

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5386963号  
(P5386963)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 E
<b>C 0 9 D</b>	<b>11/00</b>	<b>(2014.01)</b>	C 0 9 D 11/00
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 A
			B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-317025 (P2008-317025)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成20年12月12日(2008.12.12)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2010-138315 (P2010-138315A)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(43) 公開日	平成22年6月24日(2010.6.24)	(74) 代理人	110001416
審査請求日	平成23年12月1日(2011.12.1)		特許業務法人 信栄特許事務所
		(74) 代理人	100116182
			弁理士 内藤 照雄
		(72) 発明者	三浦 覚
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		審査官	牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット、インクジェット印刷装置およびインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物、マゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物、イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物を含んで構成されるインクセットを用いたインクジェット記録方法であって、

前記各種活性光線硬化型インク組成物は、色材と、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有してなり、前記重合性化合物として、樹枝状ポリマー、単官能モノマー、二官能モノマー、多官能モノマーの少なくとも一種を含み、光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を含み、

前記イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物は、前記光重合開始剤として、更に2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジクロロメチルチオキサントンから選択されるチオキサントン系光重合開始剤をインク組成物全量に対して1~4質量%含み、

前記シアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびマゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物は、チオキサントン系光重合開始剤を実質的に含まず、

365~400nmの波長を有する紫外線を照射してインク組成物を硬化させ、

前記紫外線を発光する光源がLEDであって、該LEDの光量が500mW/cm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする、インクジェット記録方法。

## 【請求項2】

紫外線照射量が $350\text{ mJ/cm}^2$ 未満であることを特徴とする、請求項1記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、活性光線硬化型インク組成物から構成されるインクセットに関し、特に、硬化性、耐擦性、耐光性に優れた画像を与えるとともに、画像形成時の混色が抑制され、且つ、折り曲げによっても膜剥がれが生じにくい画像を与えるインクセットに関する。また、本発明は、上記インクセットを用いたインクジェット印刷装置およびインクジェット記録方法に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。このインクジェット記録方法は、高解像度、高品位な画像を、高速で印刷することができるという特徴を有するものである。インクジェット記録方法に使用されるインク組成物は、水性溶媒を主成分とし、これに着色成分および目詰まりを防止する目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

## 【0003】

一方、水性インク組成物が浸透し難い紙、布類、または浸透しない金属、プラスチック等の素材、例えばフェノール、メラミン、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネートなどの樹脂から製造される板、フィルムなどの記録媒体に印刷する場合、インク組成物には、色材が安定して記録媒体に固着できる成分を含有することが要求される。

20

## 【0004】

この様な要求に対しては、色材、光硬化剤（ラジカル重合性化合物）、重合開始剤（光ラジカル重合開始剤）等を含んでなる光硬化型インクジェットインクが開示されている（例えば、特許文献1）。このインクによれば、記録媒体へのインクの滲みを防止し、画質を向上させることができるとされている。

## 【0005】

また、重合開始剤は、画質向上の観点から、光源の波長に対して十分に吸収を持つ必要がある。例えば、特許文献2では、色材の色によらず、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各種インクにおいて、一律に同量・同種類の重合開始剤を用いた光硬化型インク組成物を開示している。

30

## 【0006】

さらに、インク組成物を用いて作成された印刷物は、室内に限らず屋外にも設置されることがあり、太陽光や外気（オゾン、窒素酸化物、硫酸酸化物等）に晒されたため、より耐光性や耐ガス性に優れたインク組成物が希求されている。

## 【特許文献1】米国特許第5623001号明細書

## 【特許文献2】特開2007-182535号公報

## 【発明の開示】

40

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、色材は各色毎に吸収波長が異なる。したがって、活性光線によってインク組成物を硬化する際、重合開始剤が各色において同量・同種類であると、色材の色によっては色材の光吸収の影響により重合開始剤への光量が低下し、印刷物の硬化性および耐擦性が低下してしまう。

## 【0008】

一方、各色一律に同量・同種類の重合開始剤を用いたインク組成物を含むインクセットにおいては、色材の色によって硬化反応に差が生じるため、硬化性の悪いインク組成物を後から打滴する必要があった。硬化反応に差が生じると、画像形成時に混色が生じるため

50

である。また、同時に、硬化反応に差が生じると均一な硬化膜が得られないため、印刷物を折り曲げた際に膜剥がれが生じることがある。

【0009】

本発明は、硬化性、耐擦性、耐光性に優れた画像を与えるとともに、画像形成時の混色が抑制され、且つ、折り曲げによっても膜剥がれが生じにくい画像を与えるインクセットを提供することを目的とする。

更に、本発明は、上記インクセットを用いたインクジェット装置、およびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、イエロー系色材あるいはブラック系色材を含む活性光線硬化型インク組成物に複数の官能基を有するチオキサントン系光重合開始剤を特定量含有させると、硬化性および耐擦性に優れた印刷物が得られることを見出した。また、かかるインク組成物により得られる印刷物は優れた耐光性を有することを知見した。

更に、上記効果はイエロー系色材あるいはブラック系色材を含む活性光線硬化型インク組成物において顕著に生じるが、マゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびシアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物においては、むしろ、インク組成物にチオキサントン系光重合開始剤を添加しない場合よりも、硬化性、耐擦性、および耐光性が低下することを知見するに至った。

