

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-180330

(P2010-180330A)

(43) 公開日 平成22年8月19日(2010.8.19)

(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>C09B 67/20 (2006.01)</b>	C09B 67/20 F	2H186
<b>C09B 67/46 (2006.01)</b>	C09B 67/46 Z	4J039
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 E	
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41J 3/04 1O1Y	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-25352(P2009-25352)  
 (22) 出願日 平成21年2月5日(2009.2.5)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成17年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 ナノテクノロジープログラム「ナノテク・先端部材実用化研究開発」/「有機顔料ナノ結晶の新規製造プロセスの研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願)

(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 100076439  
 弁理士 飯田 敏三  
 (74) 代理人 100118131  
 弁理士 佐々木 涉  
 (74) 代理人 100131288  
 弁理士 宮前 尚祐  
 (72) 発明者 西塔 亮  
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内  
 Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01 FC02 FD20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系インク、インクセット、画像記録方法、画像記録装置、および記録物

(57) 【要約】

【課題】 硬化速度が高く、また吐出安定性に優れ、しかも形成された画像に高い透明性及び耐擦性を付与しうる非水系インク、該インクを用いた非水系インク、インクセット、画像記録方法、画像記録装置、および記録物を提供する。

【解決手段】 色材粒子と分散剤とラジカル重合性化合物とを含有する非水系のインクであって、前記色材粒子の平均粒子径が1 $\mu$ m以上50nm未満であり、かつ下記(D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)で表される値が100nm以下である非水系インク。

[D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>: D<sub>90</sub>からD<sub>10</sub>を減じた値である。D<sub>90</sub>及びD<sub>10</sub>は、それぞれ分布関数dG=F(D)dDの積分値において、全色材粒子数の0.9(90個数%)となる粒子径及び0.1(10個数%)となる粒径を表す。Gは顔料粒子数、Dは粒径を表す。]

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

色材粒子と分散剤とラジカル重合性化合物とを含有する非水系のインクであって、前記色材粒子の平均粒子径が1 nm以上50 nm未満であり、かつ下記 ( $D_{90} - D_{10}$ ) で表される値が100 nm以下である非水系インク。

( $D_{90} - D_{10}$  :  $D_{90}$  から  $D_{10}$  を減じた値である。 $D_{90}$  及び  $D_{10}$  は、それぞれ分布関数  $dG = F(D) dD$  の積分値において、全色材粒子数の0.9 (90個数%) となる粒子径及び0.1 (10個数%) となる粒径を表す。Gは顔料粒子数、Dは粒径を表す。)

## 【請求項 2】

前記色材粒子が結晶構造を有する請求項 1 に記載のインク。

## 【請求項 3】

前記分散剤が高分子化合物である請求項 1 又は 2 に記載のインク。

## 【請求項 4】

さらに光重合開始剤を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 に記載のインク。

## 【請求項 5】

前記ラジカル重合性化合物が、アクリレート基、メタクレレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、及びN-ビニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を1つのみ有する単官能ラジカル重合性モノマーである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインク。

## 【請求項 6】

前記ラジカル重合性化合物として単官能ラジカル重合性モノマーをインク全量中に65質量%以上含有する請求項 5 に記載のインク。

## 【請求項 7】

インクジェット記録用インクである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインク。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクを用いたインクセット。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインク、又は請求項 8 に記載のインクセットを用いて画像を記録する画像記録方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインク、又は請求項 8 に記載のインクセットを用いて画像を記録する手段を備えた画像記録装置。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のインク、又は請求項 8 に記載のインクセットを用いて記録された記録物。

## 【請求項 12】

色材の粒子と分散剤とラジカル重合性化合物とを含有する非水系のインクであって、前記色材粒子が、該色材を溶解した溶液および水性媒体の少なくとも一方に前記と同種又は異種の分散剤を含有させ、これら両者を接触させて析出させたものであり、

前記色材粒子の平均粒子径が1 nm以上50 nm未満であり、かつ下記 ( $D_{90} - D_{10}$ ) で表される値が100 nm以下である非水系インク。

( $D_{90} - D_{10}$  :  $D_{90}$  から  $D_{10}$  を減じた値である。 $D_{90}$  及び  $D_{10}$  は、それぞれ分布関数  $dG = F(D) dD$  の積分値において、全色材粒子数の0.9 (90個数%) となる粒子径及び0.1 (10個数%) となる粒径を表す。Gは顔料粒子数、Dは粒径を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水系インク、インクセット、画像記録方法、画像記録装置、および記録物

10

20

30

40

50

に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、比較的簡単な装置で、高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。使用される用途も多岐にわたり、それぞれの目的にあった記録媒体またはインクが選定され使用される。近年では、インクジェット記録方式の工業用途への検討もなされており、特にオンデマンド型の軽印刷用途にも耐え得る性能を持つプリンターの開発も行われている。

【0003】

記録に用いられる方式やインクについても様々な検討が行われており、例えば、紫外線を露光することにより硬化するインクジェット記録用インクが開発されている。これにより、自然乾燥や基材への浸透を待つものに対して、画像の定着時間が大幅に短縮し定着性が向上するが、さらなる硬化速度の向上とともに、硬化エネルギーの低減が課題となる。工業用途においては、特に画像が鮮明であることや高精彩であることは勿論のこと、きわめて短時間でかつエネルギー消費量を抑えて多量の印刷が行えることが重要である。

【0004】

このような紫外線硬化型インクとしてはアクリル系組成物を中心としたラジカル硬化型のものが検討されている（例えば、特許文献1、2参照）。そして、画像の鮮明さを改善するためにインクに含まれる顔料粒子の微細化が試みられているが、小さいものでも例えば特許文献3に具体的に開示されたもので粒径120nm以上である。一方で、ラジカル重合型のインクにおいては、酸素による重合阻害により硬化性が低下する問題がある。

【0005】

また、カラーフィルター用の色材として、水不溶性色材を含有する平均粒径が100nm以下の着色樹脂微粒子であり、樹脂成分が親水性樹脂と疎水性樹脂とからなり、前記水不溶性色材の平均粒径が50nm以下であるものが開示されている（特許文献4参照）。これにより印刷物の発色性や画像堅牢性が優れるとされるが、微細な水不溶性色材粒子を樹脂微粒子として分散させる工程を有し、多大な時間とエネルギーを要する上、前記水不溶性色材粒子が難分散であるため粗大粒子が混在してしまうことが考えられる。さらには、非水系のインクに用いる場合には、より分散が困難であり、良好な分散状態を達成しうるかは分からない。

【0006】

他方、紫外線等による硬化によらない水系のインクとしては、ブロンジング・光沢性等を改良する目的で、顔料粒子をさらに微細化しかつ粒径分布が狭いものとして適用したインクが開示されている（例えば特許文献5、6参照）。このように水系のインクであれば、上記特許文献に開示されているような例えば粒径30nm以下の顔料微粒子を安定に利用しうるかもしれない。しかし、紫外線のようなエネルギーの高い光線を照射したり加熱したりして画像を定着させる非水系の硬化性インクにおいて、十分な耐光性を維持しながら良好なインク特性を実現しうるかは分からない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3619778号公報

【特許文献2】特表2000-504778号公報

【特許文献3】特開2005-179506号公報

【特許文献4】特開2008-150507号公報

【特許文献5】特開2003-113341号公報

【特許文献6】特開2003-128955号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

20

30

40

50

上記工業用途をはじめ、非水系のインクに対して特に近年求められている極めて高い要求特性を考慮すると従来のもものでは十分とはいえない。例えば露光によるインクの硬化速度や硬化効率等のさらなる向上が望まれる。また透明性を高めるために顔料微粒子を微細化すれば、これに伴う耐光性の低下という問題があり、これらの両立は困難であった。

本発明は、非水系の硬化性インクに特有の課題を解決し、硬化性が良好であり、また吐出安定性に優れ、しかも形成された画像に高い透明性及び耐擦性を付与しうる非水系インク、該インクを用いた非水系インク、インクセット、画像記録方法、画像記録装置、および記録物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的は以下の手段により達成された。

(1) 色材粒子と分散剤とラジカル重合性化合物とを含有する非水系のインクであって、前記色材粒子の平均粒子径が1nm以上50nm未満であり、かつ下記(D<sub>90</sub> - D<sub>10</sub>)で表される値が100nm以下であるインク。

[D<sub>90</sub> - D<sub>10</sub> : D<sub>90</sub> から D<sub>10</sub> を減じた値である。D<sub>90</sub> 及び D<sub>10</sub> は、それぞれ分布関数  $dG = F(D) dD$  の積分値において、全色材粒子数の 0.9 (90 個数%) となる粒子径及び 0.1 (10 個数%) となる粒径を表す。G は顔料粒子数、D は粒径を表す。]

(2) 前記色材粒子が結晶構造を有する(1)に記載のインク。

(3) 前記分散剤が高分子化合物である(1)又は(2)に記載のインク。

(4) さらに光重合開始剤を含有する(1)~(3)のいずれか1に記載のインク。

(5) 前記ラジカル重合性化合物が、アクリレート基、メタクレレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、及びN-ビニル基よりなる群から選ばれたエチレン性不飽和基を1つのみ有する単官能ラジカル重合性モノマーである(1)~(4)のいずれか1項に記載のインク。

(6) 前記ラジカル重合性化合物として単官能ラジカル重合性モノマーをインク全量中に65質量%以上含有する(5)に記載のインク。

(7) インクジェット記録用インクである(1)~(6)のいずれか1項に記載のインク。

(8) (1)~(7)のいずれか1項に記載のインクを用いたインクセット。

(9) (1)~(7)のいずれか1項に記載のインク、又は(8)に記載のインクセットを用いて画像を記録する画像記録方法。

(10) (1)~(7)のいずれか1項に記載のインク、又は(8)に記載のインクセットを用いて画像を記録する手段を備えた画像記録装置。

(11) (1)~(10)のいずれか1項に記載のインク、又は(8)に記載のインクセットを用いて記録された記録物。

(12) 色材の粒子と分散剤とラジカル重合性化合物とを含有する非水系のインクであって、前記色材粒子が、該色材を溶解した溶液および水性媒体の少なくとも一方に前記と同種又は異種の分散剤を含有させ、これら両者を接触させて析出させたものであり、前記色材粒子の平均粒子径が1nm以上50nm未満であり、かつ下記(D<sub>90</sub> - D<sub>10</sub>)で表される値が100nm以下である非水系インク。

[D<sub>90</sub> - D<sub>10</sub> : D<sub>90</sub> から D<sub>10</sub> を減じた値である。D<sub>90</sub> 及び D<sub>10</sub> は、それぞれ分布関数  $dG = F(D) dD$  の積分値において、全色材粒子数の 0.9 (90 個数%) となる粒子径及び 0.1 (10 個数%) となる粒径を表す。G は顔料粒子数、D は粒径を表す。]

【発明の効果】

【0010】

本発明は、非水系の硬化性インクに特有の課題を解決し、活性エネルギー線による硬化性が良好であり、また吐出安定性に優れ、しかも形成された画像に高い透明性及び耐擦性を付与しうる非水系インク、該インクを用いた非水系インク、インクセット、画像記録方

10

20

30

40

50

法、画像記録装置、および記録物の提供を目的とする。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の非水系インク（以下、単に「インク」ということがある）は、色材粒子と、分散剤と、ラジカル重合性化合物とを含有し、活性エネルギー線の照射により硬化可能なインク組成物であることが好ましい。本発明でいう「活性エネルギー線」とは、その照射により組成物中において開始種を発生させるエネルギーを付与することができる放射線であれば、特に制限はなく、広く 線、線、X線、紫外線（UV）、可視光線、電子線などを包含するものであるが、中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線及び電子線が好ましく、特に紫外線が好ましい。したがって、本発明における非水系インクは、放射線として、紫外線を照射することにより硬化可能なものであることが好ましい。

10

【0012】

本発明の非水系インクは、色材粒子と分散剤とラジカル重合性化合物とを含有し、前記色材粒子の平均粒子径が1nm以上50nm未満であり、かつ下記（ $D_{90} - D_{10}$ ）で表される値が100nm以下であることが好ましい。

〔 $D_{90} - D_{10}$  :  $D_{90}$  から  $D_{10}$  を減じた値である。 $D_{90}$  及び  $D_{10}$  は、それぞれ分布関数  $dG = F(D) dD$  の積分値において、全色材粒子数の0.9（90個数%）となる粒子径及び0.1（10個数%）となる粒径を表す。Gは顔料粒子数、Dは粒径を表す。〕

【0013】

本発明の非水系インクにおいては、色材粒子の平均粒子径が上記特定の範囲であって、多分散性指数が特定の数値以下であることにより、活性エネルギー線による架橋結合によるインクの硬化速度が非常に大きく、透明性が高い画像を形成することができる。さらに本発明のインクを、複数のインクと併用することにより、各インクの硬化効率に優れ、硬化速度が非常に大きく、色味の優れる高精彩な記録物が得られる。

20

【0014】

この理由としては定かではないが、例えば、以下のように考えることができる。インクに含まれる色材粒子を微細化することにより、色材粒子に由来する光の散乱成分が減少し、インクの透明性が増す。これにより、画像形成の際に用いられる活性エネルギー線の散乱が抑制され、より効率的にエネルギーをインクの架橋硬化に利用することができるためと考えることができる。特に本発明における色材粒子においては、従来の色材粒子に比べて低波長領域における光の吸収が非常に小さいため、より効率的に活性線のエネルギーをインクの架橋硬化に利用できると考えられる。

