

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583376号
(P5583376)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl. F I
CO9D 11/326 (2014.01) CO9D 11/326
B41M 5/00 (2006.01) B41M 5/00 E

請求項の数 8 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2009-213676 (P2009-213676)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成21年9月15日 (2009.9.15)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2011-63656 (P2011-63656A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成23年3月31日 (2011.3.31)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成24年1月19日 (2012.1.19)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(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	下原 憲英
			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】 インクジェット用インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも (a) 紫外線吸収性基を有する繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し 0.5 質量% ~ 2.0 質量%、(b) 顔料吸着性基を有する繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し 5 質量% ~ 3.0 質量%、及び (c) 末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマー由来の繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し 1.0 質量% ~ 8.0 質量% を有する顔料分散剤と、顔料と、重合性化合物と、重合開始剤とを含有し、

前記紫外線吸収性基は、ベンズトリアゾール系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、ベンゾフェノン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、トリアジン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基からなる群より選択される少なくとも1種であり、

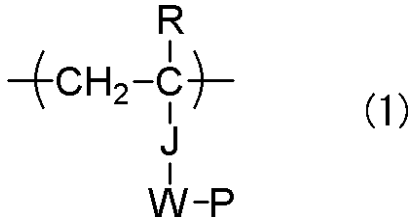
前記顔料吸着性基は、アミノ基及び前記顔料の部分骨格の少なくとも一方を有し、前記顔料の部分骨格が、アクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、アントラキノンから水素原子を1つ取り除いた基、ナフタルイミドから水素原子を1つ取り除いた基、ベンズイミダゾールから水素原子を1つ取り除いた基、キナクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、及びベンズイミダゾロンから水素原子を1つ取り除いた基からなる群より選択される少なくとも1種であり、

前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーは、末端にエチレン性不飽和結合を有する、ラクトン又は、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの付加重合体である、インクジェット用インク組成物。

【請求項2】

前記 (b) 顔料吸着性基を有する繰り返し単位は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位である請求項 1 に記載のインクジェット用インク組成物。

【化 1】



10

〔前記一般式 (1) 中、R は水素原子またはメチル基を表す。J は -COO-、-CONR¹-、またはフェニレン基を表し、R¹ は水素原子、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。W は単結合または 2 価の連結基を表す。P は アクリドンから水素原子を 1 つ取り除いた基、アントラキノンから水素原子を 1 つ取り除いた基、ナフタルイミドから水素原子を 1 つ取り除いた基、ベンズイミダゾールから水素原子を 1 つ取り除いた基、キナクリドンから水素原子を 1 つ取り除いた基、及びベンズイミダゾロンから水素原子を 1 つ取り除いた基からなる群より選択される少なくとも 1 種の有機顔料を形成する複素環残基を表す。〕

【請求項 3】

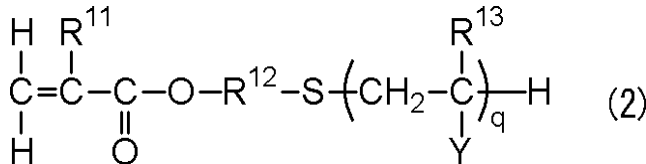
20

前記 (a) 紫外線吸収性基が、ベンズトリアゾール系化合物から水素原子を 1 つ取り除いた基である請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 4】

前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーが、下記一般式 (2) で表される請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク組成物。

【化 2】



30

〔前記一般式 (2) 中、R¹¹ 及び R¹³ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表わし、R¹² は、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基を表わす。Y は、フェニル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するフェニル基、又は COOR¹⁴ を表わし、R¹⁴ は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、又は炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基を表わす。q は 20 ~ 200 の整数を表す。〕

【請求項 5】

前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの 数平均分子量が 1,000 ~ 10,000 である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク組成物。

40

【請求項 6】

前記顔料は、少なくとも、C.I. Pigment Yellow 74、C.I. Pigment Yellow 120、C.I. Pigment Yellow 150、C.I. Pigment Yellow 155、C.I. Pigment Yellow 180、及び C.I. Pigment Yellow 185 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 7】

50

前記(a)紫外線吸収性基を有する繰り返し単位が、2-ヒドロキシベンズトリアゾールである請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項8】

前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーが、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ-i-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ(ブチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、又はポリスチレンの分子末端の一個に(メタ)アクリロイル基が結合したポリマーである請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインクジェット用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用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、紙やプラスチックシート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、昇華型または溶融型熱転写方式、インクジェット方式などがある。中でも、インクジェット方式は記録装置が安価であり、且つ、必要とされる画像部のみにインク組成物(以下、単に「インク」と称することもある。)を吐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く、さらに、非常に微小な液滴を打滴することにより高精彩な画像を記録できる点で優れている。

20

【0003】

インクジェット方式による画像記録方法によれば、普通紙のみならずプラスチックシート、金属板など非吸液性の被記録媒体にも印字可能であるが、印字時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、活性エネルギー線の照射により硬化可能な硬化性インク組成物を用いた記録方式がある。この方法によれば、印字後直ちに活性エネルギー線を照射することでインク液滴を硬化させることができるので、鮮鋭な画像を形成することができる。以下、単に「硬化性インク組成物」と称するときは、活性エネルギー線の照射により硬化可能な硬化性インク組成物を指す。

30

【0004】

インク組成物に鮮明な色調と高い着色力を付与するためには、顔料の微細化が必須である。特に、インクジェット記録用に用いられるインクでは、吐出されるインク液滴が画像の鮮鋭度に大きな影響を与えるため、吐出液滴も少量となり、且つ、画像として形成されるインク硬化膜の膜厚よりも微細な粒子を用いることが必須となる。このように高い着色力を得るために顔料粒子をより微細化していくと、微粒子の分散が困難になり凝集体が発生しやすくなる。また、顔料粒子の分散性を向上させるために使用される分散剤の添加により組成物の粘度が上昇するといった問題も生じる。顔料凝集体の発生やインク組成物の粘度上昇はいずれもインク吐出性を低下させてしまうので、顔料の凝集や増粘を起こさない顔料分散剤を選択することが重要である。

40

【0005】

硬化性インクジェット用インク組成物では、被印刷物上での硬化性や硬化後の膜物性も重要な因子となる。硬化性インクジェット用インク組成物では活性エネルギー線の照射により速やかに硬化させることで画像の鮮鋭度を確保することから、溶媒、重合停止剤のような硬化を阻害するような成分を含有すると、表面タック性を低下させにじみや生産性の低下の原因となるため、好ましくない。このような化合物が混入した場合、印字物を重ねて保存したときに、印字面と、前記印字物上に重ね合わされた別の印字物の表面のうち、前記印字面に隣接する面(片面印字の場合は、通常、印字面の裏面)とが接着するいわゆる

50

るブロッキングが生じたり、互いに接触する面を汚損してしまう問題があった。

【0006】

従って、使用前の保存状態においては十分な流動性を有し、かつ微細化された顔料が安定に分散された状態に長期にわたって維持され、さらに被印刷物表面に吐出された後は速やかに硬化する硬化性に優れたインク組成物が求められている。インク中に顔料を効率よく分散させ、かつその分散状態を長期にわたって安定に維持させておく作用を有する分散剤を含有させたインク組成物については、種々の提案がなされている。

【0007】

例えば、フタロシアニン、キナクリドン系などの特定の顔料に対し、分散剤として塩基性基を有するポリマーを含有させたインク組成物（例えば、特許文献1参照）、ポリ（エチレンイミン）-ポリ（12-ヒドロキシステアリン酸）グラフトポリマーなどの分散剤と該分散剤を溶解させる特定のモノマーを含有し、揮発性有機溶剤を含有しないインク組成物（例えば、特許文献2参照）、ペンダントにカルボキシレート、ホスフェート、スルホネート、4級アンモニウムなどの中和塩を有するポリウレタンを分散剤として含有するインク組成物（例えば、特許文献3参照）、窒素原子含有ビニル重合性マクロモノマーを用いたグラフト共重合体を用いた非水系顔料分散組成物（例えば、特許文献4）が提案されている。

【0008】

これらのインク組成物は確かに顔料が微細に分散されており、従来よりもインクの安定性は高いが、インクジェット記録用に使用される低粘度なインク組成物としてはインクの高温安定性は十分ではなく、改良の余地があった。

【0009】

硬化性インクジェット用インク組成物を看板等の用途に用いる場合、インクジェット印刷で形成した画像を屋外などの長期間光に晒される条件下に設置することになる。一般的に顔料分散物を用いて形成した画像は染料を用いて形成した画像と比較すると耐光性に優れたものの、長期間光に晒された場合や、各色の褪色性に違いにより画像が劣化するため改善が望まれていた。画像の耐光性を改善する手段としてインク中に紫外線吸収剤を導入する手段や、顔料分散剤に紫外線吸収剤を導入する技術が開示されている（例えば、特許文献5及び特許文献6参照）。顔料分散剤として紫外線吸収剤を導入した場合、耐光性は改善されるもののインクジェットインク用途では保存安定性は十分でなく、改善が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2003-321628号公報

【特許文献2】特開2004-131589号公報

【特許文献3】特表2002-503746号公報

【特許文献4】特開2007-277506号公報

【特許文献5】特開2003-012744号公報

【特許文献6】特開2005-171028号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、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、顔料が微細に分散され、かつ、長期間保存した場合においても顔料の分散安定性に優れたインクジェット用インク組成物を提供することにある。また、本発明の別の目的はインクジェット記録により画像を形成する際の光硬化性に優れ、かつ、形成した画像の耐光性に優れたインクジェット用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】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、顔料を選択的に光から保護し易い（a）紫外線吸収性基を有する繰り返し単位と、顔料に吸着し易い（b）顔料吸着性基を有する繰り返し単位を、それぞれ特定の割合で、分子内に有する顔料分散剤を、顔料と、重合性化合物と、光重合開始剤との存在下で用いることにより、顔料の分散性及び分散安定性を改良できると共に、光硬化性を損なうことなくインクジェット記録された画像の耐光性に優れたインクジェット用インク組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

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 > 少なくとも（a）紫外線吸収性基を有する繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し0.5質量%～20質量%、（b）顔料吸着性基を有する繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し5質量%～30質量%、及び（c）末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマー由来の繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し10質量%～80質量%を有する顔料分散剤と、顔料と、重合性化合物と、重合開始剤とを含有し、

10

前記紫外線吸収性基は、ベンズトリアゾール系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、ベンゾフェノン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、トリアジン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基からなる群より選択される少なくとも1種であり、

前記顔料吸着性基は、アミノ基及び前記顔料の部分骨格の少なくとも一方を有し、前記顔料の部分骨格が、アクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、アントラキノンから水素原子を1つ取り除いた基、ナフタルイミドから水素原子を1つ取り除いた基、ベンズイミダゾールから水素原子を1つ取り除いた基、キナクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、及びベンズイミダゾロンから水素原子を1つ取り除いた基からなる群より選択される少なくとも1種であり、

20

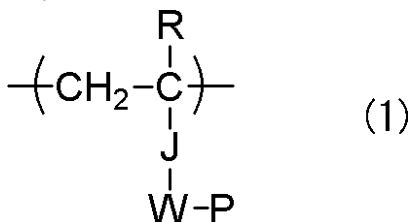
前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーは、末端にエチレン性不飽和結合を有する、ラクトン又は、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの付加重合体である、インクジェット用インク組成物。

【0016】

< 2 > 前記（b）顔料吸着性基を有する繰り返し単位は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位である前記< 1 >に記載のインクジェット用インク組成物である。

【0017】

【化1】



30

【0018】

前記一般式（1）中、Rは水素原子またはメチル基を表す。Jは-COO-、-CONR¹-、またはフェニレン基を表し、R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。Wは単結合または2価の連結基を表す。Pはアクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、アントラキノンから水素原子を1つ取り除いた基、ナフタルイミドから水素原子を1つ取り除いた基、ベンズイミダゾールから水素原子を1つ取り除いた基、キナクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、及びベンズイミダゾロンから水素原子を1つ取り除いた基からなる群より選択される少なくとも1種の有機顔料を形成する複素環残基を表す。

40

【0020】

< 3 > 前記（a）紫外線吸収性基が、ベンズトリアゾール系化合物から水素原子を1つ取り除いた基である前記< 1 >又は前記< 2 >に記載のインクジェット用インク組成物である。

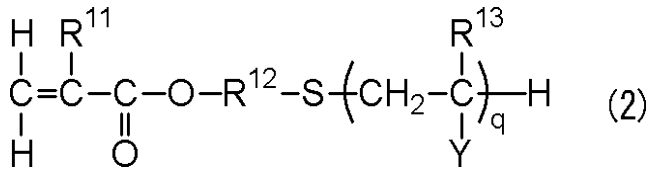
【0022】

50

< 4 > 前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーが、下記一般式(2)で表される前記< 1 > ~ 前記< 3 >のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物である。