【0011】

そして、本発明者は上記知見に基づき、複数の活性光線硬化型インク組成物から構成されたインクセットであって、複数の官能基を有するチオキサントン系光重合開始剤を特定量含有させたイエローインク組成物およびブラックインク組成物と、チオキサントン系光重合開始剤を実質的に添加しないマゼンタインク組成物およびシアンインク組成物とで構成されるインクセットによれば、硬化性、耐擦性、耐光性に優れた画像が得られるとともに、各色の硬化反応の差が少なくなったことによって更に画像形成時の混色が抑制され、且つ、折り曲げによっても膜剥がれが生じにくい画像を形成できることを見出した。

即ち、本発明は以下の通りである。

【0012】

(1) シアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物、マゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物、イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物を含んで構成されるインクセットであって、

前記各種活性光線硬化型インク組成物は、色材と、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有してなり、

前記イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物は、前記光重合開始剤として複数の官能基を有するチオキサントン系光重合開始剤をインク組成物全量に対して1~4質量%含み、

前記シアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびマゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物は、チオキサントン系光重合開始剤を実質的に含まないことを特徴とする、インクセット。

(2) 前記各種活性光線硬化型インク組成物が、重合性化合物として、樹枝状ポリマーを含むことを特徴とする、上記(1)記載のインクセット。

(3) 前記各種活性光線硬化型インク組成物が、光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を含むことを特徴とする、上記(1)または(2)記載のインクセット。

(4) 上記(1)~(3)の何れか一項に記載のインクセットを用いたことを特徴とする、インクジェット印刷装置。

(5) 上記(1)~(3)の何れか一項に記載のインクセットを用いたことを特徴とする、インクジェット記録方法。

(6) 365~400nmの波長を有する紫外線を照射してインク組成物を硬化させる

10

20

30

40

50

ことを特徴とする、上記(5)記載のインクジェット記録方法。

(7) 紫外線照射量が $350\text{ mJ/cm}^2$ 未満であることを特徴とする、上記(6)記載のインクジェット記録方法。

(8) 前記紫外線を発光する光源がLEDであって、該LEDの光量が $500\text{ mW/cm}^2$ 以上であることを特徴とする、上記(6)または(7)記載のインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明のインクセットによれば、硬化性、耐擦性、耐光性に優れた画像が得られる。また、従来においては、印刷の際、硬化性の悪いインクを後から打滴していたが、本発明のインクセットを用いれば、硬化性に関係なく自由に印刷順序を決定でき、硬化反応の差による重ね合わせ面での混色も抑制することが可能である。また、重ね合わせ面を折り曲げても膜剥がれが生じることがない。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のインクセットは、シアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物、マゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物、イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物を含んで構成されるインクセットであって、

前記各種活性光線硬化型インク組成物は、色材と、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有してなり、

20

前記イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物は、前記光重合開始剤として複数の官能基を有するチオキサントン系光重合開始剤をインク組成物全量に対して1~4質量%含み、

前記シアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物およびマゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物は、チオキサントン系光重合開始剤を実質的に含まないことを特徴とする。

【0015】

以下、本発明のインクセットを構成する各種活性光線硬化型インク組成物(イエロー色材を含む活性光線硬化型インク組成物(「イエローインク組成物」)、ブラック色材を含む活性光線硬化型インク組成物(「ブラックインク組成物」)、マゼンタ色材を含む活性光線硬化型インク組成物(「マゼンタインク組成物」)、およびシアン色材を含む活性光線硬化型インク組成物(「シアンインク組成物」))について詳細に説明する。尚、以下の説明において、特に色の限定が無い限りは、各色のそれぞれに共通する記載である。

30

【0016】

本発明における活性光線硬化型インク組成物は、重合性化合物として、樹枝状ポリマーを含有することが好ましい。樹枝状ポリマーとしては、以下に示すように大きく6つの構造体に分類できる(「 dendritic 高分子 多分岐構造が広げる高機能化の世界」青井啓吾/柿本雅明監修、株式会社 エヌ・ティー・エス参照)。

I デンドリマー

40

II リニア-デンドリティックポリマー

III デンドリグラフトポリマー

IV ハイパーブランチポリマー

V スターハイパーブランチポリマー

VI ハイパーグラフトポリマー

【0017】

この中でもI~IIIは分岐度(DB: degree of branching)が1であり、欠陥の無い構造を有しているのに対し、IV~VIは欠陥を含んでも良いランダムな分岐構造を有している。特にデンドリマーは、一般的に用いられている直線状の高分子に比べて、反応性の官能基をその最外面に高密度かつ集中的に配置する事が可能であり、機能性高分子材料と

50

して期待が高い。また、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーまたはハイパーグラフトポリマーもデンドリマーほどではないにせよ、その最外面に反応性の官能基を数多く導入する事が可能であり、硬化性に優れている。

【0018】

これら樹枝状ポリマーは、従来の直線状高分子や分岐型高分子とは異なり、3次元的に枝分かれ構造を繰り返して、高度に分岐している。その為、同一分子量の直線状高分子と比較して粘度を低く抑える事が可能である。

【0019】

本発明で使用するデンドリマーの合成法には、中心から外に向かって合成する *Divergent* 法と外から中心に向かって行う *Convergent* 法を挙げることが出来る。

