

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6086888号  
(P6086888)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09D</b>	<b>11/30</b>	<b>(2014.01)</b>	C09D 11/30
<b>B41M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00 120
<b>B41J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00 100
			B41J 2/01 501
			B41J 2/01 129

請求項の数 13 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2014-197311 (P2014-197311)
(22) 出願日	平成26年9月26日 (2014.9.26)
(65) 公開番号	特開2016-69415 (P2016-69415A)
(43) 公開日	平成28年5月9日 (2016.5.9)
審査請求日	平成27年12月18日 (2015.12.18)

(73) 特許権者	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	100079049 弁理士 中島 淳
(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
(72) 発明者	鈴木 昭太 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

審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3官能～6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、前記骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖と、を有し、前記複数のポリマー鎖の各々が、酸素原子を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状の炭化水素基、酸素原子を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基を含んでもよい炭素数3～8の分岐状の炭化水素基、酸素原子を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基を含んでもよい炭素数3～8の脂環族の炭化水素基、酸素原子を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基を含んでもよい炭素数6～8の芳香族の炭化水素基、又は、酸素原子を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基を含んでもよい、複

10

重合開始剤と、

重合性化合物と、

を含むインクジェット記録用インク組成物。

20

## 【請求項 2】

前記(メタ)アクリル系樹脂における多官能チオールが、6官能チオールである請求項1に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 3】

前記(メタ)アクリル系樹脂における多官能チオールが、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、及びジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)から選択される少なくとも1つである請求項1又は請求項2に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 4】

前記(メタ)アクリル系繰り返し単位が、フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートの少なくとも1つに由来の繰り返し単位を含む請求項1~請求項3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 5】

前記(メタ)アクリル系樹脂は、重量平均分子量が1,000~30,000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記録用インク組成物。

## 【請求項 6】

前記(メタ)アクリル系樹脂の含有量が、インク組成物の総質量に対して、1質量%~15質量%である請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 7】

前記重合性化合物が、単官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む請求項1~請求項6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 8】

前記重合性化合物が、N-ビニルカプロラクタム、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、及び4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレートから選択される少なくとも1つを含む請求項1~請求項7のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 9】

前記重合性化合物が、多官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む請求項1~請求項8のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 10】

前記重合開始剤が、-アミノケトン化合物及びアシルホスフィンオキサイド化合物から選択される少なくとも1種を含む請求項1~請求項9のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 11】

前記複数のポリマー鎖の各々における、前記繰り返し単位Aの含有比率が、ポリマー鎖における全繰り返し単位に対して、50モル%以上である請求項1~請求項10のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物。

## 【請求項 12】

記録媒体上に、請求項1~請求項11のいずれか1項に記載のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、

吐出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射してインクジェット記録用インク組成物を硬化する工程と、

を含むインクジェット記録方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載のインクジェット記録方法により記録された記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

画像データ信号に基づいて紙などの記録媒体に画像を記録する画像記録方法としては、電子写真方式、熱転写方式、インクジェット方式などの種々の記録方式が知られている。特にインクジェット方式は、安価な装置で画像の記録が可能であり、しかも必要とされる領域にインクを吐出して直に画像を記録するため、ランニングコストが安価であり、低騒音であるとの利点がある。

## 【0003】

インクジェット方式を利用した記録方法は、普通紙等の紙媒体のみならず、プラスチックフィルム、金属板などの非吸水性の記録媒体への記録が可能である。ところが、非吸水性の記録媒体に付与されたインクは吸収されないため、記録の高速化及び高画質化が難しいばかりか、記録された画像の記録媒体に対する密着不足も生じやすい。

## 【0004】

インクジェット方式を利用した記録方法の1つとして、放射線の照射により硬化可能なインクを用いた記録方法がある。この方法では、インクを吐出した後放射線を照射してインク滴を硬化させることで、記録速度が向上し、より鮮鋭で密着性を高めた画像を形成することができる。

この方法では、紫外線等の放射線の照射により硬化可能なインクジェット記録用インクの高感度化を図り、硬化性を改善することで、記録速度及び密着性の更なる改善効果が期待される。また、高感度化は、記録画像の強度の向上にも寄与すると考えられる。

## 【0005】

上記に関連する技術として、分岐構造を有する樹状のアミド系高分子化合物、重合開始剤、及びラジカル重合性化合物を含有するインクジェットインク組成物が開示されており、インク画像膜の基材密着性、膜強度、及び吐出安定性に優れるとされている（例えば、特許文献1参照）。

また、別の技術として、チオール基と側鎖にフッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、及び長鎖アルキル基からなる群より選択される部分構造とを含むポリマー、光重合開始剤、及び重合性化合物を含有するインク組成物が開示されている（例えば、特許文献2参照）。このインク組成物は、チオール基と表面配向性のある部分構造とを有するポリマーがインク組成物の表面に偏析し架橋密度を高める作用を有し、結果、硬化感度が良好で耐擦過性、ブロッキング性等に優れるとされている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開2013-082916号公報

【特許文献2】特開2010-001437号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、インクジェット方式でプラスチックフィルム等の非吸水性の記録媒体に画像を記録する場合、上記のような従来技術では、ある程度の膜強度をもつ画像は得られても、記録時のインクの吐出性に劣るだけでなく、インクにより形成される画像の記録

10

20

30

40

50

媒体に対する密着性が不足する場合がある。

例えば、特許文献1に記載のインク組成物は、ポリマー成分として含まれる高分子化合物は、分岐構造を持つ一方でアミド構造を有していることで、インクの粘度が高くなる傾向にあり、吐出性を安定的に保つことが難しい。また、特許文献2に記載のインク組成物では、ポリマーが分子中にフッ素置換炭化水素基、シロキサン骨格、又は長鎖アルキル基を有しているために、ポリマーがインク組成物の表面付近に偏析しやすく、結果、記録媒体との密着性が不足する課題がある。

また、記録されたインク画像の膜強度に対する更なる改善も求められている。

【0008】

そのため、インクジェット記録用インクとしての吐出性を損なうことなく、膜強度が良好で、かつ記録媒体に対する密着性が改善された画像の記録が実現される技術の確立が期待されている。

【0009】

本発明は、上記に鑑み成されたものであり、吐出時の吐出安定性に優れ、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像が得られるインクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法、並びに、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像が設けられた記録物を提供することを目的とし、この目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の課題を解決するための具体的手段は、以下の通りである。

<1> 3官能～6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖と、を有し、複数のポリマー鎖の各々が、酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、炭素数9～10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、及び(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を、各ポリマー鎖における全繰り返し単位に対して90モル%を超えて含む(メタ)アクリル系樹脂と、重合開始剤と、重合性化合物と、を含むインクジェット記録用インク組成物である。

<2> (メタ)アクリル系樹脂における多官能チオールが、6官能チオールである<1>に記載のインクジェット記録用インク組成物である。

<3> (メタ)アクリル系樹脂における多官能チオールが、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、及びジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)から選択される少なくとも1つである<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用インク組成物である。

<4> (メタ)アクリル系繰り返し単位が、フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートの少なくとも1つに由来の繰り返し単位を含む<1>～<3>のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

<5> (メタ)アクリル系樹脂は、重量平均分子量が1,000～30,000である<1>～<4>のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

<6> (メタ)アクリル系樹脂の含有量が、インク組成物の総質量に対して、1質量%～15質量%である<1>～<5>のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

【0011】

<7> 重合性化合物が、単官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む<1>～<6>のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

<8> 重合性化合物が、N-ビニルカプロラクタム、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート

10

20

30

40

50

、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エチルアクリレート、2 - ( 2 - ピニロキシエトキシ ) エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシルアクリレート、及び4 - t - ブチルシクロヘキシルアクリレートから選択される少なくとも1つを含む< 1 > ~ < 7 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

< 9 > 重合性化合物が、多官能の重合性化合物の少なくとも1種を含む< 1 > ~ < 8 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

< 10 > 重合開始剤が、 - アミノケトン化合物及びアシルホスフィンオキサイド化合物から選択される少なくとも1種を含む< 1 > ~ < 9 > のいずれか1つに記載のインク  
10  
ジェット記録用インク組成物である。