【0023】

【化2】



10

【0024】

前記一般式(2)中、R¹¹及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表わし、R¹²は、炭素数1~12のアルキレン基を表わす。Yは、フェニル基、炭素数1~4のアルキル基を有するフェニル基、又はCOOR¹⁴を表わし、R¹⁴は、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、又は炭素数7~10のアラルキル基を表わす。qは20~200の整数を表す。

【0025】

< 5 > 前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーの数平均分子量が1,000~10,000である前記< 1 > ~ 前記< 4 >のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物である。

20

【0027】

< 6 > 前記顔料は、少なくとも、C.I. Pigment Yellow 74、C.I. Pigment Yellow 120、C.I. Pigment Yellow 150、C.I. Pigment Yellow 155、C.I. Pigment Yellow 180、及びC.I. Pigment Yellow 185からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む前記< 1 > ~ 前記< 5 >のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物である。

< 7 > 前記(a)紫外線吸収性基を有する繰返し単位が、2-ヒドロキシベンズトリアゾールである前記< 1 > ~ 前記< 6 >のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物。

30

< 8 > 前記末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマーが、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ-i-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ(ブチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、又はポリスチレンの分子末端の一個に(メタ)アクリロイル基が結合したポリマーである< 1 > ~ < 7 >のいずれか1つに記載のインクジェット用インク組成物。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、顔料が微細に分散され、かつ、長期間保存した場合においても顔料の分散安定性に優れたインクジェット用インク組成物を提供することができ、インクジェット記録により画像を形成する際の硬化性に優れ、かつ、形成した画像の光耐光性に優れたインクジェット用インク組成物を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0029】

<インクジェット用インク組成物>

本発明のインクジェット用インク組成物は、少なくとも(a)紫外線吸収性基を有する繰返し単位0.5質量%~20質量%及び(b)顔料吸着性基を有する繰返し単位5質量%~30質量%を有する顔料分散剤と、顔料と、重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する。

インクジェット用インク組成物は、界面活性剤や紫外線吸収剤等の他の成分を含んでい

50

てもよい。以下、インクジェット用インク組成物を「インク組成物」と称することもある。

また、本発明のインクジェット用インク組成物に含まれる顔料分散剤は、(a)紫外線吸収性基を有する繰り返し単位0.5質量%~20質量%及び(b)顔料吸着性基を有する繰り返し単位5質量%~30質量%を有する重合体(以下、「特定重合体」ともいう)であり、(a)及び(b)以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0030】

既述のように、インクジェット用インク組成物を用いてインクジェット記録された画像の耐光性を上げるために、インクジェット用インク組成物中に紫外線吸収剤を含有することは従来からなされてきた。しかしながら、従来は、インクジェット用インク組成物を構成する成分の1つとして、顔料分散剤とは別に添加されていたために、インクジェット用インク組成物中の顔料の位置に関係なくインクジェット用インク組成物中に均一に溶解していた。この場合、インクジェット用インク組成物中には、インクジェット記録により得られる画像の耐光性に寄与しない紫外線吸収剤も存在することになり易い。従って、顔料の量に見合った量だけの紫外線吸収剤をインク組成物に添加したのでは、インクジェット記録により得られる画像の耐光性が不十分となるため、耐光性に寄与しない紫外線吸収剤の量を考慮して、インク組成物中に紫外線吸収剤を分散させていた。

かかる紫外線吸収剤の分布状態では、光(活性放射線)から保護されるべき顔料のそばのみならず、光の吸収を妨げられると機能を損なう光重合開始剤や重合性化合物のそばにも、紫外線吸収剤が存在し、非効率的である。また、紫外線吸収剤を余分に含有させるために、その分、インク組成物の硬化性に寄与する成分である重合性化合物や重合開始剤のインク組成物中の割合が少なくなり易い。

【0031】

本発明のインクジェット用インク組成物に含まれる顔料分散剤として機能する特定重合体は、(a)紫外線吸収性基を有する繰り返し単位と、(b)顔料吸着性基を有する繰り返し単位とを分子内に共存させているため、顔料吸着性基により顔料を吸着しつつ、紫外線吸収性基により選択的に顔料を保護することができる。特に、特定重合体を、顔料吸着性基のそばに紫外線吸収性基が位置する分子構造としたときには、顔料吸着性基に吸着した顔料近傍に紫外線吸収性基を偏在させることができるため、耐光性をより効率的に発現することができる。従って、これまで余分に含有させていた紫外線吸収剤の量だけ、インク組成物の硬化に寄与する成分を増加させることができる。

特定重合体の分子構造により、紫外線吸収性基は顔料近傍にのみ偏在し易くなり、換言すれば、インク組成物の硬化に寄与する成分の近傍に存在する紫外線吸収性基の濃度を低下できるため、インク組成物の硬化に寄与する成分である光重合開始剤や重合性化合物の光(活性放射線)吸収を妨げにくく、光(活性放射線)の照射によるインク組成物の硬化低下を抑制することができる。

【0032】

また、特定重合体の分子内に含まれる(b)顔料吸着性基を有する繰り返し単位により、インク組成物中の微細な顔料の分散性及びその安定性に優れ、画像鮮鋭性と耐光性に優れた高画質の画像を形成することができる。また、顔料の分散状態が長時間にわたって維持されるという顔料分散安定性にも優れるため、顔料の沈降、凝集も少なく、インク組成物を長期間保存した場合においても顔料の分散安定性を保つことができる。

【0033】

また、本発明のインクジェット用インク組成物は、顔料分散剤と親和性のある重合性化合物により低粘度な分散物が得られるので優れた流動性を示す。

従って、本発明のインクジェット用インク組成物は、厳密な粘度管理が必要なインクジェット用インク組成物として、インクジェットプリンターにより画像や文字を描画する用途に好適に用いられる。

以下、本発明のインクジェット用インク組成物の必須の構成成分である顔料分散剤(特定重合体)、顔料、重合性化合物、及び光重合開始剤について、詳細に説明する。

【0034】

〔顔料分散剤〕

本発明のインクジェット用インク組成物に含まれる顔料分散剤（特定重合体）は、少なくとも、（a）紫外線吸収性基を有する繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し0.5質量%～20質量%、（b）顔料吸着性基を有する繰り返し単位を顔料分散剤全質量に対し5質量%～30質量%を有する重合体である。

【0035】

本発明のインクジェット用インク組成物は、特定重合体の部分構造として導入されている紫外線吸収基の効果により、インクジェット記録された画像の耐光性に優れた印刷物を提供できる。また、特定重合体の部分構造として顔料吸着性基を導入することにより色材である顔料を良好に分散することができ、長期間高温な条件においても安定性を損ない難い。このため、インクジェットプリンターから安定的に吐出可能なインクを得ることができる。

さらに、特定重合体は、分子内に含まれる顔料吸着性基により顔料を吸着しつつ、同様に分子内に含まれる紫外線吸収性基により直接的に顔料を光から保護することにより、インク組成物中に、単に、顔料非吸着性の紫外線吸収剤を添加・分散させた場合と比較して、インク組成物を硬化する際の硬化感度に優れるという特徴を具備する。

【0036】

特定重合体は、例えば、紫外線吸収性基を有するエチレン性不飽和化合物、顔料吸着性基を有するエチレン性不飽和化合物、所望により併用されるマクロモノマーや他のモノマーを、ラジカル重合させることにより得ることができる。その際、一般に、ラジカル重合開始剤が使用されるが、該開始剤に加えてさらに連鎖移動剤（例、2-メルカプトエタノール、ドデシルメルカプタンなど）を添加して合成してもよい。

【0037】

-（a）紫外線吸収性基を有する繰り返し単位-

特定重合体は、（a）紫外線吸収性基を有する繰り返し単位を含む。

紫外線吸収基としては、公知の紫外線吸収性化合物から水素原子を1つ取り除いた構造を有する基が挙げられる。

公知の紫外線吸収性化合物としては、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ズ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8-501291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が挙げられる。

【0038】

ここで、「ベンズトリアゾール系化合物」には、ベンズトリアゾールのみならず、アルキル基（例えば、メチル、エチル、tert-ブチル等）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子等）等の置換基を有するベンズトリアゾールが包含される。ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物等においても同様である。

【0039】

上記の公知の紫外線吸収性化合物の中でも、ベンズトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物基、トリアジン系化合物、ヒンダードアミン系化合物が好ましい。

従って、特定重合体を含む紫外線吸収性基としては、ベンズトリアゾール系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、ベンゾフェノン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、トリアジン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、及びヒンダードアミン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基が好ましい。さらには、ベンズトリアゾール系化合物か

10

20

30

40

50

ら水素原子を1つ取り除いた基、ベンゾフェノン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基、及びトリアジン系化合物から水素原子を1つ取り除いた基がより好ましい。

【0040】

特定重合体を含む紫外線吸収性基としては、特に2-ヒドロキシベンズトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン基が好ましい。

【0041】

紫外線吸収性基を有する繰り返し単位が得られるモノマーとしては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、及び2,2',4-トリヒドロキシベンゾフェノン等のジ若しくはトリヒドロキシベンゾフェノン類と、グリシジルメタクリレート及び2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートの少なくとも一方と、の付加反応生成物や、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンズトリアゾール等が挙げられる。

中でも、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンズトリアゾールが好ましい。

【0042】

紫外線吸収性基を有する繰り返し単位の特定重合体中の割合は、特定重合体全質量に対し0.5質量%~20質量%であり、この範囲で紫外線吸収性基を有する繰り返し単位を導入することにより、顔料の分散安定性と、インク組成物の硬化感度を損ないにくく、インクジェット記録された画像の耐光性を高めることができる。

紫外線吸収性基を有する繰り返し単位の特定重合体中の割合は、特定重合体全質量に対し、1.0質量%~20質量%であることが好ましく、5質量%~20質量%であることがより好ましい。

【0043】

- (b) 顔料吸着性基を有する繰り返し単位 -

特定重合体は、(b) 顔料吸着性基を有する繰り返し単位を特定重合体全質量に対し5質量%~30質量%を有する。

顔料への吸着性を高めるため、(b) 顔料吸着性基は、アミノ基及び顔料と同一又は類似する構造を有する基の少なくとも一方を有することが好ましい。(b) 顔料吸着性基が、アミノ基及び顔料と同一又は類似する構造を有する基の少なくとも一方を含むことにより、遊離の顔料分散剤量を減少することができ、顔料の分散性、及びインク組成物の保存安定性を高めることができる。

【0044】

顔料吸着性基の、顔料への吸着性を高めるには、顔料吸着性基と顔料との結びつきを高めることが考えられ、具体的には、静電的相互作用や、分子間力等を高めることが考えられ得る。似た構造を有する化合物ほど相互作用し易く、分子間力は高まり易い。一般的に、有機顔料の表面はロジンや顔料類似の化合物により表面処理されていることが多く、顔料表面には酸基が存在している場合が多い。この場合に、顔料分散剤にアミノ基を導入することで、顔料表面の酸基と酸-塩基相互作用により吸着性を高めることができる。

【0045】

さらには、顔料吸着性基を、顔料と同一又は類似する構造とすることで、顔料との相互作用は更に大きくなり易く、顔料への吸着性も高め易い。ここで、顔料と同一又は類似する構造とは、少なくとも顔料の部分骨格を有する構造をいう。

顔料と同一の構造を有する顔料吸着性基としては、顔料から水素原子を1つ取り除いた構造が挙げられる。顔料と類似する構造を有する顔料吸着性基としては、顔料の部分骨格で形成される構造や、置換基を有する顔料から水素原子を1つ取り除いた構造も含まれる。顔料が有する置換基としては、アルキル基(例えば、メチル、エチル、tert-ブチル等)、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子等)等が挙げられる。

【0046】

(顔料の部分骨格)

10

20

30

40

50

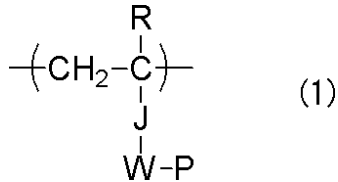
顔料の部分骨格を有する基を形成し得る有用な顔料としては、具体的には、フタロシアン系顔料、不溶性アゾ系顔料、アゾレーキ系顔料、アントラキノ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

(b) 顔料吸着性基を有する繰り返し単位は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

【 化 3 】



10

【 0 0 4 9 】

一般式 (1) 中、R は水素原子またはメチル基を表す。J は - C O O - 、 - C O N R ¹ - 、またはフェニレン基を表し、R ¹ は水素原子、アルキル基、アリアル基、またはアラルキル基をあらわす。W は単結合または 2 価の連結基を表す。P は顔料と同一又は類似する構造を有する基を表す。