10

【0020】

本発明において使用される、デンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーは、室温で固体であって、数平均分子量が1000から100000の範囲のものが望ましく、特に2000~50000の範囲のものが好ましく使用される。室温で固体でない場合は、形成される画像の維持性が悪くなる。また、分子量が上記の範囲より低い場合には定着画像がもろくなり、また、分子量が上記の範囲より高い場合には、添加量を下げてもインクの粘度が高くなりすぎて飛翔特性の点で実用的ではなくなる。

【0021】

20

また、本発明において使用されるデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーは、最外面にラジカル重合可能な官能基を有するデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーおよびハイパーグラフトポリマーであることが好ましい。最外面にラジカル重合可能な構造とすることにより、重合反応が速やかに進行する。

【0022】

デンドリマー構造を有するポリマーの例としては、アミドアミン系デンドリマー（米国特許第4,507,466号、同4,558,120号、同4,568,737号、同4,587,329号、同4,631,337号、同4,694,064号明細書）、フェニルエーテル系デンドリマー（米国特許第5,041,516号明細書、*Journal of American Chemistry* 112巻（1990年、7638~7647頁））等があげられる。アミドアミン系デンドリマーについては、末端アミノ基とカルボン酸メチルエステル基を持つデンドリマーが、Aldrich社より「Starburst TM (PAMAM)」として市販されている。また、そのアミドアミン系デンドリマーの末端アミノ基を、種々のアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体と反応させ、対応する末端をもったアミドアミン系デンドリマーを合成して、それらを使用することもできる。

30

【0023】

利用できるアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体としては、メチル、エチル、n-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、パルミチル、ステアシル等のアクリル酸或いはメタクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アミド、イソプロピルアミド等のアクリル酸或いはメタクリル酸アルキルアミド類があげられるが、これに限られるものではない。

40

【0024】

また、フェニルエーテル系デンドリマーについては、例えば、上記 *Journal of American Chemistry* 112巻（1990年、7638~7647頁）には種々のものが記載され、例えば、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコールを用い、3,5-ジフェノキシベンジルプロミドと反応させて第2世代のベンジルアルコールを合成し、そのOH基をCBr<sub>4</sub>およびトリフェニルホスフィンを用いてBrに変換した後、同様に3,5-ジヒドロキシベンジルアルコールと反応させて次世代のベンジルアルコールを合成し、以下、上記反応を繰り返して所望のデンドリマーを合成することが記載

50

されている。フェニルエーテル系デンドリマーについても、末端ベンジルエーテル結合の代わりに、末端を種々の化学構造をもつもので置換することができる。例えば、上記 *Journal of American Chemistry* 112 巻に記載のデンドリマーの合成に際して、上記ベンジルプロミドの代わりに種々のアルキルハライドを用いれば、相当するアルキル基を有する末端構造を有するフェニルエーテル系デンドリマーが得られる。その他ポリアミン系デンドリマー (*Macromol. Symp.* 77、21 (1994)) およびその末端基を変性した誘導体を使用することができる。

#### 【0025】

ハイパーブランチポリマーとしては、例えば、ハイパーブランチポリエチレングリコール等が使用できる。ハイパーブランチポリマーは、1分子内に分岐部分に相当する2つ以上の一種の反応点とつなぎ部分に相当する別種のただ1つの反応点とをもち合わせたモノマーを用い、標的ポリマーを1段階で合成することにより得られるものである (*Macromolecules*、29巻 (1996)、3831 - 3838頁)。例えば、ハイパーブランチポリマー用モノマーの一例として、3,5 - ジヒドロキシ安息香酸誘導体  $3,5\text{-ジヒドロキシ安息香酸誘導体}$  があげられる。ハイパーブランチポリマーの製造例をあげると、1 - ブロモ - 8 - (t - ブチルジフェニルシロキシ) - 3,6 - ジオキサオクタンと3,5 - ジヒドロキシ安息香酸メチルとから得られた3,5 - ビス((8 - (t - ブチルジフェニルシロキシ) - 3,6 - ジオキサオクチル)オキシ)安息香酸メチルの加水分解物である3,5 - ビス((8 - ヒドロキシ - 3,6 - ジオキサオクチル)オキシ)安息香酸メチルをジブチル錫ジアセテートと窒素雰囲気下で加熱して、ハイパーブランチポリマーであるポリ[ビス(トリエチレングリコール)ベンゾエート]を合成することができる。

#### 【0026】

3,5 - ジヒドロキシ安息香酸を用いた場合、ハイパーブランチポリマー末端基は水酸基となるため、この水酸基に対して、適当なアルキルハライドを用いることにより、種々の末端基を有するハイパーブランチポリマーを合成することができる。

#### 【0027】

デンドリマー構造を有する単分散ポリマーまたはハイパーブランチポリマー等は、主鎖の化学構造とその末端基の化学構造によりその特性が支配されるが、特に末端基や化学構造中の置換基の相違によりその特性が大きく異なるものとなる。特に末端に重合性基を有するものは、その反応性ゆえに、光反応後のゲル化効果が大きく有用である。重合性基を有するデンドリマーは、末端にアミノ基、置換アミノ基、ヒドロキシル基等の塩基性原子団を有するものの末端に、重合性基を有する化合物で化学修飾して得られる。