< 11 > 複数のポリマー鎖の各々における、酸素原子を含んでもよい炭素数1 ~ 8の直鎖状、炭素数3 ~ 8の分岐状、炭素数3 ~ 8の脂環族又は炭素数6 ~ 8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位の含有比率が、ポリマー鎖における全繰り返し単位に対して、50モル%以上である< 1 > ~ < 10 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物である。

#### 【0012】

< 12 > 記録媒体上に、< 1 > ~ < 11 > のいずれか1つに記載のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、吐出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射してインクジェット記録用インク組成物を硬化する工程と  
20  
、を含むインクジェット記録方法である。

< 13 > < 12 > に記載のインクジェット記録方法により記録された記録物である。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明によれば、吐出時の吐出安定性に優れ、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像が得られるインクジェット記録用インク組成物及びインクジェット記録方法が提供される。また、

本発明によれば、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像が設けられた記録物が提供される。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

以下、本発明のインクジェット記録用インク組成物、インクジェット記録方法、及び記録物について、詳細に説明する。

#### 【0015】

なお、本明細書中において、数値範囲を表す「~」の表記は、数値範囲の下限値と上限値を含む意味である。

また、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の双方を包含して用いられる表記であり、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の双方を包含して用いられる表記である。

#### 【0016】

< インクジェット記録用インク組成物 >

本発明のインクジェット記録用インク組成物(以下、単に「インク組成物」ともいう。)は、少なくとも以下の成分(A) ~ (C)を含有する。

(A) 3官能 ~ 6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖と、を有し、複数のポリマー鎖の各々が、酸素原子を含んでもよい炭素数1 ~ 8の直鎖状、炭素数3 ~ 8の分岐状、炭素数3 ~ 8の脂環族又は炭素数6 ~ 8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、炭素数9 ~ 10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、及び(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を、各ポリマー鎖における全繰り返し単位に対  
40  
50

して90モル%を超えて含む(メタ)アクリル系樹脂

(B)重合開始剤

(C)重合性化合物

また、本発明のインクジェット記録用インク組成物は、成分(A)~(C)に加え、必要に応じて、色材(D)、及び重合禁止剤などの他の添加剤(E)をさらに含有してもよい。

【0017】

本発明のインク組成物は、上記の成分(A)~(C)を含有していることにより、優れた吐出安定性を発揮し、膜強度及び記録媒体への密着性に優れた画像を形成するとの効果を奏する。

上記効果を奏する本発明のインク組成物における作用機構については、必ずしも明確ではないが、以下のように推察される。

本発明は、重合性化合物及び重合開始剤を含有することによる硬化性の付与に加え、さらにポリマー成分として、特定構造の(メタ)アクリル系樹脂を含有していることで、インク組成物の粘度を低く維持しながら、膜強度に優れた画像の記録媒体への密着性が高められる。すなわち、(メタ)アクリル系樹脂は、複数のポリマー鎖を有するが、さらに多官能チオールに由来する3分岐~6分岐の分岐骨格構造も有していることで、インクの粘度を低く抑えることができる。また、(メタ)アクリル系樹脂の各ポリマー鎖が、炭素数10を超える長鎖の炭化水素基を含まない2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を主単位として含むので、(メタ)アクリル系樹脂はインク組成物中に偏在せず存在しやすく、結果、インク組成物の記録媒体への密着性を向上させていると考えられる。

【0018】

本発明における(メタ)アクリル系樹脂は、インク組成物の粘度上昇又は記録媒体に対する画像の密着不足をより軽減する点で、ポリマー鎖が、炭素原子(C)、水素原子(H)及び酸素原子(O)以外の原子(例えば、フッ素原子(F)、ケイ素原子(Si)、窒素原子(N)など)を含まないこと(つまり、ポリマー鎖を形成する(メタ)アクリル系繰り返し単位がC, H, Oで形成されていること)が好ましい。特に、(メタ)アクリル系樹脂のポリマー鎖がフッ素原子(F)及びケイ素原子(Si)を含まない場合、(メタ)アクリル系樹脂はインク組成物の表面に配向し難くなり、(メタ)アクリル系樹脂がインク組成物中で偏在するのを防ぎ易くなる。また、(メタ)アクリル系樹脂のポリマー鎖がアミドなどとして窒素原子(N)を含まない場合、インク組成物の粘度上昇がより効果的に防止される。

【0019】

以下、本発明のインク組成物に含有される各成分について説明する。

【0020】

(A)(メタ)アクリル系樹脂

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、3官能~6官能の多官能チオールに由来の骨格構造と、骨格構造とスルフィド結合により結合された複数のポリマー鎖と、を有し、複数のポリマー鎖の各々が、酸素原子を含んでもよい炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の脂環族又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位、及び(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を、各ポリマー鎖における全繰り返し単位に対して90モル%を超えて含む(メタ)アクリル系樹脂(以下、「本発明における特定樹脂」ということがある。)の少なくとも1種を含有する。

【0021】

本発明における特定樹脂は、多官能チオールに由来して3分岐~6分岐を有する分岐構造を有している。本発明における特定樹脂は、分岐した骨格構造を有していることで、ポリマー鎖が複数結合した高分子量の化合物であっても、インク組成物の粘度上昇が抑えら

10

20

30

40

50

れ、インクジェット法で吐出する場合の吐出性を安定的に保つことができる。

多官能チオールが3官能未満であると、分岐による低粘効果が小さく、吐出安定性を良好に保持できず、画像の膜強度及び記録媒体との密着性も低下する。また、多官能チオールが6官能を超えると、入手が困難であるほか、インクジェット記録用インク組成物として用いる場合に吐出安定性を損ないやすくなる。

本発明においては、多官能チオールは、分岐による低粘効果が大きい点、及び吐出安定性をより良好に保持し得る点で、6官能であるものが好ましい。

【0022】

上記の分岐構造には、スルフィド結合(-S-結合)を介して結合されている特定のポリマー鎖が互いに絡み合っ

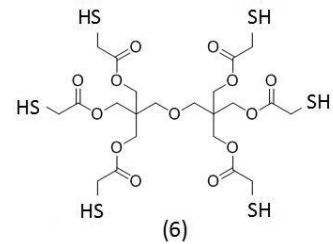
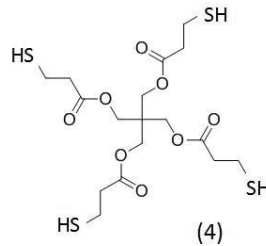
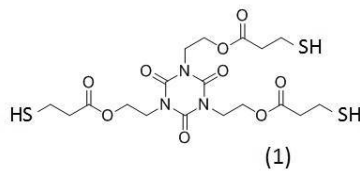
10

てネットワーク化することで、低粘度化が図られる。これにより、画像の膜強度がより向上する。

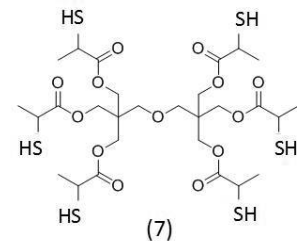
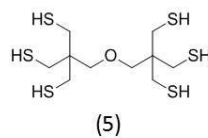
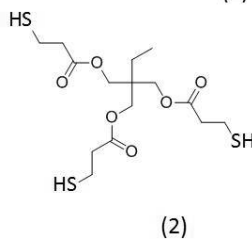
【0023】

多官能チオールの例として、以下の化合物を挙げることができる。

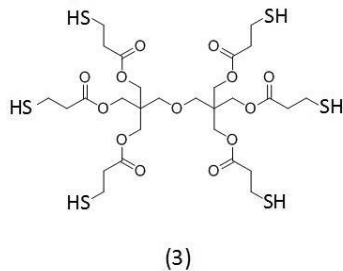
【化1】



20



30



【0024】

上記の中でも、インク組成物の粘度上昇を抑えて吐出安定性をより向上させる観点から、上記の化合物(3)〔ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)〕、化合物(6)〔ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)〕、及び化合物(7)〔ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)〕から選択される多官能チオールが好ましい。

40

【0025】

各ポリマー鎖は、(a)酸素原子を含んでもよい炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の脂環族又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位(a)ともいう。)、(b)炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位(b)ともいう。)、及び(c)(メタ)アクリル酸に由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位(c)ともいう)からなる群より選択される少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を含む。