30

【0015】

また、複数のインクを用いて記録する際に、平均粒子径が1nm以上50nm未満の色材粒子を含む本発明のインクにおいては、活性線のエネルギー消費や散乱成分が低減するため、他のインクに効率的にエネルギーが伝わる。その結果、本発明のインクを、複数のインクと併用して用いるインクセットとして使用した場合にも、硬化速度及び硬化効率に優れたものとなると考えることができる。本発明における平均粒子径は、特に断らない限り、以下の動的光散乱法により求められる平均粒子径を意味し、大塚電子株式会社製FPAR-1000（商品名）を用いて測定されたものである。上記色材粒子の平均粒子径は、活性線を照射した際のインクの硬化速度を向上させる観点から、1~40nmであることがより好ましく、さらに硬化速度を向上し、且つ記録物の透明性を向上させる観点から、1~30nmであることが特に好ましい。

40

【0016】

この範囲内であると、活性線を照射した際に非常に早く記録物が硬化し、透明性の高い記録物を得ることができる。また、複数のインクと併用して用いる際には、一層顕著な硬化性の良化が発現され、定着性・耐擦過性の高い記録物を得ることができる。さらに、平均粒子径が上記の範囲を下回ると、インク中の分散状態を長期間安定に保つことが困難になる。また耐光性が低下する。一方、上記の範囲を超えると、良好な透明性が得られず、

50

インクの硬化速度、及び硬化効率が低下する。

【0017】

〔動的散乱法による平均粒子径〕

本発明において、上記のとおり特に断らない限り色材の分散状態は動的散乱法により評価され、これにより色材粒子の平均粒子径が算出される。その原理は次のとおりである。粒径が約1nm～5μmの範囲にある粒子は、液中で並進・回転等のブラウン運動により、その位置・方位を時々刻々と変えている。したがって、これらの粒子にレーザー光を照射し、出てくる散乱光を検出すると、ブラウン運動に依存した散乱光強度の揺らぎが観測される。この散乱光強度の時間の揺らぎを観測することで、粒子のブラウン運動の速度（拡散係数）が得られ、さらには粒子の大きさを知ることができる。

10

【0018】

〔透過型電子顕微鏡観察による平均粒子径〕

また本発明において、インクに含まれる色材粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により粒子の形状を観察し、以下のようにして算出することもできる。

色材粒子を含むインクを、カーボン膜を貼り付けたCu200メッシュ上に希釈して載せて乾燥させ、TEM（日本電子製1200EX）を用いて10万倍で撮影した画像から粒子300個の径を測定して平均値を求める。

この際、上記のようにインクを前記Cu200メッシュ上で乾燥させるため、前記インク中に色材粒子が良好に分散した状態であっても、乾燥の過程で色材粒子が見かけ上凝集してしまい、正確な粒子径が判別しにくい場合がある。このような場合には、重なっていない独立した粒子300個の径を測定して平均値を求める。また、色材が球状でない場合は、粒子の長径（粒子の最も長い径）を測定する。

20

【0019】

本発明において、分散媒中の色材粒子に対して行った動的散乱法による算術平均粒子径が、TEM観察による平均粒子径に対して±20nmの範囲内の平均粒子径を示すことが好ましく、より好ましくは±15nmの範囲内であり、さらに好ましくは±10nmの範囲内である。この範囲内であると、分散媒体中に色材粒子が良好に分散し、本発明の効果を十分に発現できる。

【0020】

（色材粒子の単分散性）

本発明において、分散媒体中に分散している色材粒子の粒子径が単分散（粒子の粒径分布が狭いこと）であることが好ましい。インク中に含まれる色材粒子が単分散であることにより、粒径が大きい粒子の光散乱等の影響が軽減できるほか、例えばインクを用いて印字、記録等で凝集体形成する際には形成する凝集体の充填形態の制御等に有利である。インクの分散性を評価する指標としては、例えば動的散乱法で得られる算術平均粒子径において、全色材粒子数の90個数%を占めるような粒子径（ $D_{90}$ ）と、 $D_{10}$ 以下の粒子径を有する色材粒子の粒子数が、全色材粒子数の10個数%を占めるような粒子径（ $D_{10}$ ）との差（ $D_{90} - D_{10}$ ）を用いることができる。上記関係式において、粒径分布が狭いほど、 $D_{90}$ と $D_{10}$ の差はゼロに近づき、逆に、粒径分布が広い、つまり多分散性が大きいほど、 $D_{90}$ と $D_{10}$ の差は大きくなる。

30

40

【0021】

本発明においては、印画部の散乱成分を減少させ、透明性を高める観点から、前記 $D_{90}$ と $D_{10}$ の差が100nm以下である。さらにインクの硬化速度、及び硬化効率を向上させる観点から1～70nmであることがより好ましく、さらに2次色、3次色の鮮やかな発色と印画濃度を高め、耐擦過性を向上する観点から、1～50nmであることが特に好ましい。なおこの方法は、前述した透過型電子顕微鏡により観察される粒子径を用いて作製する粒径分布曲線でも適用することができる。

【0022】

特に、上述した色材粒子の単分散性は、色材粒子における低波長側の吸収の低減に非常に大きく寄与するため、上記範囲内であると硬化速度が非常に早くなる。なお、 $D_{90}$ と

50

$D_{10}$ の差が上記の上限値を超えると、インク液中の散乱成分が増し、記録物の硬化速度、及び硬化効率が低下する。本発明においては、上記の色材粒子の単分散度とし、さらに前述のように色材粒子の平均粒子径を1以上50nm未満としたことが相俟って、上記の良好な透明性とインクの硬化速度とを向上させる効果が特に顕著になる。

#### 【0023】

本発明において、“結晶構造を有する”とはインクに含まれる色材粒子について粉末X線回折分析を行ったときに、下記(i)及び(ii)のいずれでもないことをいう。

(i)非晶質特有のハローが観測されるとき。

(ii)下記に述べる測定方法によって決定される結晶子径が2nm(20)未満であるかアモルファス状態であると推定されるとき。

10

#### 【0024】

本発明において、結晶子径は次のようにして、測定及び算出される。

まず、Cu-K $\alpha$ 1線を用いたX線回折解析を行う。その後、 $2\theta = 4\text{deg} \sim 70\text{deg}$ の範囲において、最大強度を示すピークか、あるいは近接するピークと分離可能な十分に大きな強度を示すピークの半値幅を測定し、下記のScherrerの式により、結晶子径を算出する：

$$D = K \lambda / (\Delta 2\theta \cos \theta) \quad \dots \quad \text{Scherrerの式}$$

[D：結晶子径(nm、結晶子の大きさ)、 $\lambda$ ：測定X線波長(nm)、 $\theta$ ：結晶の大きさによる回折線の広がり(ラジアン)、 $\Delta 2\theta$ ：回折線のブラッグ角(ラジアン)、K：定数( $\theta$ とDの定数で異なる)]

20

#### 【0025】

一般に、 $\Delta 2\theta$ に半値幅 $\Delta 2\theta_{1/2}$ を用いる場合、 $K = 0.9$ となることが知られている。またCu-K $\alpha$ 1線の波長は、 $0.154050\text{nm}$ ( $1.54050\text{\AA}$ )であるので、本発明における結晶子径D(nm)は次式に基づいて計算される：

$$D = 0.9 \times 0.154050 / (\Delta 2\theta_{1/2} \cos \theta)$$

#### 【0026】

ここで、測定で得られたスペクトルのピークがブロードで、前記ピークの半値幅が判別できない場合は、結晶子径が2nm(20)未満(微結晶状態)であるかまたはアモルファス状態(非晶質)であると推定される。

30

#### 【0027】

本発明のインクにおいて、インクに含まれる色材粒子の結晶子径は、上記の方法で算出される結晶子径が $0.9\text{nm}$ (9)以上であることが耐光性を高める観点から好ましく、さらに $5\text{nm}$ (50)以上であることがより好ましく、さらに耐光性を高め、且つ透明性を維持する観点から、 $8\text{nm}$ (80)以上であることが特に好ましい。なお、結晶子径の上限はTEM観察(あるいはSEM観察)により算出された平均粒子径を超えない。

#### 【0028】

また、非晶質部分を多く有すると、活性表面が増え、ラジカル重合型のインクにおいては、酸素による重合阻害により硬化性が低下するか、あるいは保存安定性が悪化することが考えられる。

#### 【0029】

本発明のインクにおいては、各インクに含まれる粗大粒子あるいは粗大2次凝集体(1次粒子の凝集体を示す)が少ないことが好ましい。各インク中に含まれる色材粒子のうち $0.8\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する色材粒子の個数が、耐擦過性の観点から、 $1.2 \times 10^7$ 個/ml以下、好ましくは $1.0 \times 10^7$ 個/ml以下、更に吐出安定性と、硬化速度向上の観点から、特に好ましくは $0.8 \times 10^7$ 個/ml以下である。

40

#### 【0030】

なお、本発明において平均粒径及び( $D_{90} - D_{10}$ )で表される値は特に断らない限り下記の実施例に記載の方法で測定した値をいう。 $0.8\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する色材粒子の個数のカウントは、インクを $3\mu\text{m}$ 厚さにパー塗布した一定面積膜中の粒径 $0.8\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の個数を光学顕微鏡5000倍の倍率でカウントし、インク1ml中

50

の個数に換算したものである。本発明における色材粒子の平均粒子径は、顔料種、分散剤種、分散条件の選定により調整し、粗大粒子の個数は、ろ過条件（フィルターの選定、多段濾過、遠心分離の有無、など）により適宜調整をすることができる。

#### 【0031】

さらに、本発明の非水系インクは、インクを用いて印字・記録等をするために凝集体を形成するときの充填剤の量を大幅に軽減したり、その選択肢を豊富化したりすることができるため、従来のもに対して有利である。しかもナノメートルサイズの色材粒子がもつ濁りのない透明感のある鮮やかな色彩を呈し、カラーフィルター等の先端精密画像関連機器の色材や高性能インクジェットインクとして、近時の高い要求レベルを満たし好適に用いることができる。

10

#### 【0032】

本発明における色材粒子を構成する色材としては特に限定されず目的に応じて適宜選択することができる。色材として用いられる有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。

#### 【0033】

前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、などが挙げられる。前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

20

#### 【0034】

前記有機顔料としては、イエローインクの顔料として、C.I.ピグメント・イエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、14C、16、17、24、34、35、37、42、53、55、65、73、74、75、81、83、93、95、97、98、100、101、104、108、109、110、114、117、120、128、129、138、150、151、153、154、155、180等が挙げられ、特に、C.I.ピグメント・イエロー74が好ましい。マゼンタインクの顔料として、C.I.ピグメント・レッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、48(Ca)、48(Mn)、48:2、48:3、48:4、49、49:1、50、51、52、52:2、53:1、53、55、57(Ca)、57:1、60、60:1、63:1、63:2、64、64:1、81、83、87、88、89、90、101(ベンガラ)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、163、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219、269等、及びC.I.ピグメント・バイオレット19が挙げられ、特に、C.I.ピグメントレッド122が好ましい。シアンインクの顔料として、C.I.ピグメント・ブルー1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、16、17:1、22、25、56、60、C.I.パットブルー4、60、63等が挙げられ、特に、C.I.ピグメント・ブルー15:3が好ましい。

30

40

#### 【0035】

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、前記カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

#### 【0036】

50



黒色系のものとしては、カーボンブラックの具体例として、Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000 ULTRA II, Raven 3500, Raven 2000, Raven 1500, Raven 1250, Raven 1200, Raven 1190 ULTRA II, Raven 1170, Raven 1255, Raven 1080, Raven 1060, Raven 700 (以上、コロンビアン・カーボン社製)、Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Black Pearls L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 (以上、キャボット社製)、Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black 18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Printex 140V, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 (以上、デグッサ社製)、No. 25, No. 33, No. 40, No. 45, No. 47, No. 52, No. 900, No. 2200B, No. 2300, MCF-88, MA600, MA7, MA8, MA100 (以上、三菱化学社製)等を挙げることができる。但し、これらに限定されるものではない。

#### 【0037】

色材は、1種単独種で使用してもよく、また、上記した各群内もしくは各群間より複数種選択してこれらを組み合わせて使用してもよく、2種以上の顔料を用いた固溶体顔料であっても良い。

#### 【0038】

本発明の非水系インクにおける色材の含有量としては特に制限はないが、2質量%以上が好ましく、2~8質量%がより好ましく、3~6質量%がさらに好ましい。上記濃度範囲とすることにより、印画性とインクの保存安定性とを一層好適に両立することができ、また上述し活性エネルギー線による効果効率が一層良化する。

#### 【0039】

本発明の色材粒子としては、特に限定されないが、好ましくは色材を溶解した溶液および水性媒体を準備し、これら両者を接触させて析出させた色材の粒子(以下、ビルドアップ微粒子と表記する場合がある。)を用いることが好ましい。このようにして得られる色材の微粒子は、1次粒子径が非常に微細であり、分散が容易である。また、分散処理時において過大な粉碎エネルギーを必要とせず、分散過程において、色材粒子の破碎による活性表面の生成が少ないため、本発明のインクに使用した場合、重合阻害による硬化性低下を抑制することができる。

#### 【0040】

特に、色材粒子が微細で、且つ単分散であると、印画部において色材粒子の充填率が高くなりやすく、印画部の厚みが薄くなると考えられる。印画部分が薄膜になると、酸素重合阻害が起こりやすくなるが、以下のようにして得られる色材粒子を用いた場合、微細で、且つ単分散でありながら分散が容易であるため、硬化性低下の抑制効果がより顕著になる。

#### 【0041】

本発明におけるビルドアップ微粒子は、前記色材を溶解した溶液および水性媒体の少なくとも一方に分散剤(第1の分散剤)を含有させることが好ましい。さらに好ましい実施態様を挙げると以下のとおりである。