#### 【0028】

例えば、アミノ系デンドリマーに活性水素含有(メタ)アクリレート系化合物をマイケル付加させてなる多官能化合物に、例えば、イソシアネート基含有ビニル化合物を付加させて合成する。また、アミノ系デンドリマーに例えば、(メタ)アクリル酸クロライド等を反応させることで末端に重合性基を有するデンドリマーが得られる。このような重合性基を与えるビニル化合物としては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物があげられ、その例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩等、後述する種々の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があげられる。

#### 【0029】

本発明において、上記のデンドリマー、ハイパーブランチポリマー、デンドリグラフトポリマーやハイパーグラフトポリマーは1種のみを単独で用いてもよいし、他の種類のデンドリマーやハイパーブランチポリマーと併用してもよい。

#### 【0030】

本発明における活性光線硬化型インク組成物では、上記樹枝状ポリマーの添加量は3 ~ 30質量%程度の範囲が好ましい。当該範囲とすることで、活性光線硬化型インクとしての適性を保持できる。より好ましくは5 ~ 25質量%程度の範囲である。

樹枝状ポリマーの添加量が3質量%未満では活性光線硬化型インク組成物としての硬化

10

20

30

40

50

性が不十分であり、30質量%を超えて高くなるとインク組成物の粘度、分散安定性、保存安定性等の問題が生じる場合がある。

【0031】

本発明における活性光線硬化型インク組成物は、重合性化合物として、上記樹枝状ポリマーと、好ましくは希釈モノマーとして、アリルグリコール及び/又はN-ビニルフォルムアミドおよび光重合開始剤を含有する。

アリルグリコール及び/又はN-ビニルフォルムアミドは、単官能のラジカル重合性モノマーであり、保存中に、光重合開始剤と反応して、望まない重合が生じる可能性も低く好適である。

アリルグリコール及び/又はN-ビニルフォルムアミドの添加量が20質量%未満ではインク組成物の粘度、分散安定性、保存安定性等の問題が生じ、80質量%を超えて多くなると光硬化型インク組成物としての硬化性が不十分となる場合がある。より好ましくは20~70質量%程度の範囲である。

【0032】

本発明における活性光線硬化型インク組成物は、前述のアリルグリコール及び/又はN-ビニルフォルムアミドを希釈モノマーとして含有するが、更に他の重合性化合物を含有していても良い。

他の重合性化合物としては、特に限定されないが、例えばモノマーが挙げられる。

モノマーとは、高分子の基本構造の構成単位となり得る分子をいう。また本発明において用いられるモノマーとしては、単官能モノマー、二官能モノマー、多官能モノマーがあり、何れも用いることができる。何れのモノマーも、安全性を考慮した場合、P I I 値 (Primary Irritation Index、一次皮膚刺激性) が2以下であることが好ましい。

【0033】

本発明に使用し得る、P I I 値が2以下の、単官能モノマー、二官能モノマー及び多官能モノマーを以下の表1に例示する。

【0034】

10

20

【表 1】

単官能モノマー 物質名	粘度(mPa・s)	P.I.I.
(2-メチル-2-エチル-1,3-ジ-オキソラン-4-イル)チオアクリレート(MEDOL-10、大阪有機)	5.1	1.3
(2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジ-オキソラン-4-イル)チオアクリレート(MBDOL-10、大阪有機)	5.3	1.0
フェノキシエチルアクリレート(ビースコート#192、大阪有機)	3.3	1.7
インボルニルアクリレート(IBXA、大阪有機)	2.6	0.6
メチルエチレンジアクリレート(アクリンマー-PMIE-100、日本油脂)	2	0.7
アクリロイルモルホリン(ACMO、興人)	12	0.5
二官能モノマー 物質名	粘度(mPa・s)	P.I.I.
エチレンジアクリレート(ダイエスチル EG、共栄社化学)	3	0.6
ジエチレンジアクリレート(ダイエスチル 2EG、共栄社化学)	5	0.5
トリブチレンジアクリレート(アロニックス M-220、東亜合成)	12	1.6
1,9-ナフチレンジアクリレート(ビースコート#260、大阪有機)	21	2.0
ポリエチレンジアクリレート#400(ジエスチル A400、新中村化学)	58	0.4
テトラエチレンジアクリレート(ダイエスチル 4G、新中村化学)	14	0.5
1,6-ヘキサンジオールチオアクリレート(NK エスチル HD-N、新中村化学)	6	0.5
ネオペンチレンジアクリレート(ダイエスチル NPG、新中村化学)	7	0.0
2-ヒドロキシ-1,3-ジ-オキソランチオアクリレート(ダイエスチル 701、新中村化学)	37	0.6
多官能モノマー 物質名	粘度(mPa・s)	P.I.I.
トリメチルプロパントリアクリレート(NK エスチル TMPT、新中村化学)	42	0.8
トリメチルプロパン変性トリアクリレート(ビースコート#360、大阪有機)	55	1.5
トリメチルプロパン PO 変性トリアクリレート(ニューフロンティア TMP-3P、第一工業製薬)	60	0.1
グリセリン PO 変性トリアクリレート(ビースコート#GPT、大阪有機)	75	0.8

10  
20  
30

【0035】

なお、上記表中の粘度は 25 における測定値である。

【0036】

また、本発明における活性光線硬化型インク組成物は、重合性化合物として、前述のモノマーの他に、オリゴマーを含有していても良い。

【0037】

本発明では、イエローインク組成物およびブラックインク組成物には、光重合開始剤として、複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤を含む。