50

## 【0026】

～繰り返し単位(a)～

(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位(a)は、酸素原子を含んでもよい炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが共重合反応して形成される繰り返し単位であり、直鎖状、分岐状、脂環族又は芳香族のいずれでもよい。

繰り返し単位(a)を形成する(メタ)アクリレートの炭化水素基は、炭素原子(C)及び水素原子(H)のみで形成されるエステル化合物でもよいし、分子内にさらに酸素原子(O)を含んでもよい。

ここで、炭化水素基が酸素原子を含む場合、酸素原子を含む炭化水素基とは、酸素原子を挟んで炭化水素基と炭化水素基とが結合された基のことをいう。

10

## 【0027】

酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、ベンジル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、フェノキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、エテニルオキシエトキシエチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

上記の中でも、エトキシエトキシエチル基又はフェノキシエチル基が好ましい。

## 【0028】

また、繰り返し単位(a)を形成する(メタ)アクリレートの炭化水素基の炭素数が8以下であることは、長鎖アルキル基等の炭化水素基を含まないことを示す。炭化水素基の炭素数が8を越えると、記録媒体に対する画像の密着性が著しく低下する。また、画像の膜強度も低下する。

20

繰り返し単位(a)における炭化水素基の好ましい炭素数は、繰り返し単位(a)以外の(メタ)アクリル系繰り返し単位を形成する別の(メタ)アクリレートの炭化水素基の炭素数にもよるが、上記と同様の観点から、6～8の範囲が好ましい。

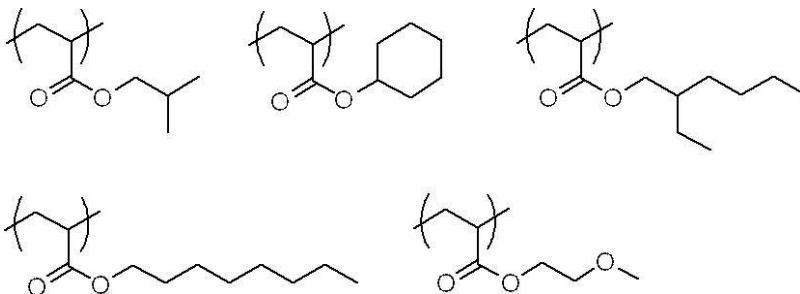
## 【0029】

酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、下記表1～表6に示すモノマー1又はモノマー2として示す化合物、及び下記の化合物を挙げることができる。なお、以下において、化合物の具体例を繰り返し単位の形態にて示す。

30

## 【0030】

## 【化2】



40

## 【0031】

酸素原子を含んでもよい炭素数1～8の直鎖状、炭素数3～8の分岐状、炭素数3～8の脂環族又は炭素数6～8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの中でも、吐出安定性を良好に保ち、記録媒体に対する画像の密着性及び膜強度により優れたものとなる点で、2-フェノキシエチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレートが好ましい。

## 【0032】

50



～ 繰り返し単位 ( b ) ～

(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位 ( b ) は、炭素数 9 ～ 10 の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートが共重合反応して形成される繰り返し単位であり、好ましくは炭素原子 ( C ) 及び水素原子 ( H ) で形成される。

【 0 0 3 3 】

炭素数 9 ～ 10 の脂環族炭化水素基としては、トリメチルシクロヘキシル基、*t*-ブチルシクロヘキシル基等の単環式炭化水素基；イソボルニル基、アダマンチル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、トリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0<sup>2</sup> . 6 ] デカニル基、ピシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノニル基等の多環式炭化水素基；などが挙げられる。脂環族炭化水素基は、さらに置換基を有してもよく、置換基の例として、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、水酸基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、シアノ基等が挙げられる。また、脂環族炭化水素基は、さらに縮合環を形成していてもよい。

【 0 0 3 4 】

炭素数 9 ～ 10 の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの中でも、吐出安定性を良好に保ち、記録媒体に対する画像の密着性及び膜強度により優れたものとなる点で、イソボルニルアクリレート、トリメチルシクロヘキシルアクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレートが好ましい。

【 0 0 3 5 】

また、繰り返し単位 ( b ) を形成する(メタ)アクリレートの炭化水素基の炭素数が 9 ～ 10 であることで、吐出安定性を良好に保ち、膜強度により優れたものとなる。特に、炭化水素基の炭素数が 10 を越えると、増粘による吐出安定性の低下が現れ、記録媒体に対する画像の密着性が著しく低下する。また、画像の膜強度も低下する。

【 0 0 3 6 】

炭素数 9 ～ 10 の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、下記表 1 ～ 表 6 に示すモノマー 1 又はモノマー 2 として示す化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

～ 繰り返し単位 ( c ) ～

(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位 ( c ) は、アクリル酸又はメタクリル酸が共重合反応して形成される繰り返し単位であり、好ましくは、メタクリル酸に由来の繰り返し単位である。

【 0 0 3 8 】

本発明における特定樹脂におけるポリマー鎖は、(メタ)アクリル系繰り返し単位を少なくとも 2 種有している。

ポリマー鎖中における(メタ)アクリル系繰り返し単位が 1 種のみであると、上記の多官能チオールに由来の骨格構造の有無に関わらず、粘度を安定的に保てず、増粘によるインク組成物の吐出安定性の低下が現れ、記録媒体に対する画像の密着性及び膜強度も低下しやすくなる。

ポリマー鎖は、2 種の(メタ)アクリル系繰り返し単位で形成されることが好ましい。

また、ポリマー鎖は、インク組成物の増粘を防ぎ、吐出安定性と画像の密着性及び膜強度と成り立たせる観点から、(メタ)アクリル系繰り返し単位として、2 - フェノキシエチルアクリレート、2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートの少なくとも 1 つに由来の繰り返し単位を有していることが好ましい。更には、ポリマー鎖は、2 種の(メタ)アクリル系繰り返し単位の 1 種又は 2 種として、2 - フェノキシエチルアクリレート、2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エチルアクリレート、及びイソボルニルアクリレートの少なくとも 1 つに由来の繰り返し単位を有していることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

ポリマー鎖中における、繰り返し単位 ( a ) ～ ( c ) より選ばれる少なくとも 2 種の (

10

20

30

40

50

メタ)アクリル系繰り返し単位の比率は、ポリマー鎖中の全繰り返し単位に対して、90モル%を超える範囲とする。上記の繰り返し単位(a)~(c)は、炭素数10を超える長鎖状の炭化水素基を含まない(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル酸に由来する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位(a)~(c)が全繰り返し単位の90モル%を超える主成分として含まれることにより、インク組成物の粘度を吐出に適した範囲に安定的に保持することができる。これにより、記録時の吐出安定性に優れたものとなる。

中でも、上記の理由から、繰り返し単位(a)~(c)より選ばれる少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位の比率は、ポリマー鎖中の全繰り返し単位に対して、95モル%以上であることが好ましい。

10

**【0040】**

更には、各ポリマー鎖中における、繰り返し単位(a)~(c)より選ばれる(メタ)アクリル系繰り返し単位のうち、繰り返し単位(a)の含有比率が、ポリマー鎖の全繰り返し単位に対して、50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上がより好ましく、80モル%以上がさらに好ましい。ポリマー鎖中の繰り返し単位(a)の含有比率が上記範囲内であることで、本発明の効果がより安定的に奏される。

また、繰り返し単位(a)の(メタ)アクリル系繰り返し単位と、その繰り返し単位とは構造の異なる繰り返し単位(a)の(メタ)アクリル系繰り返し単位と、の2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位を有する(メタ)アクリル系樹脂(A)、すなわち繰り返し単位(a)2種をポリマー鎖中に計100モル%含む(メタ)アクリル系樹脂も好ましい

20

状態である。

**【0041】**

また、ポリマー鎖中の少なくとも2種の(メタ)アクリル系繰り返し単位としては、炭素原子(C)、水素原子(H)及び酸素原子(O)以外の原子(例えば、フッ素原子(F)、ケイ素原子(Si)、窒素原子(N)など)を含まない(メタ)アクリル系繰り返し単位が好ましく、特に、ポリマー鎖がC、H、Oのみで形成された(メタ)アクリル系繰り返し単位で形成されている場合がより好ましい。