#### 【0042】

上記色材粒子は、  
(1)水不溶性色材(有機顔料)と第1の分散剤とを、アルカリ存在下の非プロトン性水

溶性有機溶剤に溶解させた溶液とする工程、(2)該溶液と水性媒体とを混合して、前記水不溶性色材の粒子及び第1の分散剤を、水を含む媒体中に分散させた分散体を得る工程、を有する製造方法により作製することができる。さらに、(3)前記水不溶性色材の粒子を再分散可能に凝集させた軟凝集体とし、該軟凝集体を前記分散体から分離する工程、(4)前記軟凝集体の凝集を解き再分散媒体に再分散する工程を有する製造方法を採用してもよい。水不溶性色材の結晶性を高めるために、(5)前記軟凝集体をエステル系溶媒、ケトン系溶媒、あるいはアルコール系溶剤に接触させる工程、(6)前記分散体、あるいは前記軟凝集体を加熱処理する工程を採用してもよい。上記工程(3)~(6)において第1の分散剤と同種もしくは異種の第2の分散剤を添加することが好ましい。このとき、非水系の分散体に切り替えられていれば、この媒体において分散性を示す分散剤を用いることが好ましい。このような点を考慮し、上記第1の分散剤を「水系分散剤」とよぶことがあり、第2の分散剤を「非水系分散剤」ということがある。なお、上記工程(1)において色材溶液および水性媒体のいずれかに顔料誘導体を溶解させてもよい。該顔料誘導体は、色材に対する添加量比率が、顔料粒子の安定性の観点から、質量比で50%以下の範囲が好ましく、5%以上30%以下がより好ましく、7%以上15%以下が特に好ましい。なお、本発明において非水系分散体ないし非水系インクというときには水を主媒体としないものをいい、インクの長期保存安定性を低下させたり、滲み、カラーブリード等を防止する観点から、水の含有率が10質量%未満に抑えられていることが好ましく、インクの光硬化速度の低下や、硬化膜の機械的強度の低下を防止する観点から、5質量%未満に抑えられていることがより好ましい。

10

20

#### 【0043】

上記非プロトン性溶剤としては、水に対する溶解度が5質量%以上であるものが好ましく用いられ、さらには水に対して自由に混合するものが好ましい。具体的には、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、ジオキサソ、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、ピリジン、プロピオニトリル、ブタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチレングリコールジアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が好ましい溶剤として挙げられ、中でもジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン又はアセトニトリル、テトラヒドロフランが好ましい。また、これらは1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。

30

上記非プロトン性溶剤の使用割合は特に限定されないが、色材のより良好な溶解状態と、所望とする微粒子径の形成の容易性、更に水性分散体の色濃度をより良好なものとするために、色材1質量部に対して2~500質量部、さらには5~100質量部の範囲で用いるのが好ましい。

#### 【0044】

上記非プロトン性溶剤に含有させるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどの無機塩基、トリアルキルアミン、ジアザビスクロウンデセン(DBU)、金属アルコキシドなどの有機塩基を、色材や分散剤を溶解させる目的に応じて適宜用いることができる。含有させるアルカリの量は特に限定されないが、無機塩基の場合、色材に対して1.0~30モル当量であることが好ましく、2.0~25モル当量であることがより好ましく、3~20モル当量であることが特に好ましい。有機塩基の場合は、色材に対して1.0~100モル当量であることが好ましく、5.0~100モル当量であることがより好ましく、20~100モル当量であることが特に好ましい。

40

#### 【0045】

本発明において、水性媒体とは、水単独または水に可溶性有機溶媒の混合溶媒である。このとき有機溶媒の添加は、色材や分散剤を均一に溶解するために水のみでは不十分な場合、および流路中を流通するのに必要な粘性を得るのに水のみでは不十分な場合などに用いることが好ましい。有機溶媒として例えば、アルカリ性の場合にはアミド系溶媒または含イオウ系溶媒であることが好ましく、含イオウ系溶媒であることがより好ましく、ジメチル

50

スルホキシド (DMSO) であることが特に好ましい。酸性の場合はカルボン酸系溶媒、イオウ系溶媒、またはスルホン酸系溶媒であることが好ましく、スルホン酸系溶媒であることがより好ましく、メタンスルホン酸であることが特に好ましい。なお、水性媒体には必要に応じて無機化合物塩や後述する分散剤等を溶解させてもよい。

#### 【0046】

色材を均一に溶解した溶液と水性媒体とを混合する実施態様は特に限定されない。例えば、水性媒体を攪拌しておきそこに水不溶性色材の溶液を添加する実施態様、該溶液及び水性媒体をそれぞれ長さのある流路に同一の長手方向に送りこみ、その流路を通過する間に両液を接触させ色材の微粒子を析出させる実施態様等が挙げられる。前者 (攪拌混合する実施態様) については、特に水性媒体中に供給管等を導入しそこから水不溶性色材の溶液を添加する液中添加による実施態様が好ましい。さらに具体的には、国際公開WO2006/121018号パンフレットの段落0036~0047に記載の装置を用いて液中添加を行うことができる。後者 (流路を用いて両者を混合する実施態様) については、例えば、特開2005-307154号公報の段落0049~52及び図1~図4、特願2006-78637号公報の段落0044~0050に記載のマイクロリアクターを用いることができる。

10

#### 【0047】

色材粒子を析出生成させる際の条件に特に制限はなく、常圧から亜臨界、超臨界条件の範囲を選択できる。常圧での温度は-30~100が好ましく、-10~60がより好ましく、0~30が特に好ましい。色材の溶液と水性媒体との混合比は体積比で1/50~2/3が好ましく、1/40~1/2がより好ましく、1/20~3/8が特に好ましい。粒子を析出させたときの混合液中の粒子濃度は特に制限されないが、溶媒1000mlに対して色材の粒子が10~40000mgの範囲であることが好ましく、より好ましくは20~30000mgの範囲であり、特に好ましくは50~25000mgの範囲である。

20

混合液を、加熱することも好ましい。顔料等の色材の結晶性が良くなり (強固な結晶が形成)、このような分散液を用いて調製したインクは安定性が向上し、また記録した画像の耐候性が顕著に向上する。加熱温度は50~120が好ましく、80~100がより好ましい。加熱処理の時間は、10分~3日間が好ましく、1時間~1日間がより好ましく、1~6時間が好ましい。加熱温度を高くしすぎたり、加熱時間を長くしすぎたりすると、粒子粗大化してしまうことがあり好ましくない。この間、液は静置しておいてもよいし、攪拌してもよい。

30

#### 【0048】

ビルドアップ微粒子の調製において、第1の分散剤としては、アルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に可溶であって、水不溶性色材と前記分散剤を溶解した溶液と水性媒体とを混合した際に、水性媒体中で色材含有粒子を形成することで分散効果を得ることができるものが適宜使用可能である。好ましくは、界面活性剤もしくは高分子化合物であって、その親水性部分がカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基及びアルキレンオキシドのうち1種以上を用いて構成されているものが利用される。さらに好ましくは、アルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に有機顔料と共に安定に溶解するものがよい。分散剤の親水性部分が第一、第二、第三級のアミノ基、第四級アンモニウム基など上記以外のものから選ばれるもののみで構成されている場合はアルカリを含む有機顔料の水性分散体において十分ではあるが分散安定化の程度が相対的に低くなる場合がある。

40

#### 【0049】

第1分散剤として好ましい高分子分散剤として、具体的にはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

また、その他分散剤として使用する高分子化合物として、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル

50

酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、アルケニルスルホン酸、ビニルアミン、アリルアミン、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルホスホン酸、ビニルピロリドン、アクリルアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミド及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、アルキレンオキサイドのいずれかになる官能基を有する単量体）から構成されるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの変性物、及びこれらの塩等が挙げられる。

【0050】

また、その他の分散剤として用いられる高分子化合物としては、アルブミン、ゼラチン、ロジン、シェラック、デンプン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然高分子化合物、およびこれらの変性物も好ましく使用することが出来る。また、これらの分散剤は、1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。

10

【0051】

第1分散剤の含有率は特に限定されるものではないが、色材1質量部に対して0.05質量部以上であることが好ましく、非プロトン性有機溶剤100質量部に対しては50質量部以下の範囲で用いるのが好ましい。分散剤が非プロトン性有機溶剤100この上限値を以下であると分散剤の色材溶液または水性媒体中での溶解性が良化し色材粒子が析出したときの分散性が顕著に良くなり、上記下限値以上になるとその分散性の安定化効果が顕著に高まる。

20

【0052】

本発明の非水系インクに含有される分散剤は上述の第1分散剤であっても、これとともに、あるいはこれとは別の第2の分散剤としてもよい。第1の分散剤と第2の分散剤とは同じでもよいし異なってもよいが、第2の分散剤として好ましい非水系分散剤として下記のもものが挙げられる。

【0053】

高分子分散剤としては、DisperBYK - 101、DisperBYK - 102、DisperBYK - 103、DisperBYK - 106、DisperBYK - 111、DisperBYK - 161、DisperBYK - 162、DisperBYK - 163、DisperBYK - 164、DisperBYK - 166、DisperBYK - 167、DisperBYK - 168、DisperBYK - 170、DisperBYK - 171、DisperBYK - 174、DisperBYK - 182（以上BYKケミー社製）、EFKA4010、EFKA4046、EFKA4080、EFKA5010、EFKA5207、EFKA5244、EFKA6745、EFKA6750、EFKA7414、EFKA7462、EFKA7500、EFKA7570、EFKA7575、EFKA7580（以上エフカアディティブ社製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100（サンノブコ製）等の高分子分散剤；ソルスパーズ（Solsperser）3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000、32000、36000、39000、41000、71000などの各種ソルスパーズ分散剤、（アビシア社製）；アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123（旭電化（株）製）及びイソネットS-20（三洋化成（株）製）楠本化成社製「ディスパロン KS-860、873SN、874（高分子分散剤）、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル型）」が挙げられる。また、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745（エフカ社製））、ソルスパーズ5000、12000、ソルスパーズ22000（アビシア社製）等の顔料誘導体もあわせて使用することができる。（上記、いずれも商品名）

30

40

【0054】

50

上記分散剤として又はこれとともに用いることができる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化合物、アルキルナフタレンスルホン酸塩化合物、脂肪酸塩化合物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化合物、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル化合物、アセチレングリコール化合物、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化合物等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩化合物、第4級アンモニウム塩化合物等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。なお、前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれ、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭62-135826号の各公報に記載されたものが挙げられる。

10

20

30

40

50

**【0055】**

具体的に、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、スルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、また、この他にもアルキルベタインやアミドベタインなどの両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを含めて、従来公知である界面活性剤およびその誘導体から適宜選ぶことができる。

**【0056】**

上記界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。

**【0057】**

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、*t*-オクチルフェノキシエチルポリオキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

**【0058】**

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、*t*-オクチルフェノキシエチルポリオキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

**【0059】**

カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、具体的には、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる。

## 【0060】

インクに含有させる分散剤として高分子分散剤を用いるとき、質量平均分子量で2,000~60,000のものが好ましい。本発明において単に分子量というときには質量平均分子量を意味し、また質量平均分子量は、特に断らない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（キャリア：テトラヒドロフラン）により測定されるポリスチレン換算の平均分子量である。

インクに含有させる分散剤の量は、色材に対する質量比として10%以上100%以下の範囲が好ましく、20%以上70%以下がより好ましく、40%以上50%以下であることが特に好ましい。上記範囲の分散剤の含有量とすることにより、共存するラジカル重合性化合物の良好な重合反応を維持しつつ色材の分散安定性を発揮し、インク中の各成分の相互作用を極めて良好に引き出すことができる。

10

## 【0061】

本発明の非水系インクをなす分散体においては、色材粒子を析出させた混合液を酸処理し、好ましくは凝集体の形成に酸を添加して処理し、粒子の凝集体を形成させることが好ましい。酸を用いた処理は、好ましくは、粒子を酸で凝集させてこれを溶剤（分散媒）と分離し、濃縮、脱溶剤および脱塩（脱酸）を行う工程を含む。系を酸性にすることで酸性の親水性部分による静電反発力を低下させ、粒子を凝集させることができる。

## 【0062】

ここで用いる酸としては、沈殿し難い微粒子となっているものを凝集させて、スラリー、ペースト、粉状、粒状、ケーキ状（塊状）、シート状、短繊維状、フレーク状などにして通常の方法によって効率よく溶剤と分離できる状態にするものであれば、いかなるものでも使用できる。さらに好ましくは、アルカリと水溶性の塩を形成する酸を利用するのがよく、酸自体も水への溶解度が高いものが好ましい。また脱塩を効率よく行うために、加える酸の量は粒子が凝集する範囲でできるだけ少ない方がよい。具体的には塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、メタンスルホン酸などが挙げられるが、塩酸、酢酸および硫酸が特に好ましい。酸によって容易に分離可能な状態にされた顔料粒子の水性分散液は遠心分離装置や濾過装置またはスラリー固液分離装置などで容易に分離することができる。この際、希釈水の添加、またはデカンテーションおよび水洗の回数を増やすことで脱塩、脱溶剤の程度を調節することができる。

20

## 【0063】

ここで得られた凝集体は、不溶な水や水溶性有機溶剤を除去するため、必要に応じてスプレードライ法、遠心分離乾燥法、濾過乾燥法または凍結乾燥法などのような乾燥法により、微粉末として用いることができる。

30

## 【0064】

また、本発明の前記インクをなす分散体において、色材は結晶構造を有するものであることが好ましく、この結晶構造を形成するために、前記粒子の軟凝集体を有機溶媒と接触させることが好ましい。この有機溶媒としては、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒、脂肪族系溶媒が好ましく、エステル系溶媒、ケトン系溶媒がより好ましく、エステル系溶媒が特に好ましい。エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、乳酸エチル、2-(1-メトキシ)プロピルアセテートなどが挙げられる。ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-ブタノールなどが挙げられる。芳香族系溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。脂肪族系溶媒としては、例えばn-ヘキサン、シクロヘキサンなどが挙げられる。メタノール、酢酸エチル、アセトン、乳酸エチルが好ましく、中でも、アセトン及び乳酸エチルが特に好ましい。