40

複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤としては、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジクロロメチルチオキサントンなどが挙げられ、特に好ましくは2,4-ジエチルチオキサントンである。

複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤は、インク全量に対して1~4質量%含まれ、好ましくは1~3質量%、より好ましくは1.5~2.5質量%含有される。複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤が4質量%を越えると硬化収縮が起こり、膜の基材からの剥離が発生し、密着性が劣化し易くなる。一方、1質量%未満であると硬度が足りず、膜の基材からの剥離が発生しやすくなる。また、複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤の含有量を上記範囲とすることにより、耐光性においても優

50

れた結果が得られた。これは、平滑性に優れた硬化膜が形成されたため、膜が光を吸収しにくいことにより、硬化膜中の色材に与えるエネルギーを減らすことができ、色の劣化が起りにくくなったものと推測される。

【0038】

一方、本発明では、マゼンタインク組成物およびシアンインク組成物はチオキサントン系光重合開始剤を実質的に含まない。ここでいう「実質的に」とは、例えば、他の光重合開始剤に混合される成分として、あるいは、インク組成物中に含まれる樹脂等の構成成分を合成する際に使用された残渣成分等として、本発明の効果を阻害しない限り含まれていてもよいという意味である。インク組成物中、0.1質量%未満は含まれていてもよい。

【0039】

マゼンタインク組成物およびシアンインク組成物に含有される光重合開始剤としては特に限定されないが、例えば、ベンジルジメチルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン、アシルフォスフィンオキシド、オキシムエステル、 $\beta$ -ジカルボニル、アントラキノン等が挙げられるが、光重合性オリゴマーや希釈剤との相溶、顔料を含む圧膜での硬化性、水素引き抜きによる硬化の観点からアシルフォスフィンオキシドを用いることが好ましい。

また、これらの光重合開始剤は、イエローインク組成物およびブラックインク組成物において複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤と併用して用いられることも好ましい。

【0040】

上記で挙げた光重合開始剤としては、Vicure 10、30 (Stauffer Chemical社製)、Irgacure 127、184、500、651、2959、907、369、379、754、1700、1800、1850、819、OXE01、Darocur 1173、TPO、ITX (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)、Quantacure CTX (Aceto Chemical社製)、ESACURE KIP150 (Lamberti社製)の商品名で入手可能である。

【0041】

本発明における活性光線硬化型インク組成物には重合促進剤が含まれていても良い。

重合促進剤としては、特に限定されないが、Darocur EHA、EDB (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等が挙げられる。

また、本発明における活性光線硬化型インク組成物は、熱ラジカル重合禁止剤を含有することが好ましい。これにより、インク組成物の保存安定性が向上する。なお、熱ラジカル重合禁止剤としては、Irgastab UV-10 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等が挙げられる。

【0042】

さらに、本発明における活性光線硬化型インク組成物には、界面活性剤を使用することができ、例えばシリコン系界面活性剤として、ポリエステル変性シリコンやポリエーテル変性シリコンを用いることが好ましく、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン又はポリエステル変性ポリジメチルシロキサンをを用いることが特に好ましい。具体例としては、BYK-347、BYK-348、BYK-UV3500、3510、3530、3570 (ビックケミー・ジャパン株式会社製)を挙げることができる。

【0043】

また、本発明における活性光線硬化型インク組成物には、活性光線硬化型インクに使用し得る、公知公用のその他の成分として、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

この他に、必要に応じて、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。

また、本発明における活性光線硬化型インク組成物をインクジェット記録方法で使用する場合には、インク組成物は、いずれも粘度が、25で10mPa・s以下であることが、使用上好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0044】

本発明における活性光線硬化型インク組成物は、色材の添加量は、0.1～25質量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～15質量%程度の範囲である。

## 【0045】

本発明における活性光線硬化型インク組成物およびインクセットに用いられる色材としては、染料、顔料のいずれであってもよいが、印刷物の耐久性の点から顔料の方が有利である。

本発明で使用される染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用される各種染料を使用することができる。

10

## 【0046】

本発明で使用される顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。

無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、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カーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（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を含む）、多環式顔料（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、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）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

20

## 【0047】

顔料の具体例としては、カーボンブラックとして、C.I.ピグメントブラック7、三菱化学社製のNo.2300、No.900、MCF88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、No.2200B等が、コロムビア社製のRaven5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等が、キャボット社製のRegal400R、同330R、同660R、MogulL、同700、Monarch800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex35、同U、同V、同140U、Special Black6、同5、同4A、同4等が挙げられる。

30

## 【0048】

イエローインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、180、185、213等が挙げられる。

## 【0049】

マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントレッド5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、168、184、202、209、C.I.ピグメントヴァイオレット19等が挙げられる。

40

## 【0050】

さらに、シアンインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、60、16、22が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、顔料はその平均粒径が10～200nmの範囲にあるものが好ましく、より好ましくは50～150nm程度のものである。

## 【0051】

本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインク組成物とすることができる。好ましい分

50

分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。

【0052】

本発明のインクセットは各色毎の複数有するものであっても良い。例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの基本4色に加えて、それぞれの色毎に同系列の濃色や淡色を加える場合、マゼンタに加えて淡色のライトマゼンタ、濃色のレッド、シアンに加えて淡色のライトシアン、濃色のブルー、ブラックに加えて淡色であるグレイ、ライトブラック、濃色であるマットブラックが挙げられる。