**【0042】**

以下、(メタ)アクリル系樹脂の例示化合物(ポリマーP-1~P-27)を示す。但し、本発明における(メタ)アクリル系樹脂は、これら例示化合物に制限されるものではない。

30

なお、下記表1~表6では、「ポリマー鎖の繰り返し単位を形成するモノマー」を繰り返し単位の形態にて示している。

**【0043】**

【表1】

	(メタ)アクリル系樹脂	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の環状又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸		炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート
P-1	<p>多官能チオール=3官能</p>	モノマー1 炭素数1 	-	モノマー2 炭素数10 
P-2	<p>多官能チオール=3官能</p>	モノマー1 炭素数1 	-	モノマー2 炭素数9 
P-3	<p>多官能チオール=3官能</p>	モノマー1 炭素数4 	-	モノマー2 炭素数10 
P-4	<p>多官能チオール=3官能</p>	モノマー1 炭素数6 	-	モノマー2 炭素数10 
P-5	<p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	-	モノマー2 炭素数10 
P-6	<p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	-	モノマー2 炭素数10 

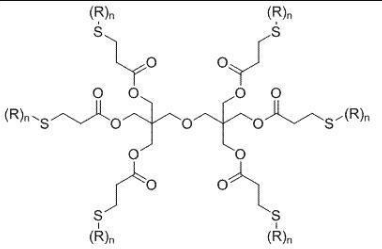
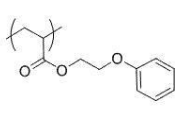
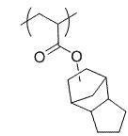
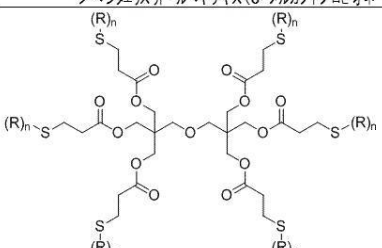
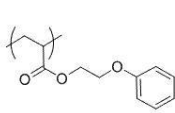
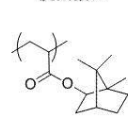
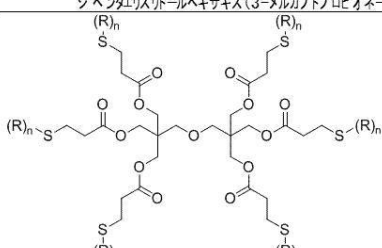
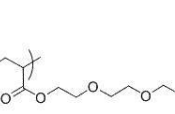
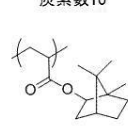
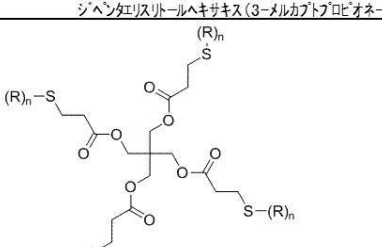
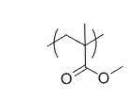

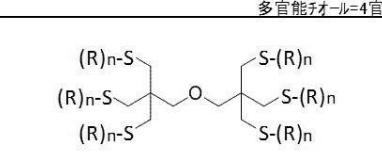
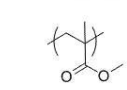
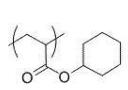
10

20

30

【0044】

【表2】

	(メタ)アクリル系樹脂	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の環状又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸		炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート
P-7	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	-	モノマー2 炭素数10 
P-8	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	-	モノマー2 炭素数10 
P-9	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	-	モノマー2 炭素数10 
P-10	 <p>多官能チオール=4官能</p>	モノマー1 	モノマー2 	-
P-11	 <p>多官能チオール=6官能</p>	モノマー1 	モノマー2 	-

【 0 0 4 5 】

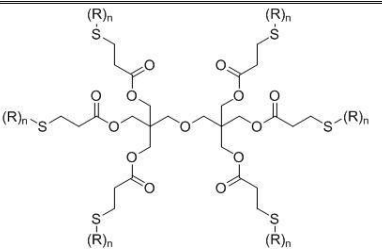


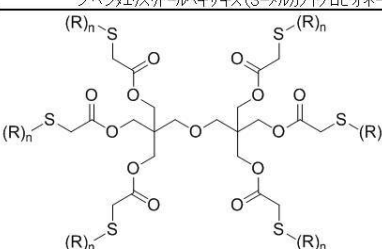


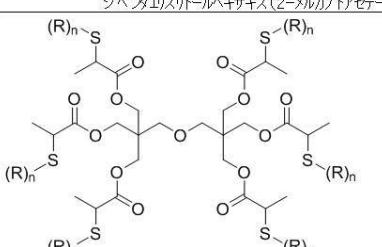


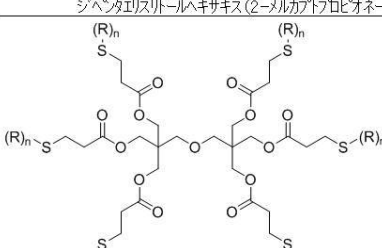
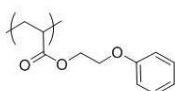

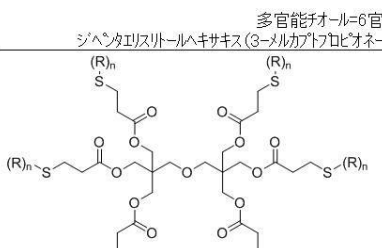
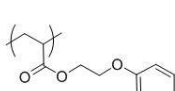

10

20

30

40

【表3】

	(メタ)アクリル系樹脂	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の環状又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸	炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート	
P-12	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	モノマー2 	-
P-13	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)</p>	モノマー1 	モノマー2 	-
P-14	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	モノマー2 	-
P-15	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	モノマー2 	-
P-16	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー1 	モノマー2 	-

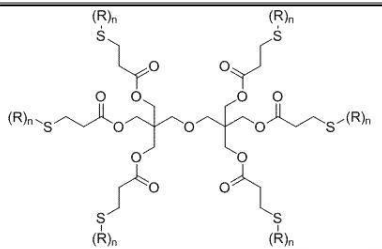
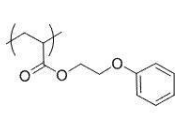
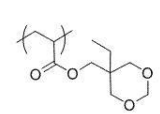
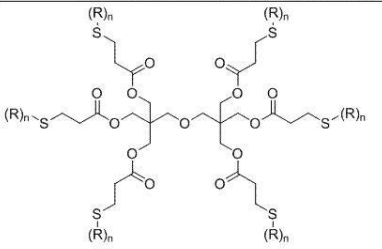
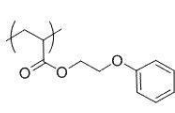
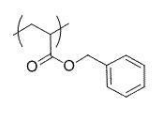
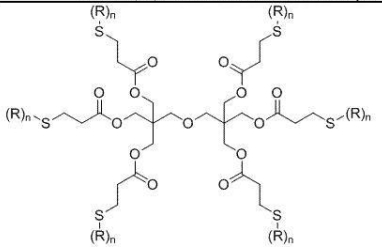
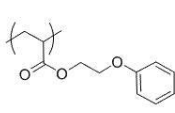
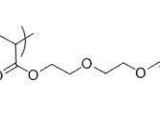
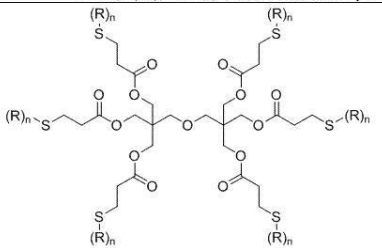
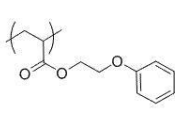
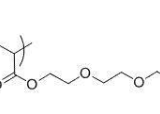
10

20

30

40

【表4】

	(メタ)アクリル系樹脂	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の環状又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸	炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート	
P-17	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-
P-18	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-
P-19	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-
P-20	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-