40

## 【0065】

上記有機溶媒の使用量は特に限定されないが、例えば色材100質量部に対して0.01~10000質量部を使用することが好ましい。本発明のインクをなす分散体に含まれる上記有機溶媒の量は特に限定されないが、0.0001~1質量%であることが実際の

50

である。

【0066】

得られた凝集体を上記の有機溶媒に接触させる方法は特に限定されないが、接触させた後に凝集体と有機溶媒を分離できる方法が好ましい。また、分離の際に、有機溶媒が液状のまま分離できる方法が好ましく、例えばデカンテーションやフィルター濾過などが好ましい。

【0067】

理由は定かではないが、上記の有機溶媒による接触処理を行うことにより、分散体に含まれる色材粒子の粒子径を増大させることなく、結晶子径を増大させることができる。すなわち、粒子の析出時の一次粒子径を維持したまま、色材粒子の結晶性を高めることができる。さらには、後述する再分散処理において、粒子の析出時の一次粒子径を維持したまま媒体に再分散することが可能であり、高い分散安定性も維持される。また、上記の処理を行うことにより、凝集体の再分散体を高濃度化した場合でも低粘度が維持できる。さらにはインクジェット用記録液として用いた場合に、良好な吐出性を有する。これらの作用は、分散体を上記の有機溶媒に接触させ、その後分離することにより、分散体に含まれる過剰な分散剤を遊離させ除去したために発現されたものと推測される。

【0068】

この際、前記分散体における色材粒子の表面付近にある分散剤は色材粒子に強く固着されているため、前記色材粒子の粒子径が増大することがなく、後述する再分散処理後であっても粒子の析出時の一次粒子径を保ちつつ、高い分散安定性が維持される。

また、本発明における軟凝集体を媒体へ分散させる際に多大なエネルギーを必要とせず、容易に分散させることができる。理由は定かではないが、本発明における色材粒子表面の色材自体の露出部分が少ないため、色材粒子の凝集が強固になりにくいと推測する。

【0069】

本発明において、凝集した粒子を再度分散させる際には、前述した第2の分散剤が好適に用いられる。分散処理の手段としては、従来公知の方法を用いてもよく、例えばサンドミル、ビーズミル、ボールミル、ディゾルバーなどの分散機や、超音波処理等、必要に応じた手段を用いることができる。

【0070】

このとき、あらかじめ凝集した粒子に、分散媒体を組成する化合物と分散剤、さらには、分散媒体への分散を補助する化合物を加え、ペースト状態あるいはスラリー状態にしたものを用いても良い。さらに、再分散の効率を高める目的、および水や水溶性有機溶剤等を除去する目的で加熱、冷却、または蒸留などを行うことができる。

【0071】

本発明の非水系インクに含有させるラジカル重合性化合物は特に限定されず、通常ラジカル重合性化合物を用いることができる。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9-80675号等の各公報に記載されている光重合性組成物を用いた光硬化型材料が知られている。ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態を持つものが含まれる。ラジカル重合性化合物は目的とする特性を向上するために任意の比率で1種を含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。

【0072】

本発明に用いることができるラジカル重合性化合物としては、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基及びN-ビニル基よりなる群から選択されたエチレン性不飽和二重結合基を有するラジカル重合性モノマーを好ましく例示できる。また、ラジカル重合性化合物として、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基及びN-ビニル基よりなる群から選択されたエチレン性不飽和二重結合基を1つのみ有する単官能ラ

10

20

30

40

50

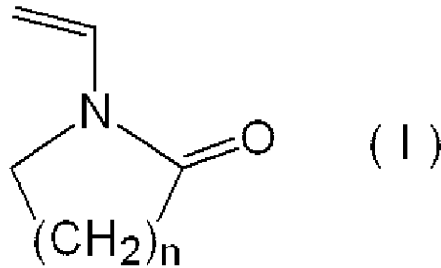
ジカル重合性モノマーを用いることが好ましく、さらに、前記単官能ラジカル重合性モノマーを組成物中に65質量%以上含有することが好ましい。

【0073】

本発明に用いることができるラジカル重合性化合物としては、N-ビニル基を有する環状モノマーを使用することがより好ましく例示でき、N-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、N-ビニルラクタム類を使用することがより好ましく、N-ビニルラクタム類を使用することがさらに好ましい。N-ビニルラクタム類の好ましい例として、下記式(I)で表される化合物が挙げられる。

【0074】

【化1】



10

【0075】

式(I)中、nは1~5の整数を表し、組成物が硬化した後の柔軟性、被記録媒体との密着性、及び、原材料の入手性の観点から、nは2~4の整数であることが好ましく、nが2又は4であることがより好ましく、nが4である、すなわちN-ビニルカプロラクタムであることが特に好ましい。N-ビニルカプロラクタムは安全性に優れ、汎用的で比較的安価に入手でき、特に良好な硬化性、及び硬化膜の被記録媒体への密着性が得られるので好ましい。また、上記N-ビニルラクタム類は、ラクタム環上にアルキル基、アール基等の置換基を有していてもよく、飽和又は不飽和環構造を連結していてもよい。N-ビニルラクタム類は比較的融点が高い化合物であるため、N-ビニルラクタム類を使用する場合、インク組成物又は表面コート用組成物中においてそれぞれ40質量%以下の含有率であると、0以下の低温下でも良好な溶解性を示し、また、インク組成物又は表面コート用組成物の取り扱い可能温度範囲が広くなり好ましい。

20

30

【0076】

また、本発明に用いることができるラジカル重合性化合物としては、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、及び/又は、ビニルエーテル基を有する環状モノマーがより好ましく例示でき、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、及び/又は、メタクリルアミド基を有する環状モノマーがさらに好ましく例示できる。環状モノマーとしては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピリジニル基等の芳香族基、テトラヒドロフルフリル基、ピペリジニル基等の含ヘテロ環状基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基等の炭化水素環状基を有するモノマーが挙げられる。

40

【0077】

アクリレート基、メタクリレート基、及び/又は、アクリルアミド基を有する環状モノマーとして、好ましくは、ノルボルニル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、ジシクロデシル(メタ)アクリレート、トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルフォリン、2-ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、EO変成クレゾール(メタ)アクリレー

50



ト、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変成テトラヒドロフルフリルアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート(メタ)アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、N-フタルイミドエチル(メタ)アクリレート、ペンタメチルピペリジル(メタ)アクリレート、テトラメチルピペリジル(メタ)アクリレート、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-(1,1-ジメチル-2-フェニル)エチルアクリルアミド、N-ジフェニルメチルアクリルアミド、Nフタルイミドメチルアクリルアミド、N-(1,1'-ジメチル-3-(1,2,4-トリアゾール-1-イル))プロピルアクリルアミド、5-(メタ)アクリロイルオキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサシクロヘキサンが例示できる。

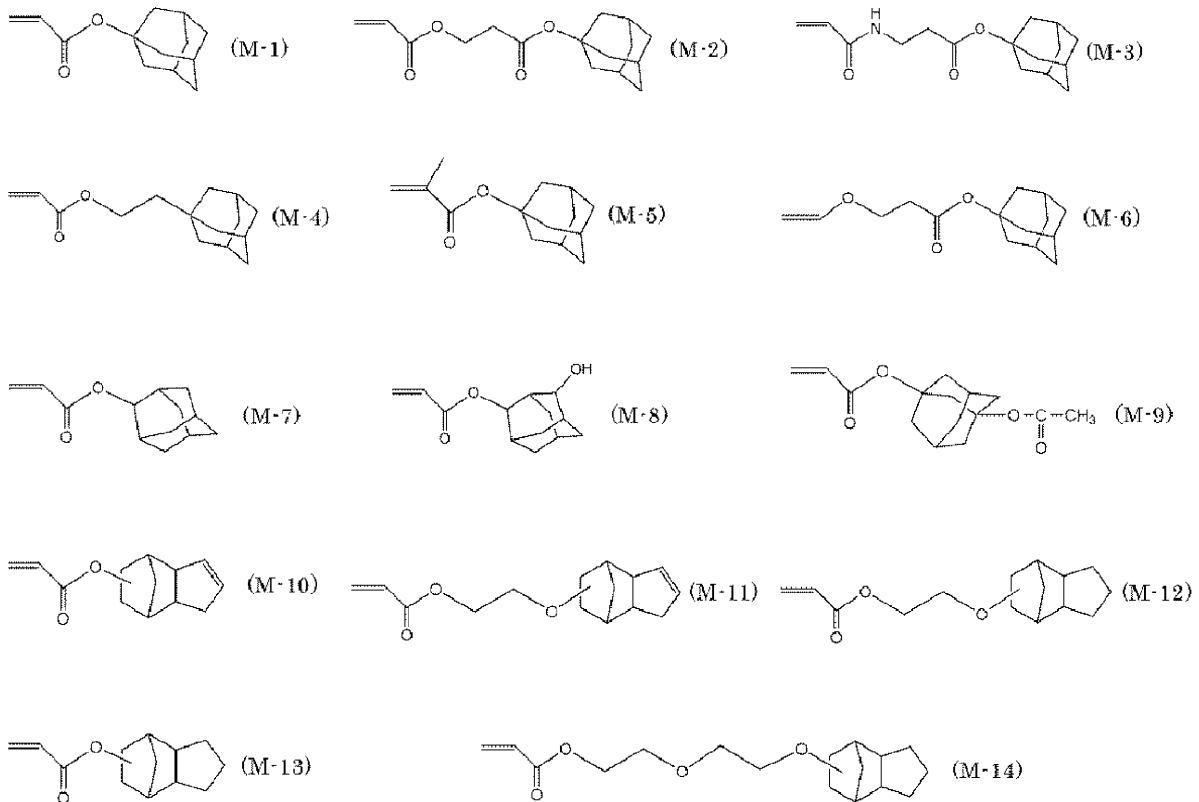
10

## 【0078】

また、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、及び/又は、ビニルエーテル基を有する環状モノマーとして下記に示す(M-1)~(M-29)も好ましく例示できる。なお、後述する化学式の一部において、炭化水素鎖を炭素(C)及び水素(H)の記号を省略した簡略構造式で記載する。

## 【0079】

## 【化2】



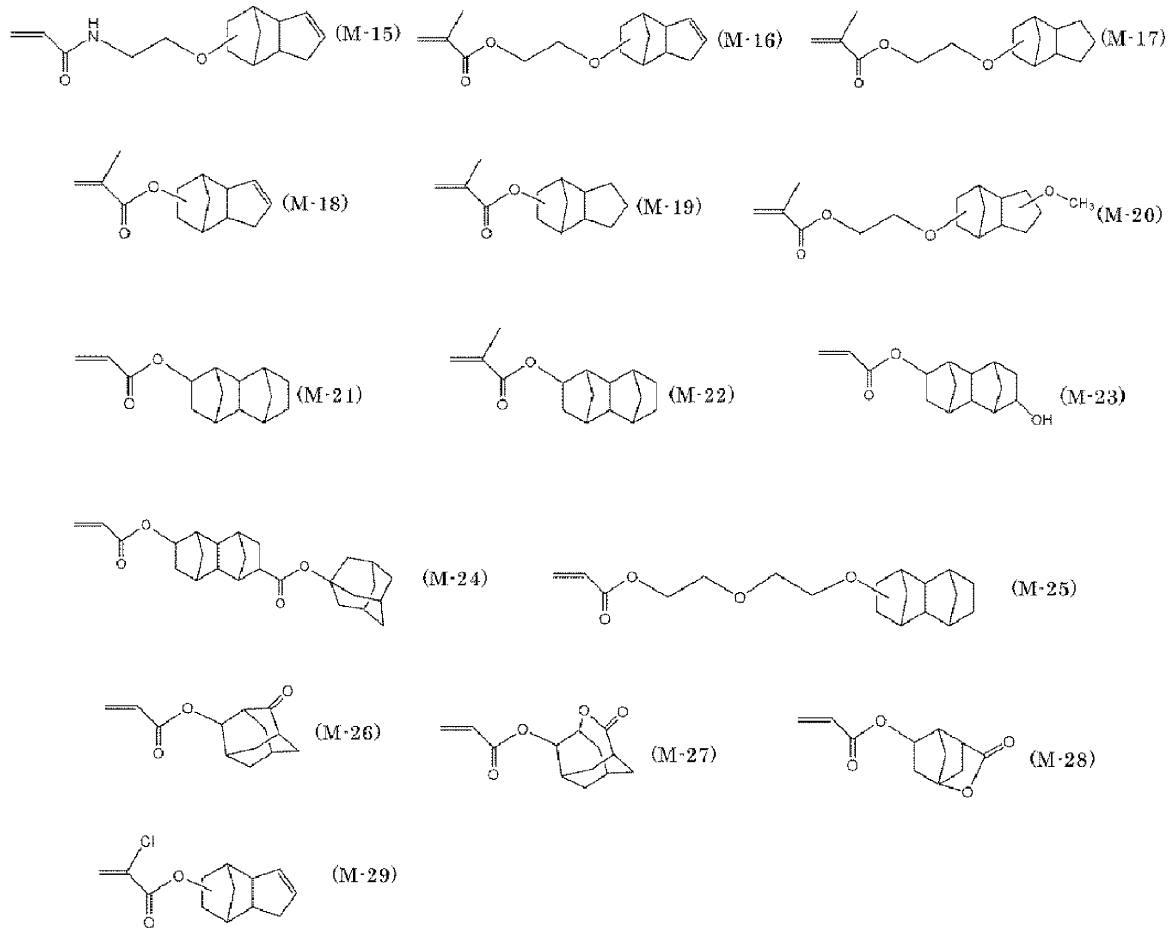
20

30

40

## 【0080】

## 【化 3】



10

20

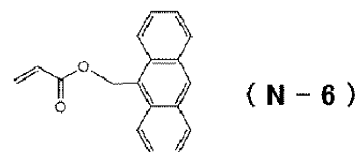
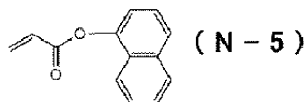
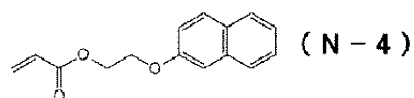
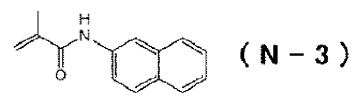
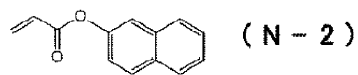
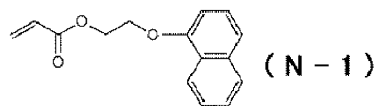
## 【 0 0 8 1 】