20

【 0 0 5 0 】

一般式 (1) 中、J は - C O O - 、 - C O N R ¹ - 、またはフェニレン基を表し、R ¹ は水素原子、アルキル基、アリアル基、またはアラルキル基を表す。

J としては - C O O - 、及びフェニレン基が好ましい。

【 0 0 5 1 】

R ¹ で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、n - ヘキシル基、n - オクチル基、2 - ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

R ¹ で表されるアリアル基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基が挙げられる。

30

R ¹ で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

R ¹ としては、上記の中でも、水素原子が好ましい。

【 0 0 5 2 】

一般式 (1) 中、W は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、例えば、直鎖、分岐若しくは環状のアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基等が挙げられ、これらは置換基を有してもよい。

【 0 0 5 3 】

W で表されるアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基がより好ましい。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基等が挙げられ、中でもメチレン基、エチレン基、プロピレン基等は特に好ましい。

40

W で表されるアラルキレン基としては、炭素数 7 ~ 1 3 のアラルキレン基が好ましく、例えば、ベンジリデン基、シンナミリデン基等が挙げられる。

W で表されるアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 1 2 のアリーレン基が好ましく、例えば、フェニレン基、クメニレン基、メシチレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられ、中でもフェニレン基は特に好ましい。

【 0 0 5 4 】

また、2 価の連結基中には、- N R ² - 、- N R ² R ³ - 、- C O O - 、- O C O - 、- O - 、- S O ₂ N H - 、- N H S O ₂ - 、- N H C O O - 、- O C O N H - 、又は複素

50

環から誘導される基、が結合基として介在されていてもよい。

R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素又はアルキル基を表し、具体的には、水素、メチル基、エチル基、プロピル基等が好適である。

【0055】

Wで表される連結基の中でも、単結合、及びアルキレン基がより好ましく、メチレン基、エチレン基、及び2-ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

【0056】

一般式(1)中、Pは顔料と同一又は類似する構造を有する基を表す。既述のように、顔料と同一又は類似する構造とは、少なくとも顔料の部分骨格を有する構造をいう。

さらには、Pは、有機顔料を形成する複素環残基であることが好ましい。

有機顔料を形成する複素環残基としては、フタロシアニン系、不溶性アゾ系、アゾレーキ系、アントラキノ系、キナクリドン系、ベンズイミダゾール系、ジオキサジン系、ジケトピロロピロール系、アントラピリミジン系、アンサンスロン系、インダンスロン系、フラバンスロン系、ペリノン系、ペリレン系、チオインジゴ系、キノフタロン系顔料を形成する複素環残基が挙げられる。

【0057】

複素環残基としては、チオフエン、フラン、キサンテン、ピロール、イミダゾール、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、キナクリドン、ベンズイミダゾール、アントラキノ系、ナフタルイミド、フタルイミド、キナルジン、キノフタロン等から水素原子を1つ取り除いた構造の基が挙げられる。

これらの内、ベンズイミダゾロンから水素原子を1つ取り除いた構造の基、インドールから水素原子を1つ取り除いた構造の基、キノリンから水素原子を1つ取り除いた構造の基、カルバゾールから水素原子を1つ取り除いた構造の基、アクリジンから水素原子を1つ取り除いた構造の基、アクリドンから水素原子を1つ取り除いた構造の基、アントラキノ系から水素原子を1つ取り除いた構造の基、ナフタルイミドから水素原子を1つ取り除いた構造の基、ベンズイミダゾールから水素原子を1つ取り除いた基、キナクリドンから水素原子を1つ取り除いた基、およびフタルイミドから水素原子を1つ取り除いた構造の基がより好ましい。

【0058】

さらに、複素環残基は、使用する顔料に類似する複素環残基であることが特に好ましい。具体的には、キナクリドン系顔料に対しては、キナクリドンから水素原子を1つ取り除いた構造の基、アクリドンから水素原子を1つ取り除いた構造の基、アントラキノ系から水素原子を1つ取り除いた構造の基等が本発明においては特に好適に用いられる。

【0059】

一般式(1)で表される繰り返し単位として好ましい具体例を以下に挙げる。尚、本発明はこれに限るものではない。

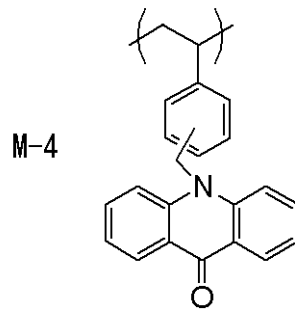
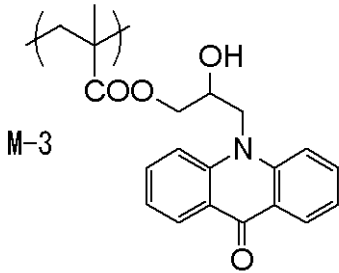
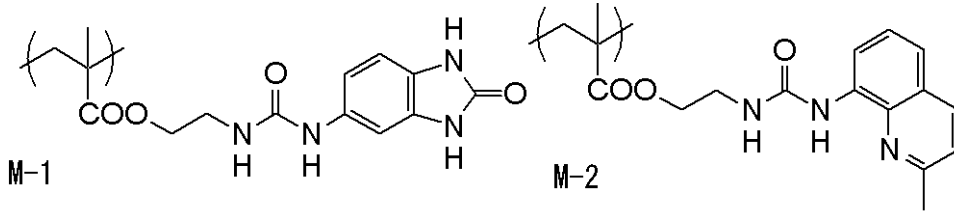
【0060】

10

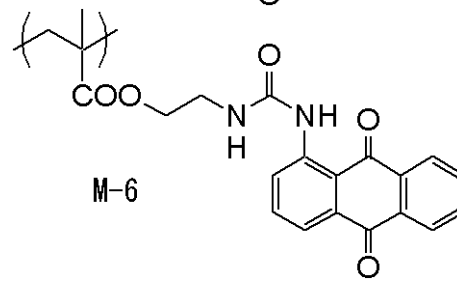
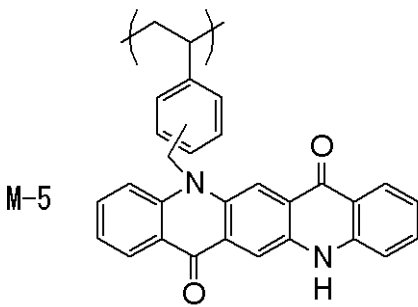
20

30

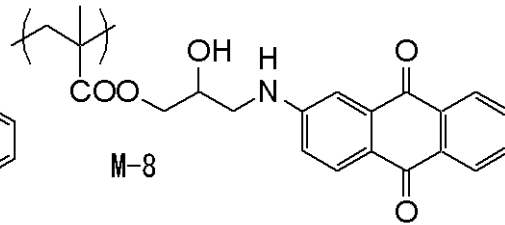
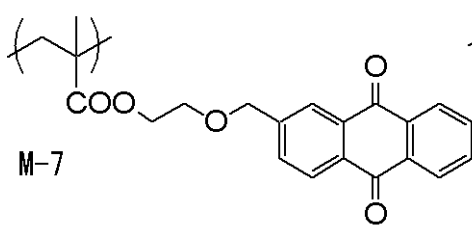
【化 4】



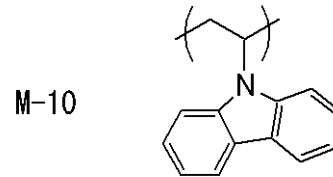
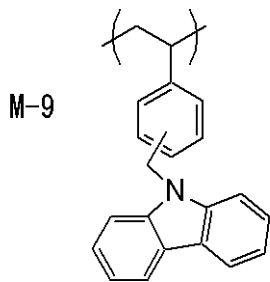
10



20

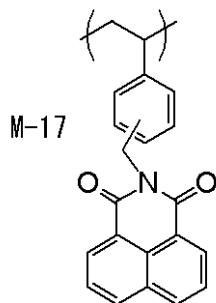
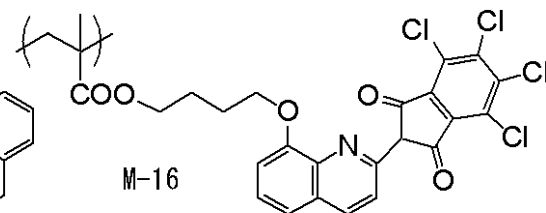
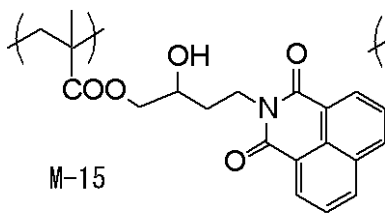
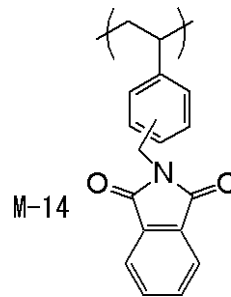
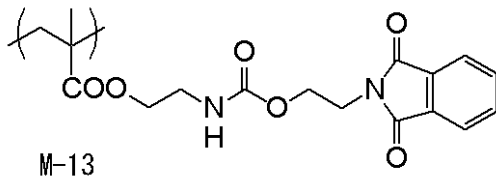
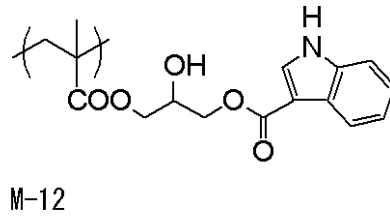
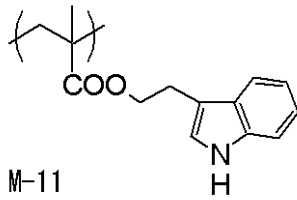


30



【 0 0 6 1 】

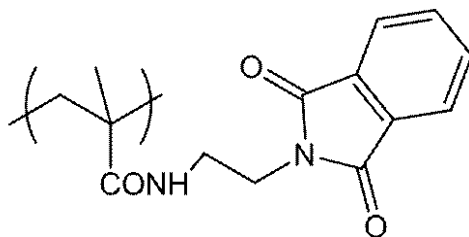
【化5】



【0062】

【化6】

M-18



【0063】

(アミノ基)

顔料吸着性基は、アミノ基を有することが好ましい。

より具体的には、(b) 顔料吸着性基を有する繰り返し単位は、アミノ基を有するモノマー由来の繰り返し単位を含むことが好ましく、特定重合体は、アミノ基を有するモノマーを共重合成分とする共重合体であることがより好ましい。

【0064】

アミノ基を有するモノマーとしては、具体的にN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1,1-ジメチルメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノヘキシル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、N,N-ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-n-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-i-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、ピペリジノエチル(メタ)アクリレート、1-ピロリジノエチル(メタ)アクリレート、N,N-メチル-2-ピロリジルアミノエチル(メタ)アクリレート及びN,N-メチルフェニルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(tertブチルアミノ)エチルメタクリレート(以上(メタ)アクリレート類)；

【0065】

2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1,1-ジメチルメチル(メタ)アクリルアミド及び6-(N,N-ジエチルアミノ)ヘキシル(メタ)アクリルアミド(以上アミノアルキル(メタ)アクリルアミド類)；

10

【0066】

p-ビニルベンジル-N,N-ジメチルアミン、p-ビニルベンジル-N,N-ジエチルアミン、p-ビニルベンジル-N,N-ジヘキシルアミン(以上ビニルベンジルアミン類)；

【0067】

及び2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾールを挙げることができる。

20

【0068】

これらのうち、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-tertブチルアミノエチルメタクリレート、3-(N,N-ジエチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミドが好ましい。

【0069】

(b)顔料吸着性基を有する繰り返し単位の特定重合体中の割合は、特定重合体全質量に対し、5質量%~30質量%である。

30

顔料吸着性基としては、アミノ基または顔料の部分骨格を含むことが好ましく、アミノ基と顔料の部分骨格の両方を含むことがより好ましい。顔料と異なる機構で吸着する二種の吸着基を使用することで、特定重合体は迅速にかつ安定に顔料に吸着するため、分散性と分散安定性を発現するものと思われる。

【0070】

本発明において、(1)アミノ基を含む繰り返し単位、(2)顔料の部分骨格を含む繰り返し単位、及び(3)両者を足した繰り返し単位の、特定重合体中の各割合は、特定重合体全質量に対し、それぞれ(1)0質量%~30質量%、(2)0質量%~30質量%、及び(3)5質量%~30質量%が好ましく、(1)2.5質量%~25質量%、(2)2.5質量%~25質量%、及び(3)5質量%~27.5質量%がより好ましく、(1)5質量%~20重量%、(2)5質量%~20質量%、及び(3)10質量%~25質量%が最も好ましい。

40

【0071】

(c)末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマー由来の繰り返し単位 - 特定重合体はさらに、共重合成分としてさらに、(c)末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマー由来の繰り返し単位を特定重合体全質量に対し10質量%~80質量%を有するグラフト重合体であることが特に好ましい。