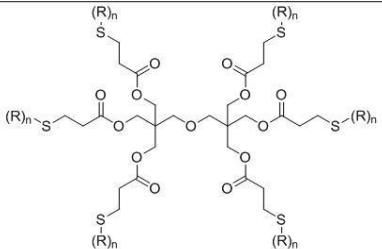
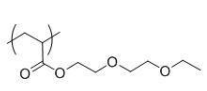

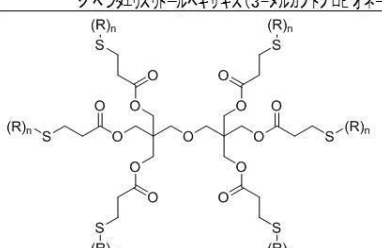
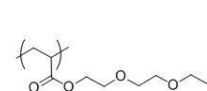
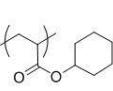
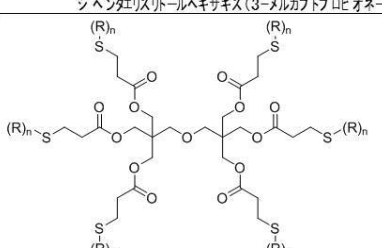

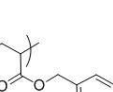
10

20

30

【0047】

【表5】

	(メタ)アクリル系樹脂	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分枝状、炭素数3~8の環状又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸	炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート	
P-21	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-
P-22	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-
P-23	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>	モノマー-1 	モノマー-2 	-

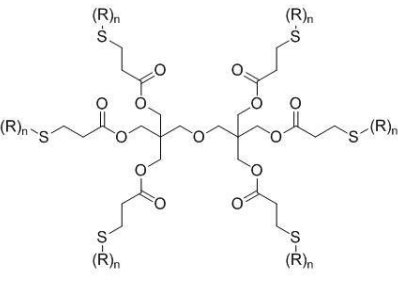
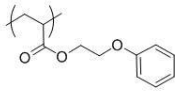
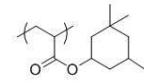
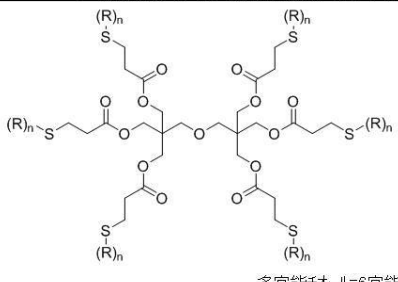
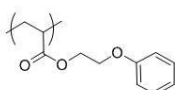

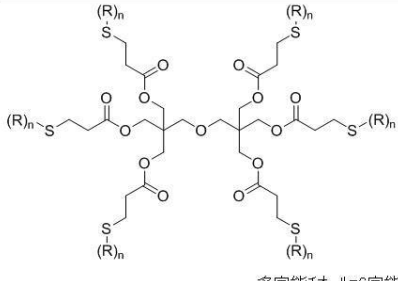
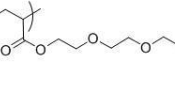
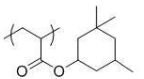
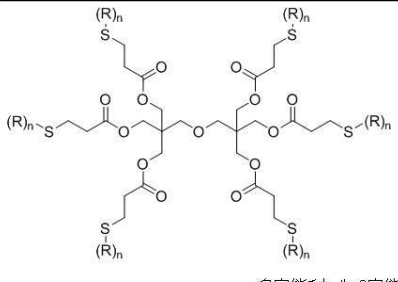
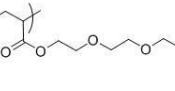

10

20

【0048】

30

【表 6】

	(メタ)アクリル系樹脂	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~8の分岐状、炭素数3~8の環状又は炭素数6~8の芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸		炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート
P-24	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>		-	
P-25	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>			-
P-26	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>		-	
P-27	 <p>多官能チオール=6官能 ジヘンタエリスリールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)</p>			-

10

20

30

40

【0049】

(メタ)アクリル系樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、1,000~30,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が1,000以上であることで、記録媒体に対する画像の密着性及び画像の膜強度により優れたものとなる。また、重量平均分子量が30,000以下であることで、インク組成物の粘度上昇を防ぎ、吐出性を安定的に保つのに有利である。

(メタ)アクリル系樹脂の重量平均分子量は、上記と同様の理由から、1,000~10,000が好ましく、1,000~5,000がより好ましい。

【0050】

なお、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)により測定される。

50



GPCは、HLC(登録商標)-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel(登録商標)、Super Multipore HZ-H(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を3本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40とし、RI検出器を用いて行なう。また、検量線は、東ソー(株)製「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

#### 【0051】

インク組成物中における(メタ)アクリル系樹脂(A)の含有量としては、インク組成物の総質量に対して、1質量%~15質量%が好ましく、1質量%~10質量%がより好ましく、3質量%~8質量%がさらに好ましい。

(メタ)アクリル系樹脂(A)の含有量が1質量%以上であると、インク組成物の粘度上昇を抑え吐出性を安定的に保ちつつ、記録媒体への密着性及び膜強度により優れた画像が得られやすい。また、(メタ)アクリル系樹脂(A)の含有量が15質量%以下であると、インク組成物の吐出安定性の保持により有利である。

#### 【0052】

##### (B)重合開始剤

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、重合開始剤の少なくとも1種を含有する。重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により活性種である重合開始種を生成する化合物であり、公知の光重合開始剤、及び熱重合開始剤より適宜選択して使用することができる。

#### 【0053】

活性エネルギー線とは、照射により重合性組成物中において活性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、特に制限はない。活性エネルギー線としては、例えば、線、線、X線、紫外線、赤外線、可視光線、電子線等が挙げられる。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、活性エネルギー線としては、紫外線又は電子線が好ましく、紫外線がより好ましい。

本発明のインク組成物は、活性エネルギー線として紫外線を照射して硬化可能であることが好ましい。

#### 【0054】

重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が好ましく、例えば、(a)芳香族ケトン類、(b)アシルフォスフィンオキサイド化合物、(c)芳香族オニウム塩化合物、(d)有機過酸化物、(e)チオ化合物、(f)ヘキサアリールビ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、(m)-アミノケトン化合物、及び(n)アルキルアミン化合物等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の例としては、特開2006-085049号公報の段落番号[0135]~[0208]に記載されたラジカル重合開始剤を挙げることができる。

#### 【0055】

重合開始剤としては、硬化感度に優れる点から、(b)アシルフォスフィンオキサイド化合物、(g)ケトオキシムエステル化合物、(l)炭素ハロゲン結合を有する化合物、及び(m)-アミノケトン化合物からなる群より選択される重合開始剤が好ましく、-アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物からなる群より選択される重合開始剤がより好ましい。更には、重合開始剤としては、-アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物の両方を含有することが、硬化感度の点で特に好ましい。

#### 【0056】

アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えば、特公昭63-40799号公

10

20

30

40

50

報、特公平5-29234号公報、特開平10-95788号公報、特開平10-29997号公報等に記載の化合物を挙げることができる。アシルフォスフィンオキサイド化合物は、上市されている市販品を用いてもよく、市販品の例としては、BASF社製のイルガキュア(登録商標)シリーズ、ダロキュア(登録商標)シリーズ、例えばイルガキュア819、イルガキュア1800、イルガキュア1870、ダロキュアTPO等や、ルシリン(Lucirin)(登録商標)TPOが挙げられる。

【0057】

ケトオキシムエステル化合物としては、例えば、特表2006-516246号公報、特開2001-233842号公報、特開2004-534797号公報、特開2005-097141号公報、特開2006-342166号公報等に記載の化合物を挙げること

10

【0058】

炭素ハロゲン結合を有する化合物としては、トリアジン化合物が挙げられ、例えば、特開平8-269049号公報、特表2005-503545号公報、非特許文献J. Am, Chem. Soc. 1999, 121, p6167~6175等に記載の化合物を挙げることができる。

【0059】

- アミノケトン化合物の例としては、2-メチル-1-フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(ヘキシル)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-エチル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等が挙げられる。

20

- アミノケトン化合物は、上市されている市販品を用いてもよく、市販品の例としては、BASF社製のイルガキュア(登録商標)シリーズ(例えば、イルガキュア907、369、379等)が挙げられる。