また、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、及び/又は、メタクリルアミド基を有する環状モノマーとして下記に示す (N - 1) ~ (N - 28) も好ましく例示できる。

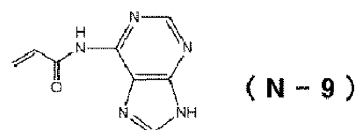
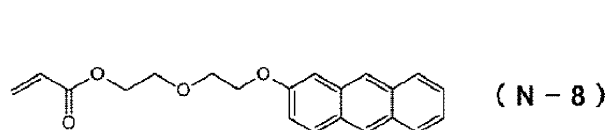
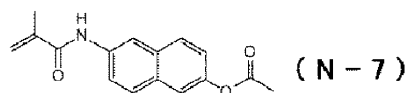
30

## 【 0 0 8 2 】

【化 4】



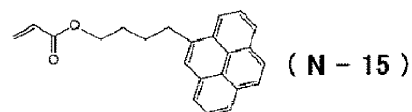
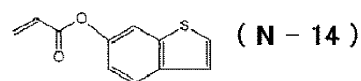
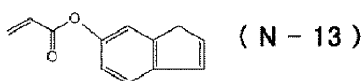
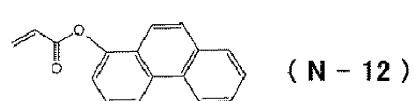
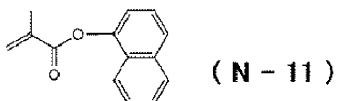
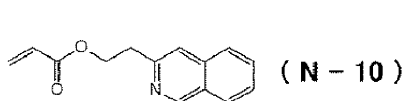
10



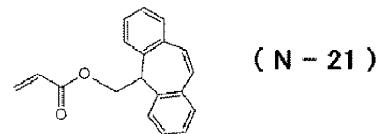
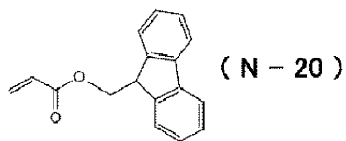
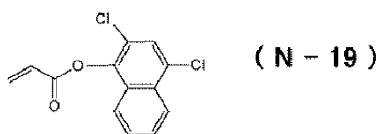
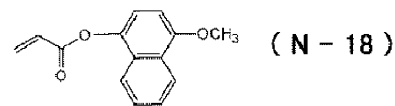
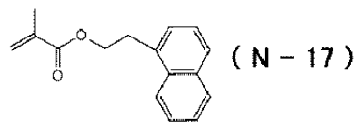
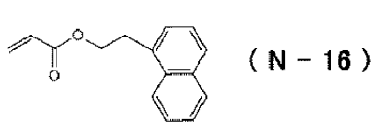
20

【 0 0 8 3 】

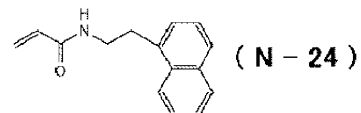
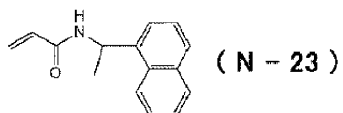
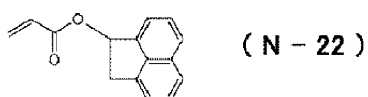
【化 5】



30



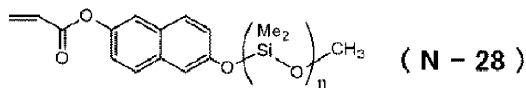
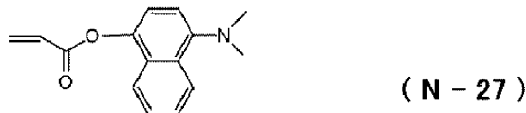
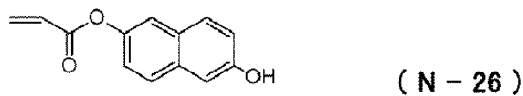
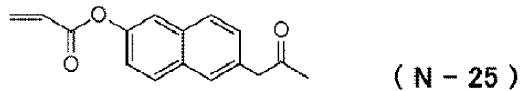
40



【 0 0 8 4 】

50

## 【化 6】



10

## 【 0 0 8 5 】

ラジカル重合性モノマーとして必要に応じて、下記非環状単官能モノマーをあわせて使用することもできる。非環状単官能モノマーは比較的 low 粘度であり、組成物を低粘度化する目的においても好ましく使用できる。ただし、硬化膜のべとつきを抑えることや、成形加工時にキズ等を発生させない高い膜強度を与えるという観点で、下記非環状単官能モノマーが組成物全体に占める割合は、20質量%以下であることが好ましく、より好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。

20

## 【 0 0 8 6 】

具体的には、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコールアクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリテトラエチレングリコール(メタ)アクリレートモノメチルエーテル等が例示できる。

30

## 【 0 0 8 7 】

ラジカル重合性モノマーとして必要に応じて、下記多官能モノマーをあわせて使用することもできる。多官能モノマーを含有することで、硬化性に優れ、高い硬化膜強度を有する組成物が得られる。ただし、成形加工に適する硬化膜延伸性を保持する観点で、下記多官能モノマーが組成物全体に占める割合は、15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

具体的には、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジ(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、1,9-ノナンジオールジ(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アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、変性グリセリントリアクリレート、変性ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレ

40

50

ート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0088】

本発明の非水系インク中の重合性モノマーは、60～95質量%であることが好ましく、65～90質量%であることがより好ましく、70～90質量%であることがさらに好ましい。重合性モノマーを上記範囲内とすることにより、本発明に特有の活性エネルギー線によるインク硬化性と透明感のある色相の良さが一層際立つ。

【0089】

上記重合性モノマーのうち、少なくとも1つは単官能モノマーであることが好ましく、少なくとも1つは単官能アクリレートであることがより好ましい。単官能モノマーを用いると十分な硬化性に加え、硬化膜柔軟性が十分得られるので好ましい。単官能ラジカル重合性モノマーが組成物中に占める割合は、1～90質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましく、65～90質量%であることがさらに好ましい。重合性モノマーとして2官能以上のモノマー（多官能モノマー）を有する場合、該2官能以上のモノマーが組成物中に占める割合は、0.5～50質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、0.5～20質量%であることがさらに好ましい。上記各種のモノマーが上記範囲内であると、硬化性、柔軟性に優れ、また、粘度が適度であるため好ましい。

【0090】

本発明の非水系インクに用いることができるラジカル重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、(c)芳香族オニウム塩化合物、(d)有機過酸化物、(e)チオ化合物、(f)ヘキサアリール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、(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、及び(m)アルキルアミン化合物等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は、上記(a)～(m)の化合物を単独若しくは組み合わせて使用してもよい。本発明におけるラジカル重合開始剤は単独もしくは2種以上の併用によって好適に用いられる。

【0091】

(a)芳香族ケトン類、及び、(e)チオ化合物の好ましい例としては、「RADIATION CURING IN POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY」J. P. FOUASSIER J. F. RABEK (1993)、pp. 77～117記載のベンゾフェノン骨格又はチオキサントン骨格を有する化合物等が挙げられる。また、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルホスフィン化合物、及び、(e)チオ化合物より好ましい例としては、特公昭47-6416号公報記載の - チオベンゾフェノン化合物、特公昭47-3981号公報記載のベンゾインエーテル化合物、特公昭47-22326号公報記載の - 置換ベンゾイン化合物、特公昭47-23664号公報記載のベンゾイン誘導体、特開昭57-30704号公報記載のアロイルホスホン酸エステル、特公昭60-26483号公報記載のジアルコキシベンゾフェノン、特公昭60-26403号公報、特開昭62-81345号公報記載のベンゾインエーテル類、特公平1-34242号公報、米国特許第4,318,791号、ヨーロッパ特許0284561A1号記載の - アミノベンゾフェノン類、特開平2-211452号公報記載のp-ジ(ジメチルアミノベンゾイル)ベンゼン、特開昭61-194062号公報記載のチオ置換芳香族ケトン、特公平2-9597号公報記載のアシルホスフィンスルフィド、特公平2-9596号公報記載のアシルホスフィン、特公昭63-61950号公報記載のチオキサントン類、特公昭59-42864号公報記載のクマリン類等を挙げることができる。

【0092】

ベンゾフェノン化合物としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタロフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルスルフィド等が例示できる。また、チオキサントン化合物としては、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、2-クロロチオキサントン等が例示できる。

10

20

30

40

50

## 【0093】

また、(a)芳香族ケトンとしては、1-ヒドロキシケトンが好ましく、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る。これらの中でも、(a)芳香族ケトンとしては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン化合物が特に好ましい。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とは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び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を意味するものである。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うる範囲で任意に選択することができ、具体的にはアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)が例示できる。

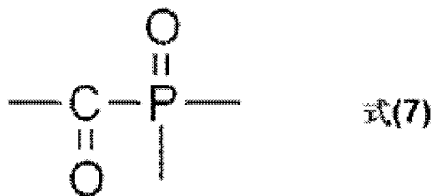
10

## 【0094】

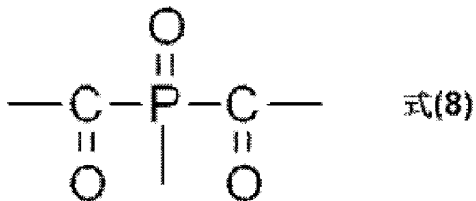
また、(b)アシルホスフィン化合物としては、アシルホスフィンオキサイド化合物が好ましい。アシルホスフィンオキサイド化合物としては、化合物の構造中に式(7)又は式(8)の構造式を有するものが例示できる。特に、アシルホスフィンオキサイド化合物としては、式(9)又は式(10)の化学構造を有するものが特に好ましい。

## 【0095】

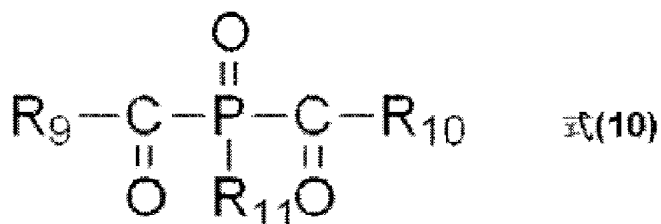
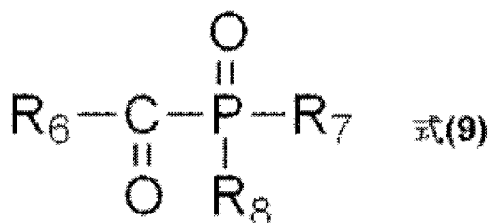
## 【化7】



20



30



40

式中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ はメチル基又はエチル基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。式中、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ はメチル基又はエチル基を置換基として有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。

## 【0096】

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、モノアシルホスフィンオキサイド化合物

50

及びビスアシルホスフィンオキサイド化合物等を使用することができ、モノアシルホスフィンオキサイド化合物としては、公知のモノアシルホスフィンオキサイド化合物を使用することができる。例えば特公昭60-8047号公報、特公昭63-40799号公報に記載のモノアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。具体例としては、イソブチリルメチルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリルフェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2-エチルヘキサノイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、ピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、p-トルイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、o-トルイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2,4-ジメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、p-三級ブチルベンゾイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、アクリロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、イソブチリルジフェニルホスフィンオキサイド、2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキサイド、o-トルイルジフェニルホスフィンオキサイド、p-三級ブチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、3-ピリジルカルボニルジフェニルホスフィンオキサイド、アクリロイル-ジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイルフェニルホスフィン酸ビニルエステル、アジポイルビスジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイルジフェニルホスフィンオキサイド、p-トルイルジフェニルホスフィンオキサイド、4-(三級ブチル)ベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、テレフタロイルビスジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、パーサトイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-メチル-シクロヘキサノイルジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル及びピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0097】

ビスアシルホスフィンオキサイド化合物としては公知のビスアシルホスフィンオキサイド化合物が使用できる。例えば特開平3-101686号、特開平5-345790号、特開平6-298818号に記載のビスアシルホスフィンオキサイド化合物が挙げられる。具体例としては、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-クロロフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)デシルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-オクチルフェニルホスフィンオキサイド、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、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メトキシ-1-ナフトイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-クロロ-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

## 【0098】

これらの中でも、本発明において、アシルホスフィンオキサイド化合物としては、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド(Irgacure 819:チバスペシャルティケミカルズ社製)、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、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(Darocur TPO:チバスペシャルティケミカルズ社製、Lucirin TPO:BASF社製)などが好ましい。

## 【0099】

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

10

20

30

## 【0100】

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

40

## 【0101】

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

40

## 【0102】

(g)ケトオキシムエステル化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-

50



2 - オン、2 - アセトキシイミノペンタン - 3 - オン、2 - アセトキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイロキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、3 - p - トルエンシルホニルオキシイミノブタン - 2 - オン、2 - エトキシカルボニルオキシイミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

【0103】

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

【0104】

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

10

【0105】

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

【0106】

上記チタノセン化合物の具体例としては、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ジ - クロライド、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - フェニル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4, 6 - トリフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - 2, 6 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - シクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオロフェニ - 1 - イル、ジ - メチルシクロペンタジエニル - Ti - ビス - 2, 4 - ジフルオロフェニ - 1 - イル、ビス(シクロペンタジエニル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (ピリ - 1 - イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (メチルスルホンアミド)フェニル〕チタン、ビス(シクロペンタジエニル)ビス〔2, 6 - ジフルオロ - 3 - (N - プチルピアロイル - アミノ)フェニル〕チタン等を挙げることができる。