【0072】

本発明において所望により用いられるマクロモノマーは、ポリマー鎖部分と、末端のエチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な官能基部分とからなる。このようなエチレン

50

性不飽和二重結合を有する基は、ポリマー鎖の一方の末端にのみ有することが、所望のグラフト重合体を得るという観点から好ましい。

【0073】

マクロモノマーの「エチレン性不飽和二重結合を有する重合可能な官能基部分」としては、(メタ)アクリロイル基由来の官能基部分、又はビニル基由来の官能基部分が好ましく、特に(メタ)アクリロイル基由来の官能基部分が好ましい。

【0074】

マクロモノマーの「ポリマー鎖部分」は、アルキル(メタ)アクリレート、スチレンおよびその誘導体、アクリロニトリル、酢酸ビニル及びブタジエン、からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーから形成される単独重合体あるいは共重合体、あるいはポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリラクトン(例えば、ポリカプロラクトン)であることが一般的である。

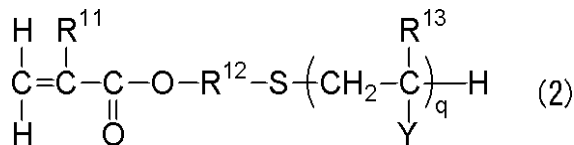
【0075】

また、マクロモノマーは、ポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)が1,000~10,000の範囲にあることが好ましく、特に、2,000~9,000の範囲が好ましい。

マクロモノマーは、下記一般式(2)で表されるマクロモノマーであることが好ましい。

【0076】

【化7】



【0077】

前記一般式(2)中、R¹¹及びR¹³は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表わし、R¹²は、炭素数1~12のアルキレン基を表わす。Yは、フェニル基、炭素数1~4のアルキル基を有するフェニル基、又はCOOR¹⁴を表わし、R¹⁴は、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、又は炭素数7~10のアラルキル基を表わす。qは20~200の整数を表す。

【0078】

一般式(2)中、R¹²で表される炭素数1~12のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等が挙げられ、さらに置換基(例えば水酸基)を有していてもよく、また、エステル結合、エーテル結合、アミド結合等を介して、2つ以上のアルキレン基が連結していてもよい。R¹²で表されるアルキレン基の炭素数は、2~6であることが好ましい。

【0079】

一般式(2)中、Yは、フェニル基、炭素数1~4のアルキル基を有するフェニル基、又はCOOR¹⁴を表わし、R¹⁴は、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基、又は炭素数7~10のアラルキル基を表わし、さらに置換基(例えば水酸基)を有していてもよい。

Yは、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又は、2-ヒドロキシエチル基であることが好ましい。

【0080】

上記マクロモノマーの好ましい例としては、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート及びポリ-i-ブチル(メタ)アクリレート、ポリ(ブチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリスチレンの分子末端の一個に(メタ)アクリロイル基が結合したポリマーを挙げることができる。

【0081】

10

20

30

40

50

市場で入手できるこのようなマクロモノマーとしては、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー（ $M_n = 6,000$ 、商品名：AS-6、東亜合成化学工業（株）製）、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー（ $M_n = 6,000$ 、商品名：AA-6、東亜合成化学工業（株）製）及び片末端メタクリロイル化ポリ-n-ブチルアクリレートオリゴマー（ $M_n = 6,000$ 、商品名：AB-6、東亜合成化学工業（株）製）、ポリ（ブチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート）オリゴマー（ $M_n = 6,000$ 、商品名：AX-707S、東亜合成化学工業（株）製）を挙げることができる。

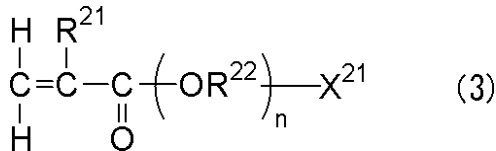
【0082】

上記マクロモノマーは、一般式（2）で表されるマクロモノマーのみならず、一般式（3）で表されるマクロモノマーであることも好ましい。

10

【0083】

【化8】



【0084】

一般式（3）中、 R^{21} は水素原子またはメチル基をあらわし、 R^{22} は炭素数1～8のアルキレン基を表す。 X^{21} は $-\text{OR}^{23}$ または $-\text{OCOR}^{24}$ を表す。ここで R^{23} 及び R^{24} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、またはアリアル基を表す。 n は2～200を表す。

20

【0085】

一般式（3）において、 R^{22} で表される炭素数1～8のアルキレン基は、中でも、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、炭素数2～3のアルキレン基がより好ましい。

【0086】

一般式（3）において、 X^{21} が $-\text{OR}^{23}$ 又は $-\text{OCOR}^{24}$ として表される場合における R^{23} 又は R^{24} で表される炭素数1～18のアルキル基は、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましい。

上記の中でも、 R^{23} は、メチル基、n-ブチル基、または、2-エチルヘキシル基、であることが好ましく、 R^{24} は、メチル基、ブチル基、または、ヘキシル基であることが好ましい。

30

【0087】

一般式（3）において、 n は、2～200を表し、5～100が好ましく、10～100が特に好ましい。

【0088】

一般式（3）で表されるマクロモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられ、これらは市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。

40

【0089】

一般式（3）で表されるマクロモノマーは、市販品としても入手可能であり、市販品としては、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（商品名：NKエステルM-40G、M-90G、M-230G（以上、東亜合成化学工業（株）製）；商品名：プレナーPME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-2000、PME-4000（以上、日本油脂（株）製））、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（商品名：プレナーPE-90、PE-200、PE-350、日本油脂（株）製）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（商品名：プレナーPP-500、PP-800、PP-1000、日本油脂（株）製）、ポリエチレングリコー

50

ルポリプロピレングリコールモノメタクリレート（商品名：ブレンマー70PEP-370B，日本油脂（株）製）、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート（商品名：ブレンマー55PET-800，日本油脂（株）製）、ポリプロピレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレート（商品名：ブレンマーNHK-5050，日本油脂（株）製）などが挙げられる。

【0090】

マクロモノマーとして一般式（2）で表されるマクロモノマーを用いるか、一般式（3）で表されるマクロモノマーを用いるかは、マクロモノマーと共にインク組成物中に添加する重合性化合物の極性に依じて適宜選択することが特に好ましい。重合性化合物の極性と近いマクロモノマーを選択すると分散安定性が高まる傾向にある。重合性化合物やマクロモノマーの極性を判断する指標としては、例えばSP値などを用いることができる。

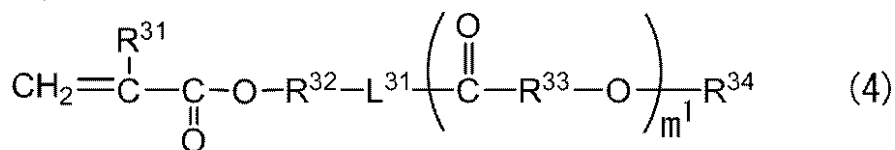
10

【0091】

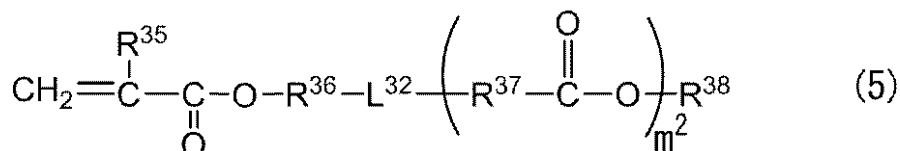
上記マクロモノマーは、一般式（2）、又は一般式（3）で表されるマクロモノマーのみならず、一般式（4）または一般式（5）で表されるマクロモノマーであることも好ましい。

【0092】

【化9】



20



【0093】

一般式（4）中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{32} は炭素数1～8のアルキレン基を表す。 R^{33} は分岐していてもよい炭素数3～11の分岐していてもよいアルキレンを表し、 R^{34} は水素原子または炭素数1～12の分岐していてもよいアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。 L^{31} は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、及び $-\text{CH}_2-$ からなる群より選択される1つ又は2～6個の組合せからなる二価の連結基である。 m^1 は1～60を表す。

30

【0094】

一般式（5）中、 R^{35} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{36} は炭素数1～8のアルキレン基を表す。 R^{37} は炭素数3～11の分岐していてもよいアルキレンを表し、 R^{38} は水素原子または炭素数1～12の分岐していてもよいアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。 L^{32} は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{OH})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、及び $-\text{CH}_2-$ からなる群より選択される1つ又は2～6個の組合せからなる二価の連結基である。 m^2 は1～60を表す。

40

【0095】

一般式（4）における R^{31} は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

一般式（4）における R^{32} で表されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、tert-ブチレン基等が挙げられ、 R^{32} の炭素数は1～3であることが好ましい。

一般式（4）における R^{33} で表されるアルキレン基としては、置換基を有してもよいトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基本等が挙げられ、 R^{33} の炭素数は3～7であることが好ましい。

50

【0096】

一般式(4)における $R^{3,4}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、tert-ブチル基等が挙げられ、 $R^{3,4}$ で表されるアルキル基の炭素数は1~12であることが好ましい。

一般式(4)における $R^{3,4}$ で表されるアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、 $R^{3,4}$ で表されるアリール基の炭素数は6~12であることが好ましい。

【0097】

一般式(4)における $L^{3,1}$ で表される二価の連結基は、単結合、-O-、-S-、-C(=O)-、-NH-、-CH(OH)-、-CH(CH₃)-、及び-CH₂-からなる群より選択される1つ又は2~6個の組合せからなる二価の連結基である。2~6個の組合せとしては、-O-と-CH₂-との組み合わせ、-O-と-CH(CH₃)-との組み合わせ、-O-と-CH₂-と-CH(OH)-との組み合わせ等が挙げられる。組み合わせの順序は問わない。

10

中でも、-O-、-CH₂-、-CH(OH)-からなる群より選択される1つ又は2~6個の組合せからなる二価の連結基が好ましい。

【0098】

一般式(4)における m^1 は2~80が好ましく、5~60がより好ましい。

【0099】

一般式(5)における $R^{3,5}$ は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。

20

一般式(5)における $R^{3,6}$ で表されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、tert-ブチレン基等が挙げられ、 $R^{3,6}$ の炭素数は1~5であることが好ましい。

一般式(5)における $R^{3,7}$ で表されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、tert-ブチレン基等が挙げられ、 $R^{3,7}$ の炭素数は3~7であることが好ましい。

【0100】

一般式(5)における $R^{3,8}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル等が挙げられ、 $R^{3,8}$ で表されるアルキル基の炭素数は1~12であることが好ましい。

30

一般式(5)における $R^{3,8}$ で表されるアリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、 $R^{3,8}$ で表されるアリール基の炭素数は6~12であることが好ましい。

【0101】

一般式(5)における $L^{3,2}$ で表される二価の連結基は、単結合、-O-、-S-、-C(=O)-、-NH-、-C(OH)-、-C(CH₃)-、及び-CH₂-からなる群より選択される1つ又は2~6個の組合せからなる二価の連結基である。2~6個の組合せとしては、-O-と-C(=O)-との組み合わせ、-O-と-C(=O)-と-NH-との組み合わせ等が挙げられる。組み合わせの順序は問わない。

中でも、-NH-、-O-、-C(=O)-からなる群より選択される1つ又は2~3個の組合せからなる二価の連結基が好ましい。

40

【0102】

一般式(4)における m^2 は2~80が好ましく、5~60がより好ましい。

【0103】

一般式(4)で表されるマクロモノマーとしては、例えば、末端に2-エチルヘキシロキシ基とカルボキシ基を有するポリ(-カプロラクトン)とグリシジルメタクリレート付加物などが挙げられ、これらは市販品であってもよい、適宜合成したものであってもよい。

一般式(5)で表されるマクロモノマーとしては、例えば、末端に2-エチルヘキサノイル基と水酸基を有するポリ(-カプロラクトン)と2-イソシアナトエチルメタクリ

50

レートの付加物などが挙げられ、これらは市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。

【0104】

一般式(4)で表されるマクロモノマーは、市販品としても入手可能であり、市販品としては、FM5L、FA10L(ダイセル化学工業社製)などが挙げられる。

【0105】

マクロモノマーとして一般式(4)で表されるマクロモノマーを用いるか、一般式(5)で表されるマクロモノマーを用いるかは、マクロモノマーと共にインク組成物中に添加する重合性化合物の極性に応じて適宜選択することが特に好ましい。重合性化合物の極性と近いマクロモノマーを選択すると分散安定性が高まる傾向にある。重合性化合物やマクロモノマーの極性を判断する指標としては、例えばSP値などを用いることができる。