【0060】

本発明のインク組成物を、白色のインク組成物又は無色(クリア)のインク組成物として用いる場合、耐変色性に優れた重合開始剤を選択することが好ましい。この場合は、- アミノケトン化合物としては、例えばイルガキュア(登録商標)907等が好適に挙げられ、アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えばイルガキュア(登録商標)819、ダロキュア(登録商標)TPO等が好適に挙げられる。

30

【0061】

- アミノケトン化合物及びアシルフォスフィンオキサイド化合物については、例えば、特開2010-235697号公報の段落番号[0044]~[0077]に記載されている重合開始剤を好適に適用することができる。

【0062】

本発明のインク組成物は、重合開始剤を1種単独で含有してもよく、2種以上を組み合わせ含有してもよい。

インクジェット記録用インク組成物における重合開始剤の含有量は、組成物全質量に対して、0.1質量%~30質量%が好ましく、1.0質量%~20質量%がより好ましく、3.0質量%~15質量%がさらに好ましい。

40

【0063】

また、本発明のインクジェット記録用インク組成物においては、重合開始剤の含有量は、後述する重合性化合物100質量部に対して、0.01質量部~35質量部が好ましく、0.1質量部~30質量部がより好ましい。

【0064】

(C) 重合性化合物

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、重合性化合物の少なくとも1種を含有する。重合性化合物は、分子内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つ有する化合物の中から適宜選択することができる。重合性化合物は、モノマー(単量体)、オリゴマー、及びこれらの混合物のいずれであってもよく、モノマーを用いること

50

が好ましい。

【0065】

重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、並びにこれらの塩、これらのエステル化物、及びこれらのアミド化合物、エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン、等のラジカル重合性モノマーが挙げられる。

【0066】

具体的には、重合性化合物として、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル；不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド；ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能イソシアネート化合物又はエポキシ化合物と、の付加反応物、及び、求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能又は多官能のカルボン酸と、の脱水縮合反応物、等が挙げられる。

また、他の重合性化合物として、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能もしくは多官能のアルコール、アミン、又はチオールと、の付加反応物、ハロゲン基又はトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル又はアミドと、単官能もしくは多官能のアルコール、アミン、又はチオールと、の置換反応物、等が挙げられる。さらに他の重合性化合物として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を挙げることができる。

上記のほか、重合性化合物については、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報等の各公報に記載されている重合性化合物も挙げることができる。

【0067】

本発明のインク組成物は、重合性化合物として、単官能の重合性化合物の少なくとも1種を含むことができる。単官能の重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に1つのみ有する化合物のことをいう。

単官能の重合性化合物を含むと、重合による硬化が速く、単官能の重合性化合物がインク組成物の溶剤としての機能を兼ねるため、インク組成物の粘度をより低減しつつ、硬化性に優れたものとなる。本発明のインク組成物は、溶剤を含まないか、あるいは溶剤の含有量が5質量%未満である場合であっても、インク組成物の粘度を低く保つことができる。また、単官能の重合性化合物を含むことで溶剤量を減らせることで、溶剤の揮発による臭気が抑制され、硬化に寄与しない成分も減るため、硬化性の改善にも有利である。

【0068】

単官能の重合性化合物としては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、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、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、オリゴエステルアクリレート、エポキシアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレート等のアクリレート化合物、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド等のアクリルアミド化合物

などのアクリル酸誘導体；メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート等のメタクリレートなどのメタクリル酸誘導体；アリルグリシジルエーテル等のアリル化合物の誘導体；N-ビニルカプロラクタム（NVC）；等が挙げられる。

【0069】

単官能の重合性化合物としては、硬化性に優れる点で、N-ビニルカプロラクタム、2-フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、及び4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレートからなる群より選択されることが好ましい。

10

【0070】

本発明のインク組成物は、画像の膜強度をより向上させる点で、多官能の重合性化合物の少なくとも1種を含有することが好ましい。多官能の重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を分子内に2つ以上有する化合物のことをいう。

多官能の重合性化合物としては、例えば、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アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、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等のアクリレート化合物などのアクリル酸誘導体；トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリレート化合物などのメタクリル酸誘導体；ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物誘導体；エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物；等が挙げられる。

20

30

【0071】

中でも、多官能の重合性化合物としては、分子内に2以上のラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する多官能アクリレートが好ましい。

40

多官能アクリレートとしては、分子内にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を2つ~8つ有する化合物が挙げられ、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を2つ~6つ含む化合物が好ましい。

多官能の重合性化合物の具体例としては、ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、トリプロピレングリコールジ(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、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(プロピレンオキサイド(PO)変性)トリ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(

50

メタ) アクリレート、変性グリセリントリ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ) アクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ(メタ) アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド(EO)付加物ジ(メタ) アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ) 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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテル(メタ) アクリル酸付加物、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ) アクリレート等の多官能(メタ) アクリレート化合物が挙げられる。このほか、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物が挙げられる。

10

**【0072】**

また、多官能のビニルエーテルも、多官能の重合性化合物として好適である。多官能のビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。多官能のビニルエーテル化合物の中でも、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。

20

30

**【0073】**

また、上記以外にも、多官能の重合性化合物として、例えば、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号、特開平9-134011号、特表2004-514014号等の各公報に記載の光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性化合物が挙げられる。

**【0074】**

多官能の重合性化合物としては、多官能アクリレートが好ましく、更には、硬化性に優れる点で、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロ

40

**【0075】**

本発明のインク組成物における重合性化合物の含有量としては、インク組成物の総質量に対して、45質量%~90質量%であることが好ましく、より好ましくは50質量%~80質量%であり、さらに好ましくは55質量%~80質量%である。

本発明のインク組成物は、単官能の重合性化合物を含むことで、インクジェット法で吐出して画像を記録するのに好適な粘度に調整しやすく、画像の膜強度及び記録媒体に対する画像の密着性に優れたものとなる。

**【0076】**

インク組成物が多官能の重合性化合物を含有する場合、多官能の重合性化合物の含有量

50

は、重合性化合物の総量に対して、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。また、多官能の重合性化合物の含有量の下限に特に制限はなく、インク組成物に含有される重合性化合物の全てが単官能の重合性化合物であってもよい。

多官能の重合性化合物を含めることによって画像の膜強度をより向上させるには、多官能の重合性化合物の含有量は、重合性化合物の総量に対して、5質量%以上であることが好ましい。

【0077】

(D)色材

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、色材の少なくとも1種を含有することができる。色材を含有することで、着色されたインク組成物が得られ、可視画像を形成することができる。

10

色材には特に制限はなく、用途に応じて公知の種々の色材(顔料、染料)を適宜選択すればよい。例えば、耐候性に優れた画像を形成する場合には、顔料が適している。染料としては、水溶性染料及び油溶性染料のいずれも適用可能であるが、油溶性染料が好ましい。

なお、本発明のインク組成物は、必ずしも色材を含む必要はなく、色材を含まない無色透明(クリア)なインク組成物として用いてもよい。

【0078】

(顔料)

顔料としては、特に限定はなく、有機顔料又は無機顔料のいずれでもよく、顔料を分散媒である不溶性の樹脂等に分散させた分散顔料、又は顔料表面に樹脂をグラフト生成した表面処理顔料等を用いてもよい。また、樹脂粒子を染料で染色した有機樹脂顔料等も用いることができる。

20

【0079】

顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」(2000年刊)、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報、特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

【0080】

有機顔料及び無機顔料の具体例としては、イエロー色を呈する顔料としては、C. I. ピグメント・イエロー1(ファストイエローG等)、C. I. ピグメント・イエロー74等のモノアゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー12(ジスアゾイエローAAA等)、C. I. ピグメント・イエロー17等のジスアゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー180等の非ベンジジン系のアゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー100(タートラジンイエローレーキ等)等のアゾレーキ顔料、C. I. ピグメント・イエロー95(縮合アゾイエローGR等)等の縮合アゾ顔料、C. I. ピグメント・イエロー115(キノリンイエローレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C. I. ピグメント・イエロー18(チオフラビンレーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、フラバントロンイエロー(Y-24)等のアントラキノン顔料、イソインドリノンイエロー3RLT(Y-110)等のイソインドリノン顔料、キノフタロンイエロー(Y-138)等のキノフタロン顔料、イソインドリンイエロー(Y-139)等のイソインドリン顔料、C. I. ピグメント・イエロー153(ニッケルニトロソイエロー等)等のニトロソ顔料、C. I. ピグメント・イエロー117(銅アゾメチンイエロー等)等の金属錯塩アゾメチン顔料、等が挙げられる。

30

40

【0081】

赤色又はマゼンタ色を呈する顔料としては、C. I. ピグメント・レッド3(トルイジンレッド等)等のモノアゾ顔料、C. I. ピグメント・レッド38(ピラゾロンレッドB等)等のジスアゾ顔料、C. I. ピグメント・レッド53:1(レーキレッドC等)やC. I. ピグメント・レッド57:1(ブリリアントカーミン6B)等のアゾレーキ顔料、C. I. ピグメント・レッド144(縮合アゾレッドBR等)等の縮合アゾ顔料、C. I. ピグメント・レッド174(フロキシシンBレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C. I.

