	○
	6	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-3	○	6,500	○	○	320	○
	7	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-4	○	7,000	○	○	320	○
	8	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-5	○	7,000	○	○	320	○
	9	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-6	○	7,000	○	○	320	○
参考	10	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-7	○	8,000	○	○	320	○
実施	11	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	CTA-8	×	8,000	○	○	320	○
	12	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	ド [®] シルチオール	×	12,000	○	○	280	○
	13	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	ゾ [®] ド [®] シル ジ [®] ス [®] ライド [®]	×	12,000	○	×	280	○
	14	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	ジ [®] 材 [®] 安息 [®] 香 [®] 酸 [®] ベン [®] ジ [®] ル	×	12,000	○	×	290	○
参考例	15	K1	36.3	40.8	-	-	-	-	12.4	86.2	カルズ [®] MTPE1	○	8,000	○	△	100	△
	16	K1	41.0	46.1	-	-	-	-	2.4	97.3	カルズ [®] MTPE1	○	8,000	○	△	340	○
	17	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	85.5	ド [®] シルス [®] ライド [®]	△	12,000	○	△	300	○
	18	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	36.0	85.5	カルズ [®] MTPE1	○	5,000	○	○	290	○
	19	K1	-	-	-	-	-	36.0 /40.5	3.0	85.5	カルズ [®] MTPE1	○	10,000	○	△	280	×
	20	K1	-	-	40.5	-	-	-	3.0	96.2	カルズ [®] MTBD1	○	12,000	○	○	320	○
	21	K1	36.0	-	-	40.5	-	-	3.0	96.2	カルズ [®] MTBD1	○	9,000	○	△	300	△
	22	K1	31.0	40.5	-	-	5.0	-	3.0	96.2	カルズ [®] MTBD1	○	7,000	○	○	320	○
比較	1	K1	36.0	40.5	-	-	-	-	3.0	96.2	なし	○	18,000	×	○	270	○
	2	K1	35.0	39.4	-	-	-	-	15.1	83.1	カレンズ [®] MTPEI	○	7,000	○	△	60	△

【 0 2 1 5 】

表 1 からわかるように、実施例のインク組成物は、比較例のインク組成物に比べ、インク組成物を硬化した後の揮発性成分の残存が低減され、かつ延伸率が高い柔軟性に飛んだ

10

20

30

40

50

インク硬化膜を得ることができる。

フロントページの続き

審査官 吉田 邦久

- (56)参考文献 特開2009-132864(JP,A)
国際公開第2009/020153(WO,A1)
国際公開第2007/097049(WO,A1)
特開2006-307167(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| C09D | 11/00 |
| B41J | 2/01 |
| B41M | 5/00 |