20

30

【0107】

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

40

【0108】

(l) 炭素八口ゲン結合を有する化合物の好ましい例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan、42、2924(1969)記載の化合物、英国特許 1388492号明細書記載の化合物、特開昭 53 - 133428号公報記載の化合物、独国特許 3337024号明細書記載の化合物等を挙げることができる。

50

## 【0109】

また、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem.、29、1527(1964)記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物等を挙げることができる。ドイツ特許第2641100号に記載されているような化合物、ドイツ特許第3333450号に記載されている化合物、ドイツ特許第3021590号に記載の化合物群、あるいはドイツ特許第3021599号に記載の化合物群、等を挙げることができる。

## 【0110】

本発明に用いることができるインク組成物又は表面コート用組成物において、重合開始剤の総使用量は、それぞれ、重合性モノマーの総使用量に対して、好ましくは0.01~35質量%、より好ましくは0.5~20質量%、さらに好ましくは1.0~15質量%の範囲である。0.01質量%以上であると、組成物を十分硬化させることができ、35質量%以下であると、硬化度が均一な硬化膜を得ることができる。また、本発明に用いることができるインク組成物又は表面コート用組成物に後述する増感剤を用いる場合、重合開始剤の総使用量は、それぞれ、増感剤に対して、重合開始剤：増感剤の質量比で、好ましくは200：1~1：200、より好ましくは50：1~1：50、さらに好ましくは20：1~1：5の範囲である。

10

## 【0111】

本発明のインクには、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、樹脂微粒子、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、pH調整剤、防錆剤、酸化防止剤、乳化安定剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

20

## 【0112】

前記樹脂微粒子としては、例えば、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、パラフィン系樹脂、フッ素系樹脂等の微粒子、又はこれらを含むポリマーラテックスを用いることができる。

アクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂の微粒子、又はこれらを含むポリマーラテックスを好ましい例として挙げることができる。

30

## 【0113】

樹脂微粒子又はポリマーラテックスを添加してインクジェット用インクを調製する場合、樹脂微粒子又はポリマーラテックスは、定着性を高める点で、顔料分散物を調製する際に顔料等と同時に添加することが好ましい。

## 【0114】

樹脂微粒子の質量平均分子量は、1万以上20万以下が好ましく、より好ましくは10万以上20万以下である。樹脂微粒子の平均粒径は、10nm~1μmの範囲が好ましく、10~200nmの範囲がより好ましく、20~100nmの範囲が更に好ましく、20~50nmの範囲が特に好ましい。樹脂微粒子の添加量は、インクジェット用インクに対して、0.5~20質量%が好ましく、3~20質量%がより好ましく、5~15質量%がさらに好ましい。樹脂微粒子のガラス転移温度(Tg)は、30以上であることが好ましく、40以上がより好ましく、50以上がさらに好ましい。

40

## 【0115】

また、ポリマーラテックスのポリマー粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの、又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。また、単分散の粒径分布を持つポリマー微粒子を、2種以上混合して使用してもよい。

## 【0116】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニ

50

ッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0117】

褪色防止剤としては、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。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、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、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

【0118】

防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

10

【0119】

pH調整剤としては、調合されるインクジェット記録液に悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

20

【0120】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

【0121】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤などが挙げられる。

【0122】

キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

30

【0123】

本発明のインクには、特定の活性エネルギー線を吸収して上記重合開始剤の分解を促進させるために増感剤を添加してもよい。増感剤は、特定の活性エネルギー線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、重合開始剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより重合開始剤は化学変化を起こして分解し、ラジカル、酸或いは塩基を生成する。本発明に用いることができる増感剤としては、増感色素を用いることが好ましい。好ましい増感色素の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ350nmから450nm域に吸収波長を有するものを挙げるができる。多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン）。

40

【0124】

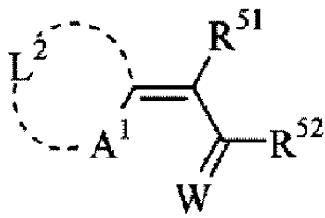
より好ましい増感色素の例としては、下記式(I X)~(X I I I)で表される化合物

50

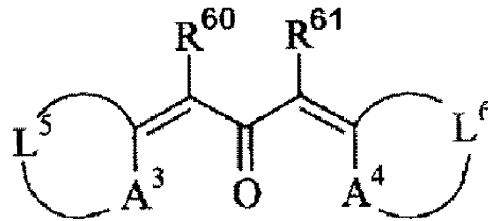
が挙げられる。

【0125】

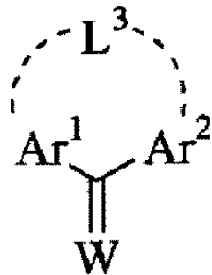
【化8】



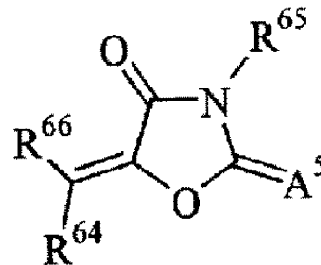
(IX)



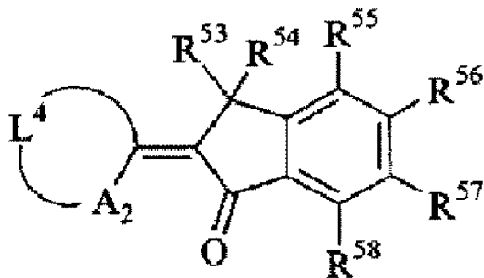
(XII)



(X)



(XIII)



(XI)

【0126】

式 (IX) 中、 $A^1$  は硫黄原子又は  $NR^{50}$  を表し、 $R^{50}$  はアルキル基又はアリアル基を表し、 $L^2$  は隣接する  $A^1$  及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子群を表し、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子群を表し、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$  は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。 $W$  は酸素原子又は硫黄原子を表す。式 (X) 中、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  はそれぞれ独立にアリアル基を表し、 $-L^3-$  による結合を介して連結している。ここで  $L^3$  は  $-O-$  又は  $-S-$  を表す。また、 $W$  は式 (IX) に示したものと同義である。式 (XI) 中、 $A^2$  は硫黄原子又は  $NR^{59}$  を表し、 $L^4$  は隣接する  $A^2$  及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子群を表し、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$  及び  $R^{58}$  はそれぞれ独立に一価の非金属原子群の基を表し、 $R^{59}$  はアルキル基又はアリアル基を表す。式 (XII) 中、 $A^3$ 、 $A^4$  はそれぞれ独立に  $-S-$ 、 $-NR^{62}$  又は  $-NR^{63}$  を表し、 $R^{62}$ 、 $R^{63}$  はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリアル基を表し、 $L^5$ 、 $L^6$  はそれぞれ独立に、隣接する  $A^3$ 、 $A^4$  及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子群を表し、 $R^{60}$ 、 $R^{61}$  はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子群であるか又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。式 (XIII) 中、 $R^{66}$  は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、 $A^5$  は酸素原子、硫黄原子又は  $=NR^{67}$  を表す。 $R^{64}$ 、 $R^{65}$  及び  $R^{67}$  はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子群を表し、 $R^{67}$  と  $R^{64}$ 、及び  $R^{65}$  と  $R^{67}$  はそれぞれ互いに脂肪族性又は芳香族性の環を形成するため結合することができる。式 (IX) ~ (XIII) で表される化合物の好ましい具体例としては、以下に示す (E-1) ~ (E-20) が挙げられる。

【0127】

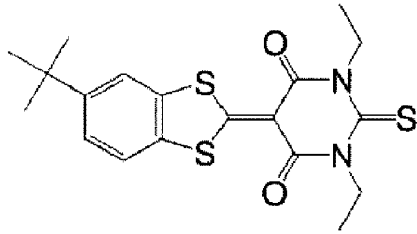
10

20

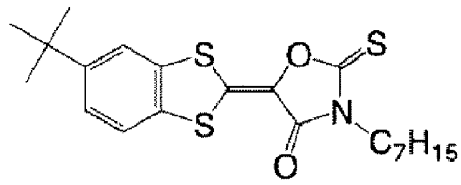
30

40

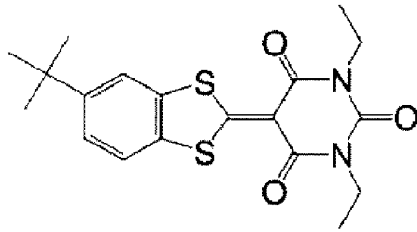
【化9】



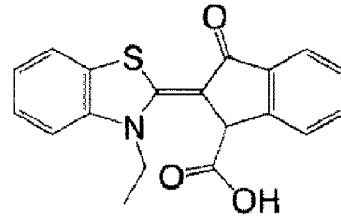
(E-1)



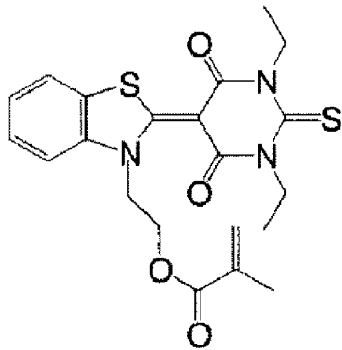
(E-2)



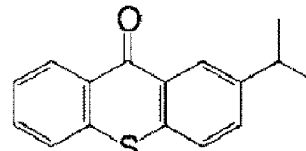
(E-3)



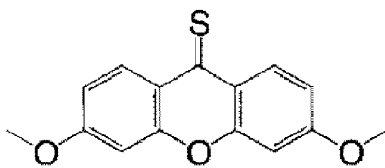
(E-4)



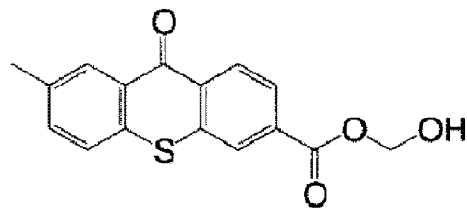
(E-5)



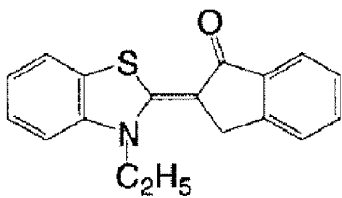
(E-6)



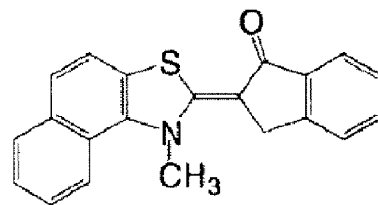
(E-7)



(E-8)



(E-9)



(E-10)

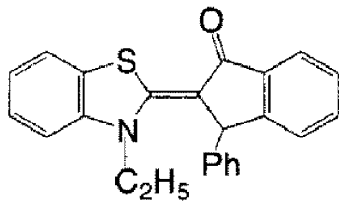
10

20

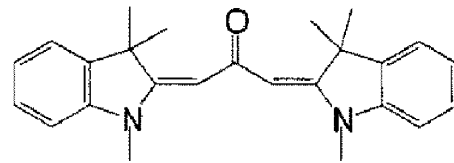
30

40

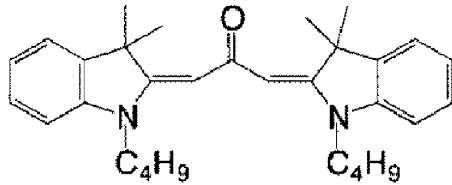
【化 1 0】



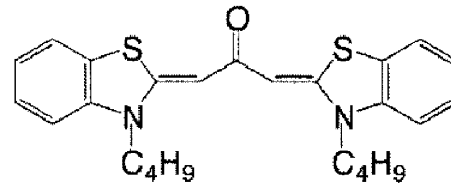
(E-11)



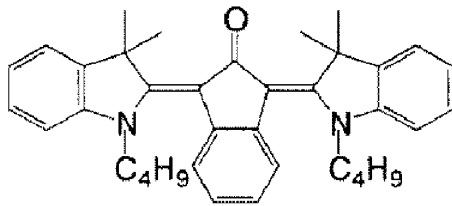
(E-12)



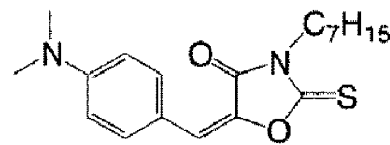
(E-13)



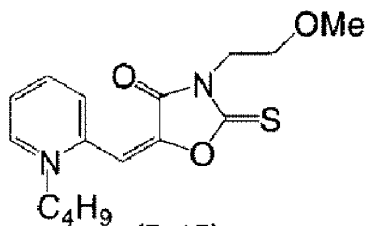
(E-14)



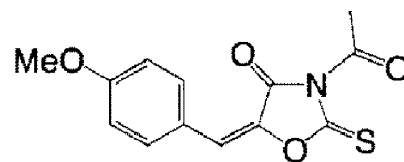
(E-15)



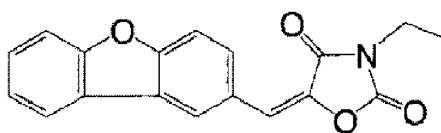
(E-16)



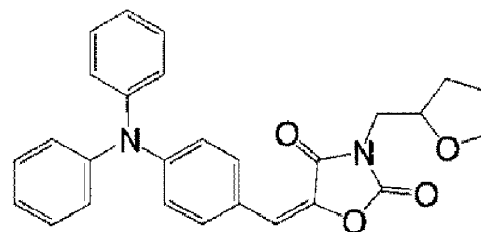
(E-17)



(E-18)



(E-19)



(E-20)