50

・ピグメント・レッド 81 (ローダミン 6G'レーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、C・I・ピグメント・レッド 177 (ジアントラキノニルレッド等)等のアントラキノ顔料、C・I・ピグメント・レッド 88 (チオインジゴボルドー等)等のチオインジゴ顔料、C・I・ピグメント・レッド 194 (ペリノンレッド等)等のペリノン顔料、C・I・ピグメント・レッド 149 (ペリレンスカーレット等)等のペリレン顔料、C・I・ピグメント・バイオレット 19 (無置換キナクリドン)、C・I・ピグメント・レッド 122 (キナクリドンマゼンタ等)等のキナクリドン顔料、C・I・ピグメント・レッド 180 (イソインドリノンレッド 2BLT等)等のイソインドリノン顔料、C・I・ピグメント・レッド 83 (マダーレーキ等)等のアリザリンレーキ顔料、等が挙げられる。

#### 【0082】

青色又はシアン色を呈する顔料としては、C・I・ピグメント・ブルー 25 (ジアニジンブルー等)等のジスアゾ顔料、C・I・ピグメント・ブルー 15:3、C・I・ピグメント・ブルー 15 (フタロシアニンブルー等)等のフタロシアニン顔料、C・I・ピグメント・ブルー 24 (ピーコックブルーレーキ等)等の酸性染料レーキ顔料、C・I・ピグメント・ブルー 1 (ピクロチアピュアブルー BOレーキ等)等の塩基性染料レーキ顔料、C・I・ピグメント・ブルー 60 (インダントロンブルー等)等のアントラキノ顔料、C・I・ピグメント・ブルー 18 (アルカリブルー V-5:1)等のアルカリブルー顔料、等が挙げられる。

#### 【0083】

緑色を呈する顔料としては、C・I・ピグメント・グリーン 7 (フタロシアニングリーン)、C・I・ピグメント・グリーン 36 (フタロシアニングリーン)等のフタロシアニン顔料、C・I・ピグメント・グリーン 8 (ニトロソグリーン)等々のアゾ金属錯体顔料等が挙げられる。

オレンジ色を呈する顔料としては、C・I・ピグメント・オレンジ 66 (イソインドリンオレンジ)等のイソインドリン顔料、C・I・ピグメント・オレンジ 51 (ジクロピラントロンオレンジ)等のアントラキノ顔料が挙げられる。

黒色を呈する顔料としては、カーボンブラック (C・I・ピグメント・ブラック 7等)、チタンブラック、アニリンブラック等が挙げられる。

#### 【0084】

白色を呈する顔料としては、塩基性炭酸鉛 ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 、いわゆるシルバーホワイト)、酸化亜鉛 ( $ZnO$ 、いわゆるジンクホワイト)、酸化チタン ( $TiO_2$ 、いわゆるチタンホワイト)、チタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3$ 、いわゆるチタンストロンチウムホワイト)等が挙げられる。

酸化チタンは、他の白色顔料と比べて比重が小さく、屈折率が大きく、化学的及び物理的にも安定であるため、顔料としての隠蔽力や着色力が大きく、さらに、酸、アルカリ、環境等に対する耐久性にも優れている。したがって、白色顔料としては酸化チタンが好ましい。また、必要に応じて、上記以外の他の白色顔料を用いてもよい。

#### 【0085】

顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ニーダー、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル等の分散装置を用いることができる。

顔料の分散を行う際には、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリアクリレート、脂肪族多価カルボン酸、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、顔料誘導体等を挙げることができる。また、Zeneca社の Solsperser シリーズ等の市販の高分子分散剤を用いることも好ましい。

また、分散助剤を用いてもよく、分散助剤としては、各種顔料に応じたシナジストを用いることも可能である。

10

20

30

40

50

分散剤及び分散助剤は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部の範囲で添加されることが好ましい。

【0086】

顔料の体積平均粒径は、0.02 $\mu$ m～0.6 $\mu$ mが好ましく、0.02 $\mu$ m～0.1 $\mu$ mがより好ましく、さらに好ましくは0.02 $\mu$ m～0.07 $\mu$ mである。顔料の体積平均粒径は、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置(LA-920、(株)堀場製作所製)を用いて、トリプロピレングリコールメチルエーテルを測定溶媒として測定される値である。

顔料の体積平均粒径は、顔料、分散剤、及び分散媒の選定、分散条件、ろ過条件を調整することにより、上記範囲に調節することができる。粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インク組成物の保存安定性、透明性及び硬化感を維持できる。

10

【0087】

(染料)

染料としては、油溶性染料が好ましい。油溶性染料とは、25 $\text{ }^{\circ}$ Cでの水への溶解度(水100gに溶解する色素の質量)が1g以下である染料を指し、溶解度は好ましくは0.5g以下であり、さらに好ましくは0.1g以下である。つまり、染料としては、水に不溶性の油溶性染料が好ましく用いられる。

【0088】

色材を用いる場合、色材のインク組成物における含有量は、インク組成物の全量に対して、組成物全質量に対して、0.05質量%～20質量%が好ましく、0.2質量%～10質量%がより好ましい。色材として油溶性染料を用いた場合には、インク組成物の全量(溶媒を含む)に対して、0.2質量%～6質量%が特に好ましい。

20

色材の含有量が上記範囲であることで、画像の色濃度が良好になり、インク組成物の硬化性を良好に維持することができる。

【0089】

(E)他の添加剤

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、本発明の効果を損なわない限り、上記した成分のほか、増感剤、共増感剤、酸化防止剤、重合禁止剤、溶剤、水、界面活性剤、紫外線吸収剤、褪色防止剤、導電性塩、及び他の添加剤が含有されていてもよい。

【0090】

- 増感剤 -

本発明のインク組成物には、増感剤を添加してもよい。増感剤としては、重合開始剤に対して電子移動機構又はエネルギー移動機構により増感作用を発現するものであれば、いずれの化合物でもよく、公知の増感剤を適宜選択することができる。

30

好ましい増感剤としては、例えば、350nm～450nmの波長域に吸収波長を有する下記化合物等が挙げられる。

増感剤の具体的な例には、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン等の多核芳香族化合物；イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物；フルオレセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル等のキサンテン化合物；チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン等のシアニン化合物；メロシアニン、カルボメロシアニン等のメロシアニン化合物；チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー等のチアジン化合物；アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン等のアクリジン化合物；アントラキノン化合物；スクアリウム化合物；7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等のクマリン化合物；等が挙げられ、硬化性に優れる点で、多核芳香族化合物及びチオキサントン化合物が好ましい。

40

さらに、特開2008-95086号公報に記載の増感色素も使用可能である。

【0091】

- 共増感剤 -

本発明のインク組成物は、共増感剤を含有することもできる。共増感剤は、増感剤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

50



阻害を抑制する等の作用を有する。

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号公報に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号公報に記載の水素供与体、特開平6-308727号公報に記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、特開平6-250387号公報に記載のリン化合物(ジエチルホスファイト等)、特開平8-54735号に記載のSi-H、Ge-H化合物等が挙げられる。