【0053】

本発明のインクセットを用いたインクジェット記録方法は、記録媒体上に、インク組成物を吐出し、その後、紫外線等の活性光線を照射するものである。

活性光線としては、紫外線、近紫外線、自然光(フィルターカット品含む)等が挙げられるが、紫外線であることが好ましい。また、照射光源は特に制限されないが、照射光源は350nm~450nmの波長の光が好ましく、365nm~400nmの波長の光が特に好ましい。365nm~400nmの波長の光は紫外域の中では長波長側であるため安全で、かつ低価格のLED装置が近年一般的に市販されているため好ましい。

活性光線を紫外線とした場合、その照射量は、 $10\text{ mJ/cm}^2 \sim 20,000\text{ mJ/cm}^2$ であり、また好ましくは $50\text{ mJ/cm}^2 \sim 15,000\text{ mJ/cm}^2$ の範囲で行う。かかる程度の範囲内における紫外線照射量であれば、十分硬化反応を行うことができる。本発明では、省エネ/省スペースの観点から、照射量を $350\text{ mJ/cm}^2$ 以下とすることが好ましい。

【0054】

紫外線照射は、紫外線発光ダイオード(紫外線LED)、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等のランプが挙げられる。例えばFusion System社製のHランプ、Dランプ、Vランプ等の市販されているものを用いて行うことができる。

また、紫外線発光半導体レーザ等の紫外線発光半導体素子により、紫外線照射を行うことができる。

本発明では、紫外線を発光する光源をLEDとすることが好ましい。近年、LEDにおいても高出力化が進んできており、印刷速度を上げる観点から、高照度で短時間で照射するニーズも増えてきているためである。LEDの光量は $500\text{ mW/cm}^2$ 以上とすることが好ましい。

【0055】

また、本発明のインクセットは、上記インクジェット方式の印刷装置を用いて印刷を行なうことができる。

【実施例】

【0056】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】

(活性光線硬化型インク組成物(インク1~23)の調製)

重合性化合物として「アリルグリコール」を用い、ラジカル重合性化合物(ハイパーブランチポリマー)として、大阪有機化学工業製の「ビスコート#1000」を用いた。この「ビスコート#1000」は、ジペンタエリスリトールをコアとして官能基を分岐させていったハイパーブランチポリマーであり、希釈モノマーとして、エチレングリコールジアクリレートを含有し、粘度 $273\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、官能基数14(アクリル基)のものである。「ビスコート#1000」最外層にアクリロイル基を有しており、好適に使用可能である。

また dendrimer は立体規則性が高いため、製造工程数が多くコストが高くなってしまいが、ハイパーブランチポリマーは立体規則性がそれほど高くなく、比較的容易に合成で

10

20

30

40

50

きるのでコスト面で有利である。

【0058】

顔料分散液は下記に示す方法によって調製した。

着色剤としてC・I・ピグメントブラック-7(カーボンブラック)15質量部、分散剤としてのディスコールN-509(大日精化工業社製)3.5質量部に、モノマーとしてのアリルグリコール(日本乳化剤社製)を加えて全体を100質量部とし、混合攪拌して混合物とした。この混合物を、サンドミル(安川製作所社製)を用いて、ジルコニアビーズ(直径1.5mm)と共に6時間分散処理を行った。

その後ジルコニアビーズをセパレータで分離しブラック顔料分散液を得た。

【0059】

以下同様にして、イエロー顔料分散液(PY-233)、シアン顔料分散液(PB-15:3)、マゼンタ顔料分散液(PR19)を調製した。

【0060】

上記記載のアリルグリコール、ハイパーブランチポリマーと、顔料分散液を用い、更に、重合開始剤、重合改質剤(「BYK-UV3500」ビックケミー・ジャパン株式会社製)、熱ラジカル重合禁止剤(「Irgastab UV-10」チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を下記表2に示す組成(質量%)で添加することにより、活性光線硬化型インク組成物(インク1~23)をそれぞれ調製した。

【0061】

表中、使用した重合開始剤について説明する。

- ・irgacure 819・・・アシルフォスフィンオキサイド系開始剤
- ・irgacure 127・・・アルキルフェノン系開始剤
- ・Kayacure DETX-S・・・2,4-ジエチルチオキサントン
- ・DOROCURE ITX・・・2-イソプロピルチオキサントン
- ・Kayacure ITX・・・2-イソプロピルチオキサントン
- ・DOROCURE CTX・・・2-クロロチオキサントン

【0062】

10

20

【表 2】

(表 2)