10

【0106】

特定重合体に用いられるマクロモノマーとしては、末端にエチレン性不飽和結合を有する、ラクトンまたは、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの付加重合体、すなわち、末端にエチレン性不飽和結合を有するポリラクトン、または、末端にエチレン性不飽和結合を有するエチレン性不飽和結合を有するモノマーの付加重合体であることが特に好ましい。より具体的には、マクロモノマーの「ポリマー鎖部分」がラクトン由来のポリラクトンであるマクロモノマーまたは、「ポリマー鎖部分」がエチレン性不飽和結合を有するモノマーを付加重合して成るポリマーであるマクロモノマーを用いることが特に好ましい。

【0107】

ラクトンと、エチレン性不飽和結合を有するモノマーとを付加重合して成るポリマーを含むマクロモノマーは、市販品としても入手可能であり、市販品としては、末端にメタクリロイル基を有するポリ(ε-カプロラクトン)〔商品名：プラクセルFA10L、30%トルエン溶液、ダイセル化学工業社製〕等が挙げられる。

20

【0108】

特定重合体は、(a)紫外線吸収性基を有する繰り返し単位と、(b)顔料吸着性基を有する繰り返し単位と、(c)末端にエチレン性不飽和結合を有するマクロモノマー由来の繰り返し単位以外に、さら共重合可能な他のモノマー由来の繰り返し単位を含む共重合体であってもよい。

【0109】

前記他のモノマーの例として、不飽和カルボン酸(例、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸及びフマル酸)、芳香族ビニル化合物(例、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾールなど)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリル酸アルキルアリアルエステル(例、ベンジル(メタ)アクリレートなど)、(メタ)アクリル酸置換アルキルエステル(例、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど)、カルボン酸ビニルエステル(例、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、シアン化ビニル(例、(メタ)アクリロニトリル及びα-クロロアクリロニトリル)、及び脂肪族共役ジエン(例、1,3-ブタジエン及びイソプレン)を挙げることができる。

30

中でも、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルアリアルエステル及びカルボン酸ビニルエステルが好ましい。

40

【0110】

特定重合体の製造に、他のモノマーを本発明の効果を損ねない範囲で使用することもできる。他のモノマーを使用する場合には、このモノマーに由来する繰り返し単位を、全繰り返し単位的全質量に対し30質量%以下の範囲で有することが好ましい。

【0111】

特定重合体の重量平均分子量(Mw)は、インクジェット用インクの粘度や分散安定性の観点で任意に決定することができる。すなわち、粘度を低く設定する場合には低粘度で

50

あることが好ましく、分散安定性を高める観点では分子量は高く設定することが好ましい。本発明のインクジェット用インクにおいては、低粘度かつ、高い分散性を必要とするため、5,000~250,000の範囲が好ましく、特に10,000~200,000の範囲が好ましい。

特定重合体の重量平均分子量(Mw)が上記範囲内であれば、インクジェット用インクとして経時保存後も、より安定に吐出可能なインクジェット用インクを得ることができる。

【0112】

本発明において、特定重合体の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(キャリア:N-メチルピロリドン)により測定されるポリスチレン換算重量平均分子量である。

10

【0113】

本発明のインク組成物には、特定重合体を1種のみ添加してもよく、2種以上を併用してもよい。インク組成物中の特定重合体の含有量は、インク組成物中の顔料の含有量に対し、1質量%~100質量%が好ましく、5質量%~50質量%であることが更に好ましい。

なお、本発明のインク組成物には、効果を損なわない限りにおいて、特定重合体に加えて、公知の顔料分散剤を併用することができる。公知の顔料分散剤の含有量としては、特定重合体の50質量%以下であることが好ましい。

【0114】

20

[顔料]

本発明のインクジェット用インク組成物は、顔料を含有する。

顔料は、前記インクジェット用インク組成物の色材として機能する。本発明においては、粒径の微細な顔料が、顔料分散剤の機能により前記インク組成物中に均一、且つ安定に分散される結果、本発明の顔料分散物は発色性に優れ、鮮鋭かつ耐候性に優れた画像が形成可能となる。また、粗大な2次粒子を極力減少させることにより、吐出安定性に優れたインクジェット用インク組成物が得られる。

【0115】

顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、顔料と顔料分散剤の化学構造上の類似性の観点から公知の有機顔料が好ましく挙げられる。なお、本発明に用いられる顔料としては、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号公報に記載のものなどが挙げられる。

30

【0116】

有機顔料としては、例えば、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料、緑色顔料、オレンジ顔料、茶色顔料、バイオレット顔料、黒色顔料などが挙げられる。

【0117】

イエロー顔料は、イエロー色を呈する顔料であり、例えば、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、非ベンジジン系アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、酸性染料レーキ顔料、塩基性染料レーキ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料、ピラゾロン顔料、アセトロン顔料、金属錯塩顔料、ニトロソ顔料、金属錯体アゾメチン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、イソインドリン顔料などが挙げられる。

40

【0118】

また、本発明で好ましく使用できる顔料として、特開2008-224982号公報の段落番号[0034]に記載される顔料を用いることができ、中でも、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アセトロン顔料等のベンズイミダゾロン顔料、イソインドリンが好ましく、C.I. Pigment Yellow(以下PYと略称する)74、PY120、PY151、PY155、PY180、PY185が好ましい。

50

【0119】

マゼンタ顔料は、赤あるいはマゼンタ色を呈する顔料であり、例えば、モノアゾ系顔料、
-ナフトール顔料、ジスアゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、酸性染料レーキ
顔料、塩基性染料レーキ顔料、アントラキノン系顔料、チオインジゴ顔料、ペリノン顔料
、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、アリザリンレーキ顔料、ナ
フトロン顔料、ナフトールAS系レーキ顔料、ナフトールAS顔料、ジケトピロロピロー
ル顔料等が挙げられる。

【0120】

これらのうち、本発明で好ましく使用できる顔料として、例えば、特開2008-22
4982号公報の段落番号[0031]に記載される顔料を用いることができ、中でもキ
ナクリドン顔料が好ましく、C.I. Pigment Red (以下PRと略称する) 4
2、PV19、PR122、PR202、PR209、PR282が好ましい。

10

【0121】

シアン顔料は、青あるいはシアン色を呈する顔料であり、ジスアゾ系顔料、フタロシア
ニン顔料、酸性染料レーキ顔料、塩基性染料レーキ顔料、アントラキノン系顔料、アルカ
リブルー顔料等が挙げられる。

本発明で好ましく使用できる顔料としては、例えば、特開2008-224982号公
報の段落番号[0032]に記載される顔料を用いることができ、中でも銅フタロシアニ
ン顔料が好ましく、C.I. Pigment Blue (以下PBと略称する) 15、P
B15:1、PB15:2、PB15:3、PB15:4、PB15:6が好ましい。

20

【0122】

緑色顔料は、緑色を呈する顔料であり、フタロシアニン顔料や金属錯体顔料などが挙げ
られる。

本発明で好ましく使用できる顔料としてはC.I. Pigment Green (以下
PGと略称する) 7、PG8、PG10、PG36などが挙げられる。

【0123】

オレンジ顔料は、オレンジ色を呈する顔料であり、例えば、イソインドリン系顔料、ア
ントラキノン系顔料、B-ナフトール顔料、ナフトールAS顔料、イソインドリノン顔料
、ペリノン顔料、ジスアゾ顔料、キナクリドン顔料、アセトロン顔料、ピラゾロン顔料な
どが挙げられる。

30

本発明で好ましく使用できる顔料としては、C.I. Pigment Orange (以
下POと略称する) 2、その他、特開2008-224982号公報の段落番号[00
35]に記載される顔料を用いることができる。

【0124】

茶色顔料は、茶色を呈する顔料であり、例えばC.I. Pigment Brown (以
下PBrと略称する) PBr25、PBr32等のナフトロン顔料等が挙げられる。

【0125】

バイオレット顔料は紫色を呈する顔料であり、例えばナフトロン顔料、ペリレン顔料、
ナフトールAS顔料、ジオキサジン顔料等が挙げられる。

本発明で好ましく使用できる顔料としてはC.I. Pigment Violet (以
下PVと略称する) 13、PV17、PV23、PV29、PV32、PV37、PV5
0等が挙げられる。

40

【0126】

黒色顔料は、黒色を呈する顔料であり、例えば、カーボンブラック、インダジン顔料、
ペリレン顔料等が挙げられ、本発明ではC.I. Pigment Black (以下PB
kと略称する) 1、PBk31、PBk32等が挙げられる。

【0127】

顔料の平均粒径は小さいほど発色性に優れるため、0.01 μ m~0.4 μ mであるこ
とが好ましく、さらに好ましくは0.02 μ m~0.3 μ mの範囲である。最大粒径は3
 μ m以下、好ましくは2 μ m以下であることが好ましい。ノズル詰まりを抑制する観点か

50

らは、顔料の粒径は上記範囲であることが好ましい。本発明においては分散性、安定性に優れた特定重合体を用いるため、微粒子顔料を用いた場合でも、均一で安定な分散物が得られる。

ここで平均粒径とはインク組成物を公知の動的光散乱測定法やレーザー回折法により測定した際の体積平均粒径を指し、顔料が平均して微細化されている指標として用いる。最大粒径とは、インク組成物を個数カウント型粒度分布測定器やフロー式粒子像分析装置により測定した最大粒子径を指し、吐出不良の原因となる粗大な粒子の存在を確認するために用いる。

【0128】

インク組成物中における顔料の粒径は、公知の測定方法で測定することができる。具体的には遠心沈降光透過法、X線透過法、レーザー回折・散乱法、動的光散乱法により測定することができる。

10

【0129】

本発明のインク組成物の顔料の含有量はインク組成物全質量中、固形分換算で1質量%～20質量%であることが好ましく、1.5質量%～15質量%であることがより好ましい。

【0130】

(顔料分散物の調製)

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公知の分散装置を用いることができる。

20

【0131】

顔料の分散には、特定重合体を用いられる。

顔料の分散をする上では、顔料濃度が低すぎると前記分散装置によるシェアがかかりにくいいため、インクジェットインクよりも顔料濃度が濃厚な顔料分散物を予め作成し、インク調製時に顔料分散物を希釈し用いることが好ましい。顔料濃度が濃厚な顔料分散物中の顔料の濃度は10質量%～50質量%が好ましく、10質量%～30質量%がより好ましく、15質量%～30質量%が最も好ましい。この範囲では分散装置のたとえばメディアなどによる顔料の凝集を破碎する力が効率的に伝わり、比較的短時間で分散が完了する傾向にある。

30

【0132】

また、顔料を分散するにあたっては、必要に応じて、分散助剤として、顔料や染料の類縁体であるシナジストを用いることも可能である。分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～10質量部とすることが好ましい。

【0133】

本発明のインクジェット用インク組成物を作成するための顔料分散物の分散媒としては、低分子量成分である重合性化合物を分散媒として用いることができる。さらに、公知の溶剤を追加して用いてもよいが、インクジェットインクの硬化においては、溶剤が少ない方が、にじみやブロッキング等を抑制し易いとの観点から、無溶剤で低分子量成分である重合性化合物を分散媒とすることが好ましい。

40

【0134】

顔料の分散において、溶剤等の非重合性化合物を分散媒に用いる場合は、インク組成物中の非重合性化合物の含有量を、インク組成物の全質量に対して10質量%以下にすることが好ましく、5質量%以下にすることがより好ましく、2質量%以下にすることが最も好ましい。

インク組成物中の非重合性化合物の含有量を、上記範囲にすることでインクの硬化性を維持することができ、硬化したインク画像の、耐溶剤性の劣化、ブロッキング性の低下を防ぐ事ができる。

【0135】

50

〔重合性化合物〕

本発明のインクジェット用インク組成物は、重合性化合物を含有する。

重合性化合物は、何らかのエネルギー付与により重合反応を生起し、硬化する化合物であれば特に制限はなく、モノマー、オリゴマー、ポリマーの種を問わず使用することができるが、特に、重合開始剤から発生する開始種により重合反応を生起する、光ラジカル重合性化合物、光カチオン重合性化合物として知られる各種公知の重合性のモノマーが好ましい。

【0136】

重合性化合物は反応速度や、インク物性、硬化膜物性等を調整する目的で1種または複数を混合して用いることができる。また、重合性化合物は単官能化合物であっても、多官能化合物であってもよい。

10

【0137】

本発明においては、重合性化合物として光ラジカル開始剤から発生する開始種により重合反応を生じる各種公知のラジカル重合性化合物を使用することもできる。

【0138】

本発明で用いられる公知のラジカル重合性化合物としては、例えば特開2008-208190号公報や同2008-266561号公報に記載の(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、スチレン化合物、N-ビニル化合物などが挙げられる。なお、本明細書において「アクリレート」、「メタクリレート」の双方或いはいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」と、「アクリル」、「メタクリル」の双方或いはいずれかを指す場合「(メタ)アクリル」と、それぞれ記載する。