【 0 1 2 9】

インク中の増感剤の含有量は使用目的により適宜選択されるが、インク全体の質量に対し、それぞれ0.05～4質量%であることが好ましい。

【 0 1 3 0】

本発明に用いることができる組成物は、共増感剤を含有することも好ましい。本発明において共増感剤は、増感色素の活性エネルギー線に対する感度を一層向上させる、ある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。このような共増感剤

10

20

30

40

50

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

【0131】

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

10

【0132】

また別の例としては、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)、特願平6-191605号記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

20

【0133】

組成物中における共増感剤の含有量は使用目的により適宜選択されるが、インク組成物又は表面コート用組成物全体の質量に対し、それぞれ0.05~4質量%であることが好ましい。

【0134】

本発明のインクの表面張力(20℃)としては、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上40mN/m以下である。表面張力は、表面張力計(協和界面科学(株)製、表面張力計CBVP-Z等)を用いて、ウィルヘルミー法で液温20℃、60%RHにて測定される値である。表面張力は、例えば界面活性剤を含有することで所望の範囲に調整することができる。

30

【0135】

また本発明のインクジェット記録液の20℃での粘度は、吐出性の観点から、5mPa·s以上20mPa·s以下であることが好ましく、より好ましくは5.5mPa·s以上18mPa·s未満、更に好ましくは6mPa·s以上16mPa·s未満である。更に本発明のインクジェット記録液の40℃での粘度は、3mPa·s以上15mPa·s以下であることが好ましく、より好ましくは3.5mPa·s以上12mPa·s未満、更に好ましくは4mPa·s以上10mPa·s未満である、粘度は、例えば、水溶性有機溶剤の分子量や含有量等を変更することで所望の範囲に調整することができる。本発明においては、前記第1の水溶性有機溶剤を含むことで、より容易に所望の範囲に調整することができる。粘度は、TV-22形粘度計(東機産業株式会社製)を用い、20℃または40℃で測定されるものである。

40

【0136】

本発明の非水系インクを用いて通常の方法により印刷して記録物とすることができる。例えば、インクジェット方式として、インク等の微小な液滴を再現性よく形成して飛ばし、所望の場所にその液滴を着地させる方式である。インクジェット方式を用いて画像や表面コート層を形成するには、以下に述べるインクジェット記録装置を好適に用いることができる。

50

## 【0137】

好ましいインクジェット記録方法として、インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する方法が挙げられる。なお、本発明に好ましいインクジェット記録方法として特開2003-306623号公報の段落番号0093~0105の記載が適用できる。

10

## 【0138】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり、耐候性を改善したりする目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特開2002-166638(特願2000-363090)、特開2002-121440(特願2000-315231)、特開2002-154201(特願2000-354380)、特開2002-144696(特願2000-343944)、特開2002-080759(特願2000-268952)に記載された方法を好ましく用いることができる。

20

## 【0139】

インクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成しうる公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。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、インク組成物や表面コート用組成物等をそれぞれ含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前の供給タンク、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、1~100 $\mu$ m、好ましくは、8~30 $\mu$ m のマルチサイズドットを、好ましくは320 $\times$ 320~4000 $\times$ 4000 dpi、より好ましくは400 $\times$ 400~1600 $\times$ 1600 dpi、さらに好ましくは720 $\times$ 720 dpi の解像度で吐出できるよう駆動することができる。

30

## 【0140】

放射線硬化型のインクは、吐出される組成物を一定温度にすることが望ましいことから、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、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ともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

40

## 【0141】

上記のインクジェット記録装置を用いる組成物の吐出は、インク及び表面コート用組成物を、好ましくは25~80、より好ましくは25~50 に加熱して、インク及び表面コート用組成物の粘度を、好ましくは3~15 mPa $\cdot$ s、より好ましくは3~13 mPa $\cdot$ s に下げた後に行うことが好ましい。特に前記インク及び表面コート用組成物として、25 における粘度が50 mPa $\cdot$ 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。

## 【0142】

50



放射線硬化型インク組成物及び放射線硬化型表面コート用組成物は、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。組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。従って、吐出時の組成物の温度はできるだけ一定に保つことが必要である。よって、本発明において、インクの温度の制御幅は、好ましくは設定温度の $\pm 5$ 、より好ましくは設定温度の $\pm 2$ 、さらに好ましくは設定温度 $\pm 1$ とすることが適当である。

#### 【0143】

本発明のインクは、支持体上又はカラー画像上に吐出され、活性エネルギー線を照射することによって硬化させることができる。これは、インク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、酸、塩基などの開始種を発生し、その開始種の機能にラジカル重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、インク組成物及び表面コート用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。

10

#### 【0144】

ここで、使用される活性エネルギー線としては、上述のとおり、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、350～420nmであることがさらに好ましい。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れば、露光面照度が、好ましくは10～4,000mW/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは20～2,500mW/cm<sup>2</sup>で硬化させることが適当である。

20

#### 【0145】

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、Ga<sub>n</sub>N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。さらに一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第6,084,250号明細書は、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性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、350～420nmにピーク波長を有するUV-LEDである。なお、LEDの被記録媒体上での最高照度は10～2,000mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、20～1,000mW/cm<sup>2</sup>であることがより好ましく、特に好ましくは50～800mW/cm<sup>2</sup>である。

30

40

#### 【0146】

本発明のインクは、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、組成物の吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性放射線の照射は、液滴着弾後、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

50

秒、さらに好ましくは0.01~0.15秒)をおいて行われることになる。このように液滴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、支持体に着弾した液滴が硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な支持体に対しても光源の届かない深部までインクが浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑え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。W099/54415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、本発明に適用することができる。

#### 【0147】

上述したような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支持体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。なお、カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインクから順に重ねることにより、下部のインクまで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、密着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。このようにして、本発明に用いることができるインク組成物及び表面コート用組成物は、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、支持体表面に画像を形成することができる。

#### 【実施例】

#### 【0148】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中で、部または%とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

#### 【0149】

(マゼンタ顔料Aの作製)

分散剤としてポリビニルピロリドンK25(商品名)(東京化成工業(株)社製)10質量部をジメチルスルホキシド80質量部に溶解させ、これにC.I.PR122のキナクリドン顔料10質量部をフラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、25%水酸化テトラメチルアンモニウムメタノール溶液(和光純薬工業株式会社製)を少量ずつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させ、濃青紫色の溶液を得た。

この顔料溶液を3時間攪拌した後、インペラー式攪拌羽(800rpm)で攪拌している冷却保温したイオン交換水(顔料10部に対してイオン交換水400部:5)にシステムディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、ノードル内径:0.58mm、吐出圧:4.0kgf/cm<sup>2</sup>)2基を用いて速やかに投入し、透明で赤みがあった顔料含有粒子(色材粒子)の水性顔料分散体を得た。

この水性顔料分散体の動的光散乱法により求めた平均体積粒径は24.2nm(TEM平均粒子径:19.8nm)であり、単分散性の指標である体積平均粒子径M<sub>v</sub>/個数平均粒子径M<sub>n</sub>の比は1.19であった。

#### 【0150】

次いでこの水性顔料分散体に塩酸を滴下してpHを7.0に調整した後、平均孔径0.1μmのメンブレンフィルターを用いて減圧濾過し、イオン交換水で5回水洗して、脱塩及び脱溶剤された顔料含有粒子の分散体のペーストを得た。

#### 【0151】

次に、このペーストに100部の乳酸エチルを加え、攪拌及び超音波処理を行った。その後、平均孔径0.1μmのメンブレンフィルターを用いて減圧濾過し、このペーストをイオン交換水で水洗し、平均孔径0.1μmのメンブレンフィルターを用いて再び減圧濾過し、顔料含有粒子を含む分散体のペーストを得た。次いで得られた顔料含有粒子を含む分散体のペーストをスプレードライしたのち、マゼンタ顔料Aを得た。

#### 【0152】

(マゼンタ顔料Bの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、C.I.P.R 1 2 2をC.I.P.V 1 9に変えた他は同様にマゼンタ顔料Bを得た。

【0153】

(マゼンタ顔料Cの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、C.I.P.R 1 2 2を、C.I.P.R 1 2 2を5質量部と、C.I.P.V 1 9を5質量部に変えた他は同様にマゼンタ顔料Cを得た。

【0154】

(マゼンタ顔料Dの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、C.I.P.R 1 2 2をC.I.P.R 2 0 2に変え、乳酸エチルをメタノールに変えた他は同様にマゼンタ顔料Dを得た。

【0155】

(マゼンタ顔料Eの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、乳酸エチルを用いた攪拌及び超音波処理を行なわなかった他は同様にマゼンタ顔料Eを得た。

【0156】

(マゼンタ顔料Fの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、乳酸エチルを用いた攪拌及び超音波処理を、25%メタノール水溶液を用いた50で1時間の攪拌処理に変えた他は同様にマゼンタ顔料Fを得た。

【0157】

(マゼンタ顔料Hの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、スプレードライせずに100の加熱乾燥に変えた他は同様にマゼンタ顔料Hを得た。

【0158】

(マゼンタ顔料Iの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、ポリビニルピロリドン10質量部を用いなかった他は同様にマゼンタ顔料Iを得た。

【0159】

(シアン顔料Aの作製)

分散剤としてポリビニルピロリドンK 2 5(商品名)(東京化成工業(株)社製)10質量部と、C.I.PB 1 5 : 3のフタロシアニン顔料10質量部をメタンスルホン酸と蟻酸の混合液80質量部に溶解させ、フラスコ中で空気雰囲気下、25で溶解させ、顔料溶液を得た。

この顔料溶液を3時間攪拌した後、インペラー式攪拌羽(800rpm)で攪拌している冷却保温したイオン交換水(顔料10部に対してイオン交換水400部:5)にシステムディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、ノードル内径:0.58mm、吐出圧:4.0kgf/cm<sup>2</sup>)2基を用いて速やかに投入し、透明で青みがあった顔料含有粒子(色材粒子)の水性顔料分散体を得た。

【0160】

次いでこの水性顔料分散体に水酸化ナトリウムを滴下してpHを7.0に調整した後、平均孔径0.1μmのメンブレンフィルターを用いて減圧濾過し、イオン交換水で5回水洗して、脱塩及び脱溶剤された顔料含有粒子の分散体のペーストを得た。

【0161】

次に、このペーストに100部のメタノールを加え、攪拌及び超音波処理を行った。その後、平均孔径0.1μmのメンブレンフィルターを用いて減圧濾過し、このペーストをイオン交換水で水洗し、平均孔径0.1μmのメンブレンフィルターを用いて再び減圧濾過し、顔料含有粒子を含む分散体のペーストを得た。次いで得られた顔料含有粒子を含む分散体のペーストをスプレードライしたのち、シアン顔料Aを得た。

【0162】

10

20

30

40

50

(シアン顔料Bの作製)

シアン顔料Aの作製において、ポリビニルピロリドン10質量部を2質量部に変えた他は同様にシアン顔料Bを得た。

【0163】

(イエロー顔料Aの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、C.I.PR122をC.I.PY128に変えた他は同様にイエロー顔料Aを得た。

【0164】

(イエロー顔料Bの作製)

マゼンタ顔料Aの作製において、C.I.PR122をC.I.PY74に変えた他は同様にイエロー顔料Aを得た。

【0165】

(イエロー顔料Cの作製)

イエロー顔料Aの作製において、ポリビニルピロリドン10質量部を2質量部に変えた他は同様にイエロー顔料Cを得た。

【0166】

(マゼンタミルベースA~F、H、及びIの調整)

上記のようにして得られたマゼンタ顔料A~F、H、及びIをそれぞれ300質量部と、Acetilane 421(商品名)(Akcros社製)600質量部と、Solsperse 32000(商品名)(Noveon社製)を150質量部とを分散機モーターミルM50(アイガー社製)で0.05mmのジルコニアビーズを用いて周速9m/sで攪拌混合し、マゼンタミルベースA~F、H、及びIを得た。なお、マゼンタミルベースA~Fについては6時間、H、及びIについては10時間分散処理を行った。

【0167】

(マゼンタミルベースGの調整)

マゼンタミルベースAの調整において、マゼンタ顔料を、マゼンタ顔料Aの作製において用いたC.I.PR122に変えた他、分散時間を16時間に変えた他は同様にマゼンタミルベースGを得た。

【0168】

(シアンミルベースA、及びBの調整)

マゼンタミルベースAの調整において、マゼンタ顔料を、シアン顔料Aとシアン顔料Bにそれぞれ変えた他、分散時間を4時間に変えた他は同様にシアンミルベースA、及びBを得た。

【0169】

(シアンミルベースCの調整)

マゼンタミルベースAの調整において、マゼンタ顔料を、シアン顔料Aの作製において用いたPB15:3に変えた他、分散時間を12時間に変えた他は同様にシアンミルベースCを得た。

【0170】

(イエローミルベースA~Cの調整)

マゼンタミルベースAの調整において、マゼンタ顔料を、イエロー顔料A~Cにそれぞれ変えた他は同様にイエローミルベースA~Cを得た。

【0171】

(イエローミルベースDの調整)

マゼンタミルベースAの調整において、マゼンタ顔料を、イエロー顔料Bの作製において用いたC.I.PY74に変えた他、分散時間を10時間に変えた他は同様にイエローミルベースDを得た。

【0172】

本発明で使用した素材は下記に示す通りである(いずれも商品名)。  
単官能ラジカル重合性モノマー(以下「環状単官能モノマー」と記載する場合がある)