	モノマー	開始剤の物質名	インク 1		インク 2		インク 3		インク 4		インク 5		インク 6		インク 7		インク 8	
			Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y
アシルグリコール	モノマー		75.4	75.4	75.4	75.4	73.4	73.4	73.4	73.4	75.4	75.4	75.4	75.4	73.4	73.4		
ビスコート #1000	オリゴマー		13	13	12	13	12	12	12	12	13	13	13	13	12	12		
irgacure819	開始剤		5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8		
irgacure127	開始剤		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
Kayacure DETX-S	開始剤	2,4-ジエチル チオキサントン	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	—	—	—	—	—	—		
2,4-ジイソプロピル チオキサントン	開始剤	2,4-ジイソプロピル チオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	4.0		
DOROCURE ITX	開始剤	2-イソプロピル チオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Kayacure ITX	開始剤	2-イソプロピル チオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
Kayacure CTX	開始剤	2-クロロチオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
BYK-UV3570	改質剤		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
irgastab UV10	禁止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
Pigment Black-7	顔料		3	—	3	—	3	—	—	—	3	—	—	—	3	—		
Pigment yellow 233	顔料		—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	3	—	—	—		

(表中の数値は、質量%である)

【表 3】

(表 2 つづき)

	モノマー	開始剤の物質名	インク 9		インク 10		インク 11		インク 12		インク 13		インク 14		インク 15		インク 16	
			Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y	Bk	Y
アリルグリコール	モノマー		75.9	75.9	75.9	75.9	72.4	72.4	72.4	72.4	75.9	75.9	75.9	75.9	72.4	72.4	72.4	72.4
ビスコート #1000	オリゴマー		13	13	13	13	12	12	12	12	13	13	13	12	12	12	12	12
irgacure819	開始剤		5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
irgacure127	開始剤		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Kayacure DETX-S	開始剤	2,4-ジエチル チオキサントン	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4-ジイソプロピル チオキサントン	開始剤	2,4-ジイソプロピル チオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	5.0	5.0	5.0
DOROCURE ITX	開始剤	2-イソプロピル チオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kayacure ITX	開始剤	2-イソプロピル チオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kayacure CTX	開始剤	2-クロロチオキサントン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BYK-UV3570	改質剤		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
irgastab UV10	禁止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Pigment Black-7	顔料		3	—	3	—	3	—	—	—	3	—	—	—	3	—	—	—
Pigment yellow 233	顔料		—	3	—	3	—	—	3	—	—	—	—	3	—	—	—	3

(表中の数値は、質量%である)

【表 4】

(表 2 つづき)

	モノマー		開始剤の物質名	インク 17	インク 18	インク 19	インク 20	インク 21	インク 22	インク 23
	モノマー	オリゴマー		Bk	Y	Bk	M	C	M	C
アイルグリコール			開始剤	74.4	74.4	74.4	70.9	72.4	74.9	76.4
ビスコート #1000		オリゴマー		13	13	13	13	13	13	13
irgacure819		開始剤		5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
irgacure127		開始剤		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Kayacure DETX-S		開始剤	2,4-ジエチルチオキサントン	-	-	-	4.0	4.0	-	-
2,4-ジイソプロピルチオキサントン		開始剤	2,4-ジイソプロピルチオキサントン	-	-	-	-	-	-	-
DOROCURE ITX		開始剤	2-イソプロピルチオキサントン	2.0	-	-	-	-	-	-
Kayacure ITX		開始剤	2-イソプロピルチオキサントン	-	2.0	-	-	-	-	-
Kayacure CTX		開始剤	2-クロロチオキサントン	-	-	2.0	-	-	-	-
BYK-UV3570		改質剤		-	-	-	-	-	-	-
irgastab UV10		禁止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
pigment Black-7		顔料		3	-	3	-	-	-	-
Pigment yellow 233		顔料		-	3	-	-	-	-	-
pigment Blue15:3		顔料		-	-	-	-	3	-	3
pigment Red 19		顔料		-	-	-	4.5	-	4.5	-

(表中の数値は、質量%である)

(硬化性試験)

インクジェットヘッドを備えた印刷装置に上記で作成したインク1~23を入れて、印字の際のインクの吐出量が5~5.5ngになるようにインク質量を調整して、1inch四方に液滴を約103万dot打ち込んだ後に、365~400nmの波長の1~150mWの光を当てたときに、指触試験によりべたつきがない状態になる光エネルギーの比較を行なった。結果を表3に示す。

- エネルギー必要量 250mJ/cm<sup>2</sup>未満・・・ (very good)
- エネルギー必要量 250~350mJ/cm<sup>2</sup>・・・ (good)
- エネルギー必要量 350mJ/cm<sup>2</sup>超・・・ x (normal)

【0066】

10

(耐擦性試験)

JIS K5701に準拠し、テスター産業(株)製の学振式摩擦堅牢度試験機を使用して、耐擦性試験を行った。試験方法は、印字物表面に金巾を乗せ荷重500gをかけて擦り、擦った後の、上記の印字物の硬化面の剥離を目視にて比較した。結果を表3に示す。

- 金巾の汚れなし/ベタ印字面の剥離無し・・・ (very good)
- 金巾に汚れあり/ベタ印字面の剥離無し・・・ (good)
- 金巾に汚れあり/ベタ印字面の剥離線状にあり・・・ (normal)
- 金巾に汚れあり/ベタ印字面の剥離面上にあり・・・ x (bad)

【0067】

20

(耐光性試験)

上記の印字物を、スガ試験機製のキセノンウェザーメータXL75にて照度70000LUX中に14週間放置して、放置前後のL\*a\*b\*の値をグレッタグマックス社の測色計「Spectrolino」を用い、変化を見た。結果を表3に示す。

- Eが 0~0.5未満・・・ (very good)
- Eが 0.5~1.0・・・ (good)
- Eが 1.0超・・・ x (normal)