20

【0139】

これらのうち、本発明におけるラジカル重合性化合物としては、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、およびN-ビニル化合物から選ばれる1種または複数のモノマーを用いることが好ましい。硬化速度、インク組成物の粘度、印字サンプルの膜物性の観点から、重合性官能基を複数有する多官能の重合性モノマーと単官能の重合性モノマーを併用することも好ましい。

【0140】

本発明において重合性化合物として用いられるカチオン重合性モノマーとしては、例えば、特開平6-9714号公報、特開2001-220526号公報、同2001-40068号公報、同2001-55507号公報、同2001-310938号公報、同2001-310937号公報、同2001-220526号公報、同2001-31892号公報、同2003-341217号、同2008-266561などの各公報に記載されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキサタン化合物などが挙げられる。

30

【0141】

本発明のインクジェット用インク組成物には、カチオン重合性モノマーとして、化合物を1種のみを用いても、2種以上を併用してもよいが、インク硬化時の収縮を効果的に抑制するといった観点からは、少なくとも1種のオキサタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを併用することが好ましい。

40

【0142】

インク組成物中の重合性化合物の含量は、インク組成物全質量中50質量%~95質量%が好ましく、60質量%~92質量%がより好ましく、70質量%~90質量%が更に好ましい。当該範囲とすることで、良好な硬化性が得られる。

【0143】

〔重合開始剤〕

本発明のインクジェット用インク組成物には、硬化感度向上の観点から、重合開始剤を併用する。

重合開始剤は、ラジカル重合開始剤を含有することが好ましく、光重合開始剤を含有す

50

ることがより好ましい。

本発明における光重合開始剤は、活性エネルギー線の作用、または、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、化学変化を生じ、ラジカルを生成する化合物である。

【0144】

光重合開始剤は、照射される活性エネルギー線、例えば、波長が400nm~200nmの紫外線、遠紫外線、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームなどに感度を有するものを適宜選択して使用することができる。

【0145】

光重合開始剤としては、当業者間で公知のものを制限なく使用でき、例えば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Review, 93, 435 (1993) . や、R. S. Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A : Chemistry, 73. 81 (1993) . や、J. P. Faussier " Photoinitiated Polymerization - Theory and Applications " : Rapra Review vol. 9, Report, Rapra Technology (1998) . や、M. Tsunooka et al., Prog. Polym. Sci., 21, 1 (1996) . に多く記載されているものを使用することができる。また、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187~192ページ参照に記載されている化学増幅型フォトレジストに利用される化合物を使用することができる。

【0146】

さらには、F. D. Saeva, Topics in Current Chemistry, 156, 59 (1990) . 、G. G. Maslak, Topics in Current Chemistry, 168, 1 (1993) . 、H. B. Shuster et al, JACS, 112, 6329 (1990) . 、I. D. F. Eaton et al, JACS, 102, 3298 (1980) . 等に記載されているような、増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、酸化的もしくは還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られる。

【0147】

光重合開始剤としては、例えば特開2008-208190公報や同2008-266561公報に記載の光重合開始剤を用いることができ、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、アジニウム化合物、)メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物等が好ましく、芳香族ケトン類、ケトキシム塩化合物が特に好ましい。

【0148】

重合開始剤としての光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

インク組成物中の光重合開始剤の含有量は、インク組成物全質量に対して、0.1質量%~20質量%の範囲であることが好ましく、0.5質量%~15質量%であることがより好ましく、1質量%~10質量%であることが特に好ましい。

【0149】

本発明のインクジェット用インク組成物は、重合性化合物を含有するため、活性エネルギー線の照射により硬化しうる硬化性のインクジェット用インク組成物として用いることができる。本発明の顔料分散物を適用してなるインクジェット用インク組成物は、鮮明な色調と高い着色力を有し、高画質な画像を形成することができる。また、このようなインクジェット用インク組成物は、非吸収性の被記録媒体上にも、高品質の画像をデジタルデータに基づき直接形成しうることから、大面積の印刷物の作製にも好適に使用される。

【0150】

本発明のインクジェット用インク組成物はインクジェットノズルからの吐出性を考慮し

10

20

30

40

50

、吐出時の温度でのインク粘度が $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが最も好ましい。この範囲になるように適宜組成比を調整し決定することが好ましい。

吐出時の温度でのインク粘度は使用する重合性化合物の種類や顔料濃度を本発明の効果を損ねない範囲内で変更する事により上記範囲内に調整することができる。インク粘度を低下させるためには、重合性化合物として、例えば低極性や低分子量の低粘度な重合性化合物の使用比率を増加させたり、顔料の含有量を低下させることで調整可能である。一方、インク粘度を増加させる場合には、重合性化合物として、例えば、高極性の化合物や高分子量の化合物といった高粘土な重合性化合物の比率を増加させたり、顔料の含有量を増

10

【0151】

なお、25（室温）でのインク粘度は、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは、 $2 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましくは、 $2.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。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防ぎ、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となり、更にインク液滴着弾時のドット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。25でのインク粘度が $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より大きいと、インク液のデリバリーに問題が生じる。

【0152】

本発明のインクジェット用インク組成物の表面張力は、好ましくは $20 \text{ mN} / \text{m} \sim 40 \text{ mN} / \text{m}$ 、より好ましくは $23 \text{ mN} / \text{m} \sim 35 \text{ mN} / \text{m}$ 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、 $20 \text{ mN} / \text{m}$ 以上が好ましく、濡れ性の観点から $35 \text{ mN} / \text{m}$ 以下が好ましい。

20

インクジェット用インク組成物の表面張力は公知の界面活性剤を使用することで調整することができる。

【0153】

このようにして調整された本発明のインクジェット用インク組成物は、インク組成物をインクジェットプリンターにより被記録媒体に印字し、その後、印字されたインク組成物に活性エネルギー線を照射して硬化して記録を行う。

30

このインクにより得られた印刷物は、画像部が活性エネルギー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。

【0154】

（活性エネルギー線）

本発明の活性エネルギー線とは、その照射によりインクジェット用インク組成物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ものであれば、特に制限はなく、線、線、X線などの高エネルギー放射線、紫外線、可視光線、赤外線などの紫外線から赤外線に至る光線、電子線などの粒子線を広く包含するものであるが、なかでも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線および電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。したがって、本発明の硬化性組成物としては、紫外線を照射することにより硬化可能なものが好ましい。紫外線の光源としては水銀灯、メタルハライドランプ、発光ダイオード（LED）、半導体レーザー、蛍光灯等が用いられる。本発明では、水銀灯、メタルハライドランプ、発光ダイオード、蛍光灯を光源として用いることが好ましく、 $300 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ に発光波長を有することがより好ましい。

40

【0155】

〔その他の成分〕

（増感色素）

本発明のインクジェット用インク組成物には、光重合開始剤の感度を向上させる目的で、増感色素を添加してもよい。増感色素としては、以下の化合物類に属しており、かつ3

50

50 nmから450 nm域に吸収波長を有するものが好ましい。

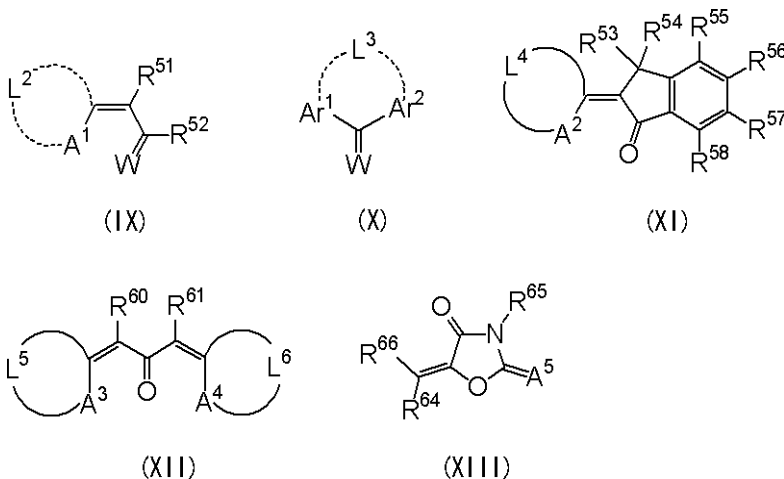
増感色素としては、例えば、多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン）、キサントゲン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリ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

【0156】

増感色素としては、下記一般式(IX)～(XIII)で表される化合物がより好ましい。

【0157】

【化10】



【0158】

一般式(IX)中、A¹は硫黄原子または-NR⁵⁰-を表し、R⁵⁰はアルキル基またはアリール基を表し、L²は隣接するA²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団を表し、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。Wは酸素原子または硫黄原子を表す。

【0159】

一般式(X)中、Ar¹及びAr²はそれぞれ独立にアリール基を表し、-L³-による結合を介して連結している。ここでL³は-O-または-S-を表す。また、Wは一般式(IX)に示したものと同義である。

【0160】

一般式(XI)中、A²は硫黄原子またはNR⁵⁹を表し、L⁴は隣接するA²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団を表し、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷及びR⁵⁸はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、R⁵⁹はアルキル基またはアリール基を表す。

【0161】

一般式(XII)中、A³、A⁴はそれぞれ独立に-S-または-NR⁶²-または-NR⁶³-を表し、R⁶²、R⁶³はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、又は、置換若しくは非置換のアリール基を表し、L⁵、L⁶はそれぞれ独立に、隣接するA³、A⁴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団を表し、R⁶⁰、R⁶¹はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団であるか又は互いに結合して脂肪族性または芳香族性の環を形成することができる。

【0162】

一般式(XIII)中、R⁶⁶は置換基を有してもよい芳香族環またはヘテロ環を表し、A

10

20

30

40

50

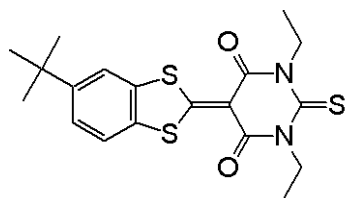
⁵ は酸素原子、硫黄原子または -NR⁶⁷ - を表す。R⁶⁴、R⁶⁵ 及び R⁶⁷ はそれぞれ独立に水素原子または一価の非金属原子団を表し、R⁶⁷ 及び R⁶⁴ と、R⁶⁵ 及び R⁶⁷ とは、それぞれ互いに脂肪族性または芳香族性の環を形成するため結合することができる。

【0163】

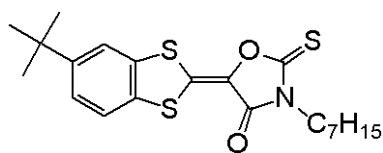
一般式 (IX) ~ (XIII) で表される化合物の好ましい具体例としては、以下に示す例示化合物 (A-1) ~ (A-24) などが挙げられる。

【0164】

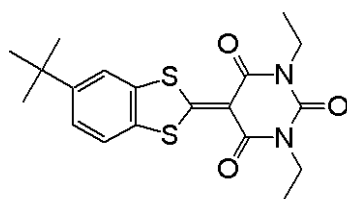
【化11】



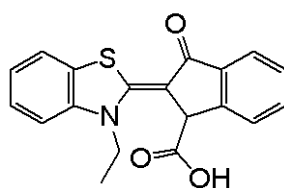
(A-1)



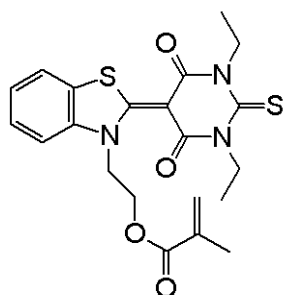
(A-2)



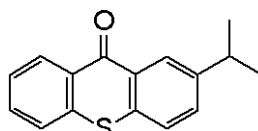
(A-3)



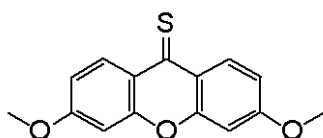
(A-4)



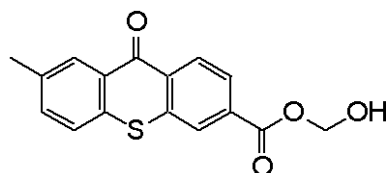
(A-5)



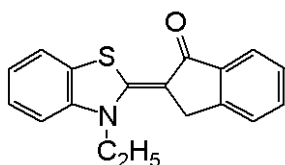
(A-6)



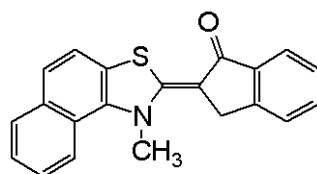
(A-7)



(A-8)



(A-9)



(A-10)