10

20

30

40

50

- ・ファンクリルFA - 512A (日立化成工業(株)製)
- ・ファンクリルFA - 513M (日立化成工業(株)製)
- ・2 - ナフチルアクリレート
- ・SR506 (イソポロニルアクリレート、サートマー社製)
- ・NKエステルAMP - 10G (フェノキシエチルアクリレート、新中村化学工業(株)製)
- ・テトラヒドロフルフリルアクリレート (Aldrich社製)
- ・N - シクロヘキシルアクリルアミド (DSM社製)
- ・N - ビニルカプロラクタム (NVC、ISP社製)
- (その他のラジカル重合性モノマー)
- ・SR489D (非環状単官能モノマー：トリデシルアクリレート、サートマー社製)
- ・Actilane 421 (2官能モノマー：プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、Akros社製)
- ・Rapi - Cure DVE - 3 (トリエチレングリコールジビニルエーテル、ISP社製)
- (高分子分散剤)
- ・Solspers 32000 (Noveon社製分散剤)
- ・Solspers 36000 (Noveon社製分散剤)
- (ラジカル重合開始剤)
- ・Lucirin TPO (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、BASF社製)
- ・ベンゾフェノン (和光純薬工業(株)製)
- ・IRGACURE 184 (1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバスペシャリティーケミカルズ社製)
- ・FIRSTCURE ITX (ChemFirst社製)
- (その他添加剤)
- ・BYK - 307 (界面活性剤、BYK Chemie社製)
- ・FIRSTCURE ST - 1 (重合禁止剤、ChemFirst社製)

10

20

30

【0173】

(実施例1)

上記で得られたマゼンタミルベースAを用い、下記インク組成となるように各成分を高速氷冷式攪拌機を用いて混合した。これを5µmのメンブレンフィルターを通過させて、マゼンタインクAを調製した。

〔インク組成〕

組成	添加量 (質量部)
マゼンタミルベースA	10.0
N - ビニルカプロラクタム	25.0
ファンクリルFA - 512A	31.4
NKエステルAMP - 10G	20.0
FIRSTCURE ST - 1	0.05
Lucirin TPO	8.5
ベンゾフェノン	3.0
IRGACURE 184	2.0
BYK - 307	0.05

40

【0174】

(実施例2 ~ 実施例6)

実施例1において、マゼンタミルベースAをマゼンタミルベースB~Fにそれぞれ変えた

50

以外は同様にしてマゼンタインクB~Fを調整した。

【0175】

(比較例1~比較例3)

実施例1において、マゼンタミルベースAをマゼンタミルベースG~Iにそれぞれ変えた以外は同様にしてマゼンタインクG~Iを調整した。

【0176】

(実施例7)

上記で得られたシアンミルベースAを用い、下記インク組成となるように各成分を高速氷冷式攪拌機を用いて混合した。これを5µmのメンブレンフィルターを通過させて、シアンインクAを調製した。

〔インク組成〕

組成	添加量 (質量部)
シアンミルベースA	6.0
N-ビニルカプロラクタム	25.0
ファンクリルFA-512A	35.4
NKエステルAMP-10G	20.0
FIRSTCURE ST-1	0.05
Lucirin TPO	8.5
ベンゾフェノン	3.0
IRGACURE 184	2.0
BYK-307	0.05

10

20

【0177】

(実施例8)

実施例7において、シアンミルベースAをシアンミルベースBに変えた以外は同様にしてシアンインクBを調整した。

【0178】

(比較例4)

実施例7において、シアンミルベースAをシアンミルベースCに変えた以外は同様にしてシアンインクCを調整した。

【0179】

(実施例9)

上記で得られたイエローミルベースAを用い、下記インク組成となるように各成分を高速氷冷式攪拌機を用いて混合した。これを5µmのメンブレンフィルターを通過させて、イエローインクAを調製した。

〔インク組成〕

組成	添加量 (質量部)
イエローミルベースA	12.0
N-ビニルカプロラクタム	25.0
ファンクリルFA-512A	29.4
NKエステルAMP-10G	20.0
FIRSTCURE ST-1	0.05
Lucirin TPO	8.5
ベンゾフェノン	3.0
IRGACURE 184	2.0
BYK-307	0.05

40

50

## 【 0 1 8 0 】

( 実施例 1 0 )

実施例 9 において、イエローミルベースAをイエローミルベースBに変えた以外は同様にしてイエローインクBを調整した。

## 【 0 1 8 1 】

( 比較例 5、 6 )

実施例 9 において、イエローミルベースAをイエローミルベースC、及びDにそれぞれ変えた以外は同様にしてイエローインクC、及びDを調整した。

## 【 0 1 8 2 】

〔インク中の顔料粒子の平均粒径  $D_{50}$  及び  $D(D_{90} - D_{10})$  の測定〕

上記各インクについて、大塚電子株式会社製 F P A R - 1 0 0 0 ( 商品名 ) を用いて測定を行い、インク中の色材粒子の質量換算粒子平均粒径及び個数換算平均粒子径の測定を行った。このとき、 $D_{90}$ 、 $D_{50}$ 、及び  $D_{10}$  ( 粒子径分布の積分値が、それぞれ色材粒子の全粒子数の 0.9 ( 90 個数 % )、0.5 ( 50 個数 % ) 及び 0.1 ( 10 個数 % ) に等しい粒径を表す。 ) を求めた後、 $D(D_{90} - D_{10})$  を算出した。

## 【 0 1 8 3 】

&lt; インクジェット画像記録方法 &gt;

次に、 piezo 型インクジェットノズルを有するインクジェット記録実験装置を用いて、被記録媒体へ画像を形成した。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  $45 \pm 2$  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 ~ 30 pl のマルチサイズドットを 720 x 720 dpi の解像度で射出できるよう駆動した。着弾後は UV 光を露光面照度 1000 mW / cm<sup>2</sup> に集光し、被記録媒体上にインク着弾した 0.1 秒後に照射が始まるよう露光系、主走査速度及び射出周波数を調整した。紫外線ランプには、HAN 250 NL ハイキュア水銀ランプ ( ジーエス・ユアサ コーポレーション社製 ) を使用した。なお、本発明でいう dpi とは、2.54 cm 当たりのドット数を表す。基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用した。

( 画像印字 )

上記 piezo ヘッドを有するインクジェット記録装置を用いて、解像度 720 dpi x 720 dpi、1 画素あたりの最大インク液適量 12 pl、ベタ画像の最大インク付着量 8.9 g / m<sup>2</sup> とし、4 パスで、出力濃度 100 % でのベタ画像を出力した。基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用した。上記基材面上の外気の風速は、1 m / s 未満となるように制御した。

## 【 0 1 8 4 】

( 1 . 画像の指触評価 )

上記のようにして得られた画像の硬化状態を下記評価基準に従って、指触により評価した。

~ 評価基準 ~

- 4 : 指触後も画像変形は見られず、非常に良好であった。
- 3 : 指触後、タックが観察されたが、画像変形は見られなかった。
- 2 : 指触後、タックが観察され、画像変形も見られた。
- 1 : 指触後、画像変形が見られた。

評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 8 5 】

( 2 . 吐出安定性の評価 )

上記インクジェット記録装置を用いて各インクを 24 時間連続吐出した後、ポリエチレ

10

20

30

40

50

ンテレフタレートフィルムに対して出力濃度 100%でのベタ画像を出力した。得られたベタ画像における白スジの発生数を計測し、下記の基準に則り吐出性安定性の評価を行った。

～評価基準～

3：印字面全体で全く未印字部である白スジが発生していない

2：僅かに白スジの発生は認められる

1：印字面全体に亘り白スジが多発し、実用上不可の品質である。

評価結果を表1に示す。

【0186】

(3. 画像耐擦性の評価)

上記により作製した画像を丸めたティッシュペーパーで擦り、下記の基準に従って画像耐擦性を評価した。

～評価基準～

3：耐擦試験後も画像の剥がれはほとんど見られない

2：耐擦試験後、部分的に画像の剥がれが生じている

1：耐擦試験後に画像のほとんどが剥がれている

評価結果を表1に示す。

【0187】

【表1】

インク	平均粒径 (nm)	D <sub>90</sub> -D <sub>10</sub> (nm)	1. 指触評価	2. 吐出安定性	3. 耐摩擦性
マゼンタインク A 実施例	19.8	30.1	4	3	3
マゼンタインク B 実施例	25.5	38.7	4	3	3
マゼンタインク C 実施例	37.2	45.9	4	3	3
マゼンタインク D 実施例	45.6	48.8	4	3	3
マゼンタインク E 実施例	28.5	33.8	4	3	3
マゼンタインク F 実施例	48.8	89.3	3	3	3
マゼンタインク G 比較例	110.8	130.8	1	1	1
マゼンタインク H 比較例	56.2	96.2	2	2	2
マゼンタインク I 比較例	54.8	109.5	1	2	2
シアンインク A 実施例	22.2	40.8	4	3	3
シアンインク B 実施例	40.1	73.2	4	3	3
シアンインク C 比較例	60.1	94.1	2	2	2
イエローインク A 実施例	20.3	40.8	4	3	3
イエローインク B 実施例	44.6	71.9	4	3	3
イエローインク C 比較例	68.9	93.9	2	2	2
イエローインク D 比較例	110.8	150.8	1	1	1

【0188】

以上の結果より、本発明のインクにおいては、インク中の顔料微粒子の平均粒径が50nm未満であり、D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>が100nm以下となることにより、この範囲外のものに対しインク特性が際立って良化することがわかる。

【0189】

(重ね打ち画像評価)

上記インクジェット記録装置を用い、イエローインクCのベタ画像を形成するようインクを付与した上に、表3に示すインクのベタ画像を形成するようインクを打滴した後、紫外線照射を行い、画像を記録した。なお、紫外線の照射照度として800mW/cm<sup>2</sup>となる様に出力電圧を適宜調整した。

【0190】

10

20

30

40

50



## (4. 透明性の評価)

このようにして得られた画像を目視で下記評価基準により評価を行った。

～評価基準～

3：下地の黄色味の発色が良好で2次色として濃度の高い鮮やかな画像が得られた。

2：下地の黄色味が薄く感じられ、2次色の発色として不十分であった。

1：下地の黄色味の発色が薄い。

評価結果を表2に示す。

## 【0191】

## (5. インク硬化性の評価)

このようにして得られた画像を目視観察し、下記の基準に従いインク硬化性を評価した

10

～評価基準～

3：色の境界部において、色間の滲みは全く生じていない

2：色の境界部においてやや滲みが生じており、数mm幅の色混ざりが生じている

1：色の境界部はほとんど滲んでおり、それぞれのベタ画像も互いの色が混じっている

評価結果を表2に示す。

## 【0192】

## (6. 画像耐擦性の評価)

上記した各インクにより作製した画像を丸めたティッシュペーパーで擦り、下記の基準に従って画像耐擦性を評価した。

20

～評価基準～

3：耐擦試験後も画像の剥がれはほとんど見られない

2：耐擦試験後、部分的に画像の剥がれが生じている

1：耐擦試験後に画像のほとんどが剥がれている

評価結果を表2に示す。

## 【0193】

## 【表2】

インク	平均粒径 (nm)	D <sub>90</sub> -D <sub>10</sub> (nm)	4. 透明性	5. インク硬化性	6. 耐擦性
マゼンタインク A 実施例	19.8	30.1	3	3	3
マゼンタインク C 実施例	37.2	45.9	3	3	3
マゼンタインク D 実施例	45.6	48.8	3	3	3
マゼンタインク E 実施例	28.5	33.8	3	3	3
マゼンタインク H 比較例	56.2	96.2	1	2	2
マゼンタインク I 比較例	54.8	109.5	1	1	1
シアンインク A 実施例	22.2	40.8	3	3	3
シアンインク B 実施例	40.1	73.2	3	3	3
シアンインク C 比較例	60.1	94.1	1	2	2

30

40

## 【0194】

以上の結果より、本発明のインクにおいては、インク中の顔料微粒子の平均粒径が50nm未満であり、D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>が100nm以下となることにより、この範囲外のものに対しインク特性が際立って良化することがわかる。

## 【0195】

## (X線回折測定)

以下のX線回折測定には理学電機(株)製RINT2500(商品名)を使用した。

## 【0196】

実施例におけるマゼンタインクに使用したマゼンタ顔料A及びマゼンタ顔料Eについて、理学電機(株)製RINT2500を用いてX線回折測定を行った。X線回折測定は銅

50

ターゲットを使用してCu - K $\alpha$  1線を用いて測定を行った。

得られたスペクトルからそれぞれの結晶子径を算出したところ、マゼンタ顔料Aについては色材粒子の結晶子径が $10.8 \pm 2 \text{ nm}$  ( $108 \pm 20$  )、マゼンタ顔料試料Eにおいてはスペクトルにおいては $2 = 4 \text{ deg} \sim 70 \text{ deg}$ においてハローが観察された。

同様にしてマゼンタ顔料C及びマゼンタ顔料D、シアン顔料A及びシアン顔料BについてもX線回折測定を行ったところ、結晶子径はそれぞれ、 $21.2 \pm 2 \text{ nm}$  ( $212 \pm 20$  )、 $25.8 \pm 2 \text{ nm}$  ( $258 \pm 20$  )、 $15.8 \pm 2 \text{ nm}$  ( $158 \pm 20$  )、 $22.7 \pm 2 \text{ nm}$  ( $227 \pm 20$  )、であった。この結果からマゼンタインクA、マゼンタインクC、マゼンタインクD、及びシアンインクA、シアンインクB含まれる顔料微粒子は結晶構造を有していると判断される。

10

【0197】

〔耐光性評価〕

実施例において得られた各記録物を退色試験機にセットし、キセノンランプを照度170,000ルクスで4日間照射して耐光性の試験を行った。X線回折測定においてハローが確認された色材粒子を含むマゼンタインクEを用いた印画物は、マゼンタインクA、マゼンタインクC、マゼンタインクD、及びシアンインクA、シアンインクBにより作製した印画物と比較し、やや退色していることが目視で観察された。一方で、特にマゼンタインクCについて、色濃度が高く、発色が良好であることが目視観察された。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 B 67/20

A

Fターム(参考) 2H186 AB11 BA08 DA09 FB02 FB11 FB15 FB29 FB36 FB37 FB38  
FB39 FB44 FB46 FB54  
4J039 AD21 BC20 BC36 BD02 BE01 BE22 BE27 CA07 EA05 EA10  
EA36 EA44 GA24