【0068】

(インク粘度)

測定機としては、E型粘度計(東京計器製:E MD型円錐平板型回転式)を用いて行なった(測定温度:20)。結果を表3に示す。インク粘度は、17mPa・s以下であれば吐出性などが良好である。

30

【0069】

【表5】

(表3)

評価項目	インク1	インク2	インク3	インク4	インク5	インク6	インク7	インク8
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐擦性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐光性	○	○	○	○	○	○	○	○
インク粘度	12.8	12.3	13.7	13.4	12.6	11.9	12.9	12.3

40

【0070】

【表6】

(表3つづき)

評価項目	インク9	インク10	インク11	インク12	インク13	インク14	インク15	インク16
硬化性	△	△	△	△	△	△	△	△
耐擦性	×	×	△	△	×	×	△	△
耐光性	△	△	×	×	△	△	×	×
インク粘度	11.9	12.9	14.2	14.3	11.5	12.5	14.0	14.1

【0071】

【表 7】

(表3つづき)

評価	評価項目	インク 17	インク 18	インク 19	インク 20	インク 21	インク 22	インク 23
	硬化性	×	×	×	△	△	○	○
	耐擦性	×	×	×	×	△	○	○
	耐光性	△	△	△	×	×	○	○
	インク粘度	12.4	13.1	13.3	14.8	13.9	14.9	14.2

## 【0072】

上記結果から、複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤を特定量含有させたイエローインク組成物およびブラックインク組成物によれば、複数の官能基を有するチオキサントン系重合開始剤を特定量含有しないイエローインク組成物およびブラックインク組成物に比べて、硬化性および耐擦性に優れた印字物が得られ、また、耐光性においても優れた結果が得られた。

10

一方、マゼンタインク組成物およびシアンインク組成物においては、チオキサントン系重合開始剤を含有させることによって、むしろ、硬化性、耐擦性、耐光性が低下することが明らかである。

## 【0073】

〔実施例 1、2、比較例 1、2〕

(インクセットの混色評価)

インクジェットヘッドを備えた印刷装置に表 4 に示す実施例 1、2 および比較例 1、2 のインクセットをそれぞれ搭載し、印刷評価試験(混色評価)を行なった。評価方法は以下のように行った。

20

インクジェットヘッドを備えた印刷装置に上記で作成したインク 1 ~ 23 を入れて、印字の際のインクの吐出量が 5 ~ 5.5 ng になるようにインク質量を調整して、1 inch 四方に液滴を約 103 万 dot 打ち込んだパッチの隣接部分に同様に他色インクを打ち込んで、その後に、365 ~ 400 nm の波長の 1 ~ 150 mW の光を当てたときに、相互のインクののにじみ量を確認した。結果を表 4 に示す。

## 【0074】

得られた印刷物について、混色評価は下記の基準に基づき評価した。

A : 目視でにじみが確認できない。

B : 目視ではにじみが確認できないが、10 × 10 倍のスコープでは確認できる。

C : 目視でにじみが確認できる。

30

## 【0075】

(インクセットの膜特性評価)

インクジェットヘッドを備えた印刷装置に上記で作成したインク 1 ~ 23 を入れて 4 色での印刷(混色)を、上記硬化性試験と同様に行なった。印字は 30 mm × 80 mm のサイズで行い、印字後の評価は、JIS K 5400 に基づき、テスター産業製の塗膜屈曲試験機 PI-801 を使用して折り曲げ試験を行った。この際のマンドレル径は 2 mm のものを用いた。

## 【0076】

得られた印刷物についての折り曲げ試験は、下記の基準に基づき評価した。

A : 折り曲げ面に塗膜の剥離が見られない。

B : 折り曲げ面に塗膜の割れがある。

C : 折り曲げ面に塗膜の剥離がある。

結果を表 4 に示す。

40

## 【0077】

【表 8】

(表4)

	ブラック インク	イエロー インク	マゼンタ インク	シアン インク	混色 評価	膜特 性
実施例1	インク1	インク2	インク22(チオキサント ン系光重合開始剤を 含まないマゼンタイン ク)	インク23(チオキサント ン系光重合開始剤を含 まないシアンインク)	A	A
実施例2	インク3	インク4	インク22(チオキサント ン系光重合開始剤を 含まないマゼンタイン ク)	インク23(チオキサント ン系光重合開始剤を含 まないシアンインク)	A	A
比較例1	インク1	インク2	インク20(チオキサント ン系光重合開始剤を 含むマゼンタインク)	インク21(チオキサント ン系光重合開始剤を含 むシアンインク)	C	C
比較例2	インク3	インク4	インク20(チオキサント ン系光重合開始剤を 含むマゼンタインク)	インク21(チオキサント ン系光重合開始剤を含 むシアンインク)	C	C

10

## 【0078】

上記結果から、本発明に係る各実施例のインクセットによれば、硬化性、耐擦性、耐光性に優れるとともに、各色の硬化反応の差が少なくなったことによって混色印字を抑制することができ、更に重ね合わせ面を折り曲げて膜剥がれが生じることのない優れた画像を得ることができた。

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-018546(JP,A)  
特開2004-216810(JP,A)  
特開2008-248070(JP,A)  
特開2007-321034(JP,A)  
特開2008-195913(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 ~ 11/20

B41M 5/00

B41J 2/01 ~ 2/21