【0165】

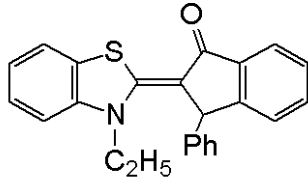
10

20

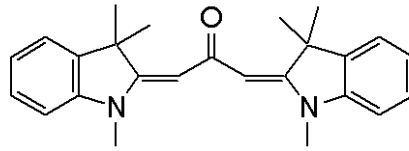
30

40

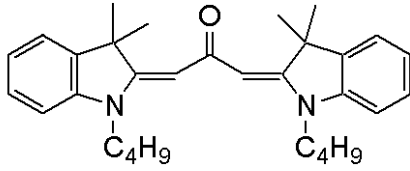
【化 1 2】



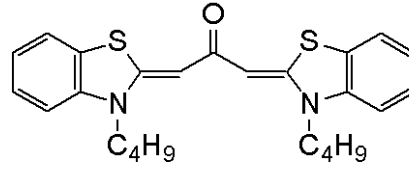
(A-11)



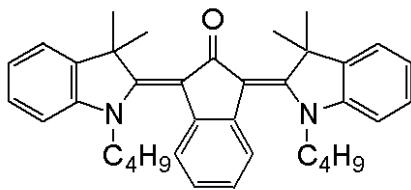
(A-12)



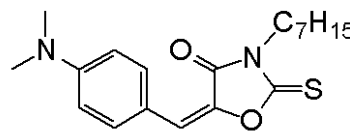
(A-13)



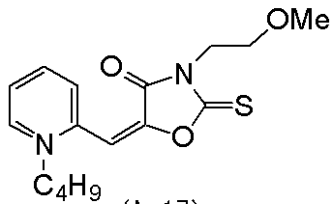
(A-14)



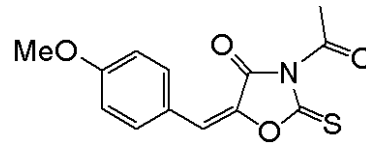
(A-15)



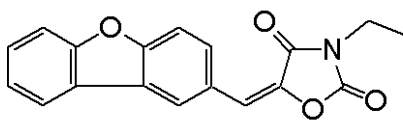
(A-16)



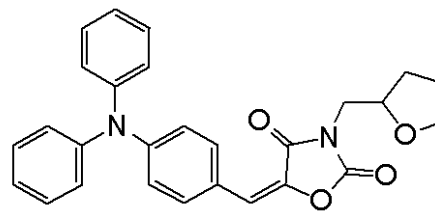
(A-17)



(A-18)



(A-19)



(A-20)

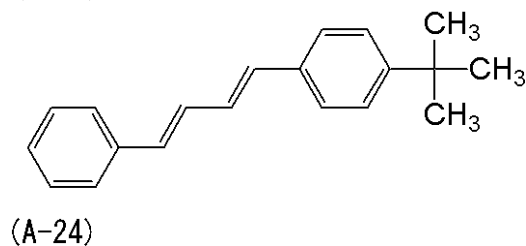
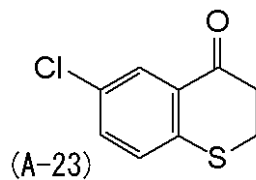
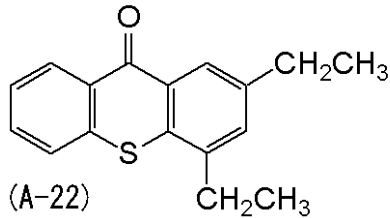
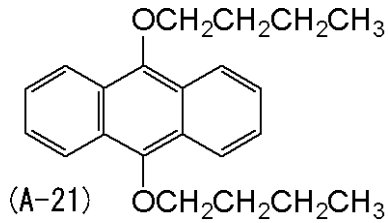
【 0 1 6 6 】

10

20

30

【化 1 3】



【0167】

(共増感剤)

さらに、本発明のインクジェット用インク組成物には、感度を一層向上させる、あるいは酸素による重合阻害を抑制する等の作用を有する公知の化合物を共増感剤として加えてもよい。

このような共増感剤としては、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号に記載の化合物等が挙げられ、より具体的には、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。

【0168】

他の共増感剤としては、チオールおよびスルフィド類、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、より具体的には、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-メルカプトベンズイミダゾール、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。

また他の共増感剤としては、例えば、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

10

20

30

40

50

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。

【0169】

本発明のインクジェット用インク組成物には、顔料及び特定分散剤の必須成分、好ましい任意成分である前記重合性化合物、前記重合開始剤とともに用いられる増感色素、共増感剤に加え、目的に応じて種々の添加剤を併用することができる。例えば、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。また、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。

以下に、本発明のインクジェット用インク組成物に用いる添加剤を挙げる。

【0170】

本発明のインクジェット用インク組成物には、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤、射出物性の制御を目的とした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、被記録媒体との密着性を改良するため、極微量の有機溶剤を添加することができる。

【0171】

本発明のインクジェット用インク組成物には、膜物性を調整する目的で、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。

本発明のインクジェット用インク組成物には、液物性調整のためにノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤や、有機フルオロ化合物などを添加することもできる。

また、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。

【0172】

このようにして得られた本発明のインクジェット用インク組成物は、着色剤としての顔料が均一、且つ、安定に分散された着色硬化性組成物であり、微細な顔料であっても経時的な凝集や沈殿を生じることなく均一に分散し、その効果が持続するために、優れた発色性を得ることができる。

【0173】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット用インク組成物はインクジェットプリンターにより画像を形成し、活性エネルギー線により画像を定着させることが好ましい。本発明のインクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法としては、前記インクジェット用インク組成物を40～80に加熱して、インク組成物の粘度を30mPa・s以下とした後、射出することが好ましく、この方法を用いることにより高い射出安定性を実現することができる。

一般に、活性エネルギー線硬化型インク組成物では、概して水性インクより粘度が高いため、印字時の温度変動による粘度変動幅が大きい。このインク組成物の粘度変動は、そのまま液滴サイズ、液滴射出速度に対して大きな影響を与え、これにより画質劣化を引き起こすため、印字時のインク組成物温度はできるだけ一定に保つことが必要である。インク組成物温度の制御幅は設定温度±5とすることが好ましく、設定温度±2とすることがより好ましく、設定温度±1とすることが特に好ましい。

【0174】

インクジェット記録に用いられるインクジェット記録装置には、インク組成物温度の安定化手段を備えることが一つの特徴であり、一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。

。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 5 】

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

【 0 1 7 6 】

本発明のインク組成物は活性エネルギー線の照射により硬化する硬化性インクジェット用インク組成物である。このようなインク組成物における活性エネルギー線の照射条件について述べる。基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間をおいて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。WO99/54415号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明においては、これらの照射方法を用いることが可能である。

【 0 1 7 7 】

また、本発明のインクジェット用インク組成物を用いた場合、インク組成物を一定温度に加温するとともに、着弾から照射までの時間を0.01秒~0.5秒とすることが望ましく、好ましくは0.01秒~0.3秒、より好ましくは0.01秒~0.15秒後に活性エネルギー線を照射することにある。このように着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。

また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインク組成物が浸透する前に露光することができる為、未反応モノマーの残留を抑えられ、その結果として臭気を低減することができる。

前記インクジェット記録方法と本発明の硬化性インク組成物とを併せて用いることにより、大きな相乗効果をもたらすことになる。特に、25におけるインク粘度が200mPa・s以下のインク組成物を用いると大きな効果を得ることができる。

このような記録方法を取ることで、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインク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。明度の低いインクを重ねると、下部のインクまで照射線が到達しにくく、硬化感度の障害、残留モノマーの増加および臭気の発生、密着性の劣化が生じやすい。また、照射は、全色を射出した後、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、硬化促進の観点から好ましい。

【 0 1 7 8 】

本発明に用いられるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、市販のインクジェット記録装置が使用できる。即ち、本発明においては、市販のインクジェット記録装置を用いて被記録媒体(印刷物)へ記録することができる。

前記好ましい射出条件によれば、本発明のインク組成物は加温、降温を繰り返すことになるが、前記顔料分散剤(特定重合体)の機能により、このような温度条件下で保存された場合でも、顔料分散性の低下が抑制され、長期間にわたり優れた発色性が得られ、且つ、顔料の凝集に起因する吐出性の低下も抑制されるという利点をも有する。

【 0 1 7 9 】

(被記録媒体)

本発明のインクジェット用インク組成物を適用しうる被記録媒体としては、特に制限はなく、通常のコート紙、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あるいは、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

10

20

30

40

50

ィルム、ONyフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルム等が挙げられる。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。

【実施例】

【0180】

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

【0181】

< 特定重合体の合成 >

- モノマーM-4の合成 -

9(10H)アクリドン〔和光純薬工業社製〕(15g)、水酸化ナトリウム〔和光純薬工業社製〕(3.4g)をジメチルスルホキシド〔和光純薬工業社製〕(84g)に溶解させ、45 に加熱した。これにCMS-P〔クロロメチルスチレン、セイミケミカル社製〕(17.6g)を滴下し、50 でさらに5時間加熱攪拌して反応液を得た。この反応液を蒸留水(30g)、メタノール〔和光純薬工業社製〕(30g)の混合溶液に攪拌しながら注ぎ、得られた析出物を濾別、蒸留水、メタノールを同質量ずつ混合した溶液300gで洗浄することで、モノマーM-4を17.5g得た。

【0182】

- モノマーM-17の合成 -

1,8-ナフタルイミド〔関東化学社製〕(355.0g)をN-メチルピロリドン〔和光純薬工業社製〕(1500mL)に溶解させ、25 にてニトロベンゼン〔和光純薬工業社製〕(0.57g)を添加し、ここへDBU(ジアザピシクロウンデセン)〔和光純薬工業社製〕(301.4g)を滴下した。30分攪拌した後、CMS-P(412.1g)を滴下し、60 でさらに4時間加熱攪拌して反応液を得た。この反応液へイソプロパノール〔和光純薬工業社製〕(2.7L)、蒸留水(0.9L)を加え、5 に冷却しながら攪拌した。得られた析出物を濾別し、イソプロパノール(1.2L)で洗浄することで、モノマーM-17を544.0g得た。

【0183】

- 特定重合体1の合成 -

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンズトリアゾール〔商品名：RUVA-93、大塚化学社製〕(4.0g)、2-(tert-ブチルアミノ)エチルメタクリレート〔アルドリッチ社製、以下、「tBuAEMA」と表記することがある〕(4.0g)、末端にメタクリロイル基を有するポリ(メチルメタクリレート)マクロモノマー〔商品名：AA-6、東亜合成(株)製〕(12.0g)、及びメチルエチルケトン(40g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機(新東科学(株)：スリーワンモータ)にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 まで昇温した。これに、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)〔V-65、和光純薬工業社製〕を40mg加え、65 にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を40mg加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン1000mLに攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体1を得た。

特定共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン換算)をGPCにより測定した結果、76,500であったことより、特定重合体(ポリマー)が得られたことを確認した。

【0184】

- 特定重合体2の合成 -

RUVA-93(1.0g)、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド〔和光純薬工業社製、以下「DMAPAAM」と表記することがある〕(4.0g)、モノマーM-17(2.0g)、AA-6(10.0g)、末端にメタクリロイル基を有するポリ(ε-カプロラクトン)〔商品名：ブラクセルFA10L、30%トルエン溶液、ダイセ

10

20

30

40

50

ル化学工業社製) (10.0 g)、及びメチルエチルケトン(33 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機(にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 まで昇温した。これに、V-65を20 mg 加え、65 にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を20 mg 加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン(1000 mL)に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体2(重量平均分子量151,000)を得た。

【0185】

- 特定重合体3の合成 -

R U V A - 93 (2.0 g)、N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド〔和光純薬工業社製〕(1.5 g)、モノマーM - 4 (3.5 g)、末端にメタクリロイル基を有するポリ(ブチルアクリレート - c o - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート)〔商品名: A X - 707 S、60%トルエン溶液、東亜合成社製〕(21.7 g)、及びメチルエチルケトン(35 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 まで昇温した。これに、V-65を40 mg 加え、65 にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を40 mg 加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン(1000 mL)に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体3(重量平均分子量64,000)を得た。

10

【0186】

- 特定重合体4の合成 -

R U V A - 93 (0.2 g)、D M A P A A m (1.5 g)、モノマーM - 4 (3.5 g)、A X - 707 S (21.7 g)、及びメチルエチルケトン(35 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 まで昇温した。これに、V-65を40 mg 加え、65 にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を40 mg 加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン(1000 mL)に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体4(重量平均分子量51,000)を得た。

20

【0187】

- 特定重合体5の合成 -

R U V A - 93 (2.0 g)、t B u A E M A (0.4 g)、モノマーM - 4 (0.6 g)、A A - 6 (14.0 g)、メチルメタクリレート〔和光純薬工業社製、以下「M M A」と表記することがある〕(3.0 g)及びメチルエチルケトン(40 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 まで昇温した。これに、V-65を20 mg 加え、65 にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を20 mg 加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン(1000 mL)に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体5(重量平均分子量121,000)を得た。