【0095】

- 酸化防止剤 -

本発明のインク組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を含むことで、重合性組成物の安定性が向上する。

酸化防止剤としては、欧州公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、米国特許第4814262号明細書、米国特許第4980275号明細書等に記載の化合物を挙げることができる。

添加量は目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の全量に対して、0.1質量%~8質量%程度である。

【0096】

- 重合禁止剤 -

本発明のインク組成物には、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含むことで、重合性組成物の熱重合に対する保存安定性がより向上する。

インク組成物は、インクジェット記録装置により40~80の温度域に加熱して低粘度化した後に吐出することが好ましいとされている。そのため、通常は上記温度範囲に温調されて吐出されることが多いが、加熱された場合の所望されない熱重合によるヘッド詰まりを防ぐため、重合禁止剤を添加することが好ましい。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、テトラメチルピペリジン-1-オキシル(TEMPO)、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン(TEMPO-L)、アルミニウム-クペロン錯体(クペロンAl)等が挙げられる。重合禁止剤としては、市販品を用いることもでき、例えば、Genorad 16(商品名;Rahn社製)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

インク組成物に重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量としては、インク組成物の全量に対して、200ppm～20,000ppmが好ましい。

【0097】

- 有機溶剤 -

本発明のインク組成物は、有機溶剤を含有してもよい。有機溶剤を含むことで、硬化後の画像と記録媒体との密着性をより向上させることができる。

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

有機溶剤を用いる場合、記録媒体の耐溶剤性、吐出又は硬化時の臭気等が発生しない範囲で加えることが有効である。したがって、有機溶剤の含有量としては、インク組成物の全量に対して、5質量%以下が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましく、さらに好ましくは0.01質量%～3質量%の範囲である。

【0098】

- 水 -

本発明のインク組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で水を含んでもよい。

本発明のインク組成物は、実質的に水を含有しない態様が好ましく、非水系インクとして調製されることが好ましい。具体的には、インク組成物中における水の含有量は、インク組成物の全量に対して、3質量%以下が好ましく、より好ましくは2質量%以下であり、最も好ましくは1質量%以下である。

【0099】

- 界面活性剤 -

本発明のインク組成物には、界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載の界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤の例としては、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩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、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、アセチレングリコール、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等のノニオン性界面活性剤；アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；が挙げられる。

なお、界面活性剤に代えて重合性基を有さない有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素含有界面活性剤、オイル状フッ素含有化合物（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化合物が挙げられる。

【0100】

- 紫外線吸収剤 -

本発明のインク組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤を含むことで、得られる画像の耐候性向上及び褪色防止の効果が期待できる。

紫外線吸収剤としては、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール化合物、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化合物、特開平4-298503号公報、同8-5342

10

20

30

40

50

7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、ベンズオキサゾール化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

界面活性剤の含有量は、目的に応じて適宜選択できるが、一般的には、インク組成物の全量に対して、0.5質量%~15質量%程度が好ましい。

#### 【0101】

##### - 褪色防止剤 -

本発明のインク組成物には、各種の有機化合物及び金属錯体化合物から選ばれる褪色防止剤を用いることができる。有機化合物である褪色防止剤としては、ヒドロキノン化合物、アルコキシフェノール化合物、ジアルコキシフェノール化合物、フェノール化合物、アニリン化合物、アミン化合物、インダン化合物、クロマン化合物、アルコキシアニリン化合物、ヘテロ環化合物等が挙げられる。金属錯体化合物である褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo.17643の第VIIのI~J項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

褪色防止剤の含有量は、目的に応じて適宜選択されるが、一般的には、インク組成物の全量に対して、0.1質量%~8質量%程度である。

#### 【0102】

##### - 導電性塩 -

本発明のインク組成物には、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等の導電性塩を添加することができる。導電性塩の添加により、吐出物性の制御が行なえる。

#### 【0103】

##### - 他の添加剤 -

本発明のインク組成物は、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、重合を阻害しないタッキファイヤー等の公知の添加剤を含有することができる。タッキファイヤー等の公知の添加剤を用いることで、ポリオレフィン及びポリエステル(ポリエチレンテレフタレート(PET)等の記録媒体への密着性を改善することができる。

タッキファイヤーとしては、特開2001-49200号公報の5~6ページに記載の高分子量の粘着性ポリマー(例えば、(メタ)アクリル酸と炭素数1~20のアルキル基を有するアルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と炭素数3~14の脂環属アルコールとのエステル、(メタ)アクリル酸と炭素数6~14の芳香族アルコールとのエステルからなる共重合体)や、重合性不飽和結合を有する低分子量粘着付与性樹脂等である。

#### 【0104】

##### ~ インク組成物の物性 ~

本発明のインク組成物の25℃での粘度としては、10mPa・s~50mPa・sの範囲であることが好ましく、10mPa・s~30mPa・sの範囲であることがより好ましい。インク組成物の粘度は、インク組成物の組成及び含有比を調整することにより調節することができる。

粘度が上記範囲であることで、インクジェット記録装置による吐出が良好に行える。

インク組成物の粘度は、RE-85L(東機産業社製)を用いて、25℃の条件にて測定される値である。

#### 【0105】

本発明のインク組成物の表面張力は、20mN/m~30mN/mが好ましく、より好ましくは23mN/m~28mN/mである。ポリオレフィン基材、ポリエステル基材(

例えばポリエチレンテレフタレート（PET）シート）、コート紙、非コート紙等の様々な記録媒体に記録する場合、表面張力が20mN/m以上であると、着滴したインク組成物の滲み及び媒体への浸透のし易さの点で有利であり、また表面張力が30mN/m以下であると、濡れ性の点で有利である。

表面張力は、表面張力計DY-700（協和界面化学（株）製）を用いて、温度30で測定される値である。

【0106】

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、上記した成分（A）～（C）、色材（D）、及び他の添加剤を混合することにより調製することができる。

【0107】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、記録媒体上に、既述の本発明のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程（以下、インク吐出工程ともいう。）と、吐出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射してインク組成物を硬化する工程（以下、硬化工程ともいう。）と、を有している。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインク組成物を用いるので、吐出性を安定的に保ちつつ、膜強度及び記録媒体との密着性に優れた画像を得ることができる。

【0108】

- インク吐出工程 -

インク吐出工程では、記録媒体上に、既述の本発明のインクジェット記録用インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する。

本工程では、インク組成物を25～80に加熱し、インク組成物の粘度を3mPa・s～15mPa・s（好ましくは3～13mPa・s）に調整した後、インク組成物を吐出することが好ましい。粘度を調整することにより、吐出安定性を向上させることができる。

【0109】

また、インク組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び吐出速度の変化に大きな影響を与える。したがって、吐出時のインク組成物の温度は、できるだけ一定に保たれていることが好ましい。このような観点から、インク組成物の温度制御幅は、設定温度±5であることが好ましく、設定温度±2であることがより好ましく、さらに好ましくは設定温度±1である

【0110】

インク組成物は、インクジェットヘッドから吐出されることで画像の形成に用いられる。インク組成物を吐出するインクジェットヘッドの種類は、特に制限されるものではないが、ノズル孔が二次元に配列され、インク吐出側の表面が親インク処理されているノズルプレートを有するインクジェットヘッドが好ましい。

インクジェット記録装置及び搭載されるインクジェットヘッドの詳細については、後述する。

【0111】

- 硬化工程 -

インク吐出工程後には、インク吐出工程で吐出されたインク組成物に活性エネルギー線を照射してインク組成物を硬化する。これにより、硬化され、膜強度及び記録媒体との密着性に優れた画像が得られる。

【0112】

活性エネルギー線の照射により、記録媒体に付与されたインク組成物に硬化反応に必要なエネルギーの付与が行われる。活性エネルギー線としては、例えば、線、線、X線、紫外線、赤外線、可視光線、電子線等が挙げられる。これらのうち、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から、活性エネルギー線としては、紫外線又は電子線が好ましく、ピーク波長が340nm～400nmの範囲の紫外線がより好ましい。

【0113】

10

20

30

40

50

紫外線を照射する光源としては、小型、高寿命、高効率、低コストである点で、水銀ランプ、ガスレーザー、固体レーザー、GaN系半導