30

【0188】

- 特定重合体6の合成 -

R U V A - 93 (2.0 g)、D M A P A A m (1.5 g)、モノマーM - 4 (3.5 g)、A A - 6 (2.0 g)、M M A (11.0 g)及びメチルエチルケトン(40 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 まで昇温した。これに、V-65を20 mg 加え、65 にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を20 mg 加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン(1000 mL)に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体6(重量平均分子量86,000)を得た。

40

【0189】

- 特定重合体7の合成 -

R U V A - 93 (1.0 g)、D M A P A A m (1.6 g)、モノマーM - 4 (1.4 g)、A A - 6 (16.0 g)及びメチルエチルケトン(40 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65 ま

50

で昇温した。これに、V - 65 を 20 mg 加え、65 にて 2 時間加熱攪拌を行った。2 時間後、さらに V - 65 を 20 mg 加え、3 時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン (1000 mL) に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで特定重合体 7 (重量平均分子量 186,000) を得た。

【0190】

- 比較重合体 1 の合成 -

R U V A - 93 (4.0 g)、A A - 6 (16.0 g) 及びメチルエチルケトン (40 g) を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 65 まで昇温した。これに、2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 40 mg 加え、65 にて 2 時間加熱攪拌を行った。2 時間後、さらに V - 65 を 40 mg 加え、3 時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン (1000 mL) に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで比較重合体 1 (重量平均分子量 84,000) を得た。

10

【0191】

- 比較重合体 2 の合成 -

N, N - ジメチルアミノプロピルアクリルアミド〔和光純薬工業社製〕(1.5 g)、モノマー M - 4 (3.5 g)、末端にメタクリロイル基を有するポリ (ブチルアクリレート - c o - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート)〔商品名: A X - 707S、60%トルエン溶液、東亜合成社製〕(21.7 g)、M M A 2.0 g、及びメチルエチルケトン (35 g) を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 65 まで昇温した。これに、2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 40 mg 加え、65 にて 2 時間加熱攪拌を行った。2 時間後、さらに V - 65 を 40 mg 加え、3 時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン (1000 mL) に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで比較重合体 2 (重量平均分子量 64,000) を得た。

20

【0192】

- 比較重合体 3 の合成 -

R U V A - 93 (4.0 g)、M M A (16.0 g)、n - ドデシルメルカプタン (0.06 g)、及び、メチルエチルケトン (40 g) を窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 65 まで昇温した。これに、2, 2 - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 15 mg 加え、65 にて 2 時間加熱攪拌を行った。2 時間後、さらに V - 65 を 15 mg 加え、3 時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン (1000 mL) に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで比較重合体 3 (重量平均分子量 98,000) を得た。

30

【0193】

- 比較重合体 4 の合成 -

R U V A - 93 (5.0 g)、t B u A E M A (1.0 g)、A A - 6 (14.0 g) 及びメチルエチルケトン (40 g) を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 65 まで昇温した。これに、V - 65 を 30 mg 加え、65 にて 2 時間加熱攪拌を行った。2 時間後、さらに V - 65 を 30 mg 加え、3 時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン (1000 mL) に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで比較重合体 4 (重量平均分子量 110,000) を得た。

40

【0194】

- 比較重合体 5 の合成 -

R U V A - 93 (4.0 g)、t B u A E M A (0.4 g)、A A - 6 (15.6 g) 及びメチルエチルケトン (40 g) を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して 65 まで昇温した。これに、V - 65 を 40 mg 加え、65 にて 2 時間加熱攪拌を行った。2 時間後、さらに V - 65 を 40 mg 加え、3 時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン (1000 mL) に攪拌しながら

50

ら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで比較重合体5（重量平均分子量91,000）を得た。

【0195】

- 比較重合体6の合成 -

R U V A - 93 (4.0 g)、t B u A E M A (7.0 g)、A A - 6 (9.0 g) 及びメチルエチルケトン(40 g)を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して65℃まで昇温した。これに、V - 65を40 mg 加え、65℃にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV - 65を40 mg 加え、3時加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン(1000 mL)に攪拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることで比較重合体6（重量平均分子量52,000）を得た。

10

【0196】

- ミルベース1の調製 -

特定重合体1(8.0 g)を、2 - フェノキシエチルアクリレート〔商品名：S R 3 3 9、サートマー社製、重合性化合物〕(72 g)に溶解させ、黄色顔料P Y 1 2 0〔商品名：N o v o p e r m Y e l l o w H 2 G、クラリアント社製〕(20 g)と共にビーズミル〔モーターミルM50、アイガー社製、ビーズ：ジルコニアビーズ、直径0.65 mm〕を用い、周速9.0 m/sで2.0時間分散を行い、ミルベース(濃厚顔料分散液)1を得た。

20

【0197】

- ミルベース2～ミルベース7とミルベース101～105の調製 -

ミルベース1の調製において、特定重合体1の代わりに、それぞれ特定重合体2～特定重合体7、比較重合体1、比較重合体2、比較重合体4～比較重合体6を用いた以外は同様にして、ミルベース2～ミルベース7とミルベース101～105を調製した。表1に顔料分散剤の組成とともにミルベース作成に用いた化合物の添加量を示す。併せて、紫外線吸収剤である比較重合体3の組成比も記載した。

【0198】

【 表 1 】

	ミルベース							ミルベース							紫外線 吸収剤
	特定重合体							比較重合体							
	1	2	3	4	5	6	7	101	102	103	104	105			
(a) UV吸収性基	20	5	10	1	10	10	5	1	2	4	5	6	3		
(b) アミノ基 (顔料吸着性基)	20				2			20		5	2	35	20		
(b) 顔料部分骨格 (顔料吸着性基)		20	7.5	7.5		7.5	8		7.5						
(c) マクロモノマー			17.5	17.5	3	17.5	7		17.5						
その他のモノマー		10													
顔料分散剤		60	50		70	10	80	80		70	78	45			
モノマー (SR339)		15													
顔料 (PY120)			65	74					65				80		
添加量	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	—		
	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	—		
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—		

10

20

30

40

【 0 1 9 9 】

[実施例 1 ~ 実施例 7、及び比較例 1 ~ 比較例 7]

- インクジェットインクの作製 -

表 2 に示す量の重合性化合物、重合開始剤、界面活性剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤をミルベースに加え、混合させた後、これをメンブランフィルターで加圧濾過し、実施例 1 ~ 7、及び比較例 1 ~ 7 イクジェット用インクを得た。なお、インクの作成に使用した各化合物の略称と名称、製造メーカーは以下の通りである。

【 0 2 0 0 】

・重合性化合物

S R 5 0 8 [ジブロピレングリコールジアクリレート、サートマー社製]

50

S R 2 3 8 [1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、サートマー社製]

S R 3 3 9 [2 - フェノキシエチルアクリレート、サートマー社製]

【 0 2 0 1 】

・重合開始剤

L u c i r i n T P O - L [アシルフォスフィンオキサイド化合物、B A S F 社製]

イルガキュア 1 8 4 [チバスペシャルティケミカルズ社製]

ベンゾフェノン [和光純薬工業社製]

【 0 2 0 2 】

・紫外線吸収剤

R U V A - 9 3 [2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリロイルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンズトリアゾール、大塚化学社製] 10

比較重合体 3 [2 - (2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - メタクリロイルオキシエチルフェニル) - 2 H - ベンズトリアゾール・メチルメタクリレート共重合体]

【 0 2 0 3 】

・界面活性剤・・・B Y K - 3 0 7 [ビックケミー社製]

・重合禁止剤・・・M E H Q [メトキシハイドロキノン、東京化成工業社製]

【 0 2 0 4 】

(インクジェットインクの評価)

得られたインクジェットインクについて、下記の評価方法に従って評価した。その結果を表 2 に記す。 20

【 0 2 0 5 】

- インク粘度 -

各インクジェットインクの 4 0 における粘度を、E 型粘度計 [東機産業社製] を用いて測定し、下記評価基準により評価した。

A : 2 5 m P a s 未満

B : 2 5 m P a s 以上、4 0 m P a s 未満

C : 4 0 m P a s 以上 (吐出上問題のあるレベル)

【 0 2 0 6 】

- 粘度安定性 -

各インクジェットインクを 2 5 度で 1 ヶ月保存した後の分散状態、及び 6 0 度で 1 週間保存後の分散状態を、それぞれ粘度増加量により、下記評価基準で評価した。 30

A : 粘度の増加が 5 % 未満で吐出性に問題ないレベル。

B : 粘度の増加が 5 % 以上 1 0 % 未満で吐出性が問題ないレベル。

C : 粘度の増加が 1 0 % 以上 2 0 % 未満で吐出安定性が低下するレベル。

D : 粘度の増加が 1 0 % 以上であり吐出安定性が著しく低下するレベル。

【 0 2 0 7 】

- 硬化性 -

得られた各インクジェットインクを、 piezo 型インクジェットヘッド (C A 3 ヘッド、東芝テック (株) 製、印字密度 3 0 0 d p i、打滴周波数 4 k H z、ノズル数 6 4) を用いて、塩化ビニルフィルム上に印字してから、D e e p U V ランプ [ウシオ電機 (株) 製、S P - 7] で 1 0 0 0 m J / c m ² または 1 5 0 0 m J / c m ² のエネルギーとなる条件で露光し、印字サンプルを得た。 40

硬化性は、硬化皮膜を指で触れて、べたつきの有無を以下の評価基準で評価した。

A : べたつきがない

B : 僅かにべたつきがある

C : 著しくべたつく

【 0 2 0 8 】

- 耐光性 -

硬化性評価で用いた前記 piezo 型インクジェットヘッドを用いて塩化ビニルフィルム上にベタ印字後、2 0 0 0 m J / c m ² の露光量で硬化させた画像に、ウエザーメーター (50

アトラスC.165)を用いて、キセノン光(100,000lx)を7日間照射した。キセノン照射前後の画像濃度を、反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率により、下記評価基準に基づき評価した。尚、前記反射濃度は1.0に固定し測定した。

- A : 色素残存率が95%以上
- B : 色素残存率が90%以上95%未満
- C : 色素残存率が90%未満

【0209】

【表2】

添加量 (g)	実施例							比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	
顔料分散液	種類	1	2	3	4	5	6	7	101	102	101	101	103	104	105
	ミルベース	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	顔料分散剤 (重合体種類)	特定 1	特定 2	特定 3	特定 4	特定 5	特定 6	特定 7	比較 1	比較 2	比較 1	比較 1	比較 4	比較 5	比較 6
重合性化合物	SR508	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	SR238	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	SR339	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.6	16.8	17.8	17.8	17.8
重合開始剤	Lucirin TPO-L	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	5
	イルガキュア184	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	ベンゾフェノン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	RUVA-93										0.2				
界面活性剤	比較重合体3											1			
	BYK-307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤	MEHQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	インク粘度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
硬化性	粘度安定性 (分散安定性)	B	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	B	C	B
	1000mJ/cm ²	B	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	C	C	C
耐光性	1500mJ/cm ²	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	B	B
	インク評価	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A

10

20

30

40

【0210】

50

表 2 より、特定重合体を顔料分散剤として用いた実施例の各インクジェットインクは、室温のみならず高温でも長期間安定に保存することが可能であった。特定重合体の代わりに顔料吸着性基を有しない顔料分散剤（比較重合体 1）を用いた比較例 1、比較例 3、及び比較例 4 では顔料の分散性が低く実用上問題のあるレベルであった。また、硬化時の感度は、特定重合体を顔料分散剤として用いた場合は低露光強度の場合でも問題がなかった。一方、紫外線吸収基を有する比較重合体 1 を顔料分散剤として用いた場合や、紫外線吸収剤（比較重合体 3）をインクに添加した場合は硬化感度が低下し、低露光強度では十分な硬化に至らなかった。また、紫外線吸収基を有しない比較重合体 2 を用いたインクを使用して作成した画像は光照射により退色したのに対し、特定重合体を含む本発明のインク組成物で形成した画像はいずれも耐光性に優れていた。

10

【 0 2 1 1 】

以上より、紫外線吸収基に加え、顔料との吸着性に優れた顔料吸着性基を有する特定重合体を含む本発明のインクジェット用インクは、顔料への吸着性に優れており、また、特定重合体に紫外線吸収性基が含まれているが故に、硬化感度を損なう事なく色材の耐光性を高めることができたものと推察される。

フロントページの続き

審査官 福山 則明

(56)参考文献 特開2007-009117(JP,A)
特開2005-171028(JP,A)
特開2009-138172(JP,A)
特表2009-501253(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00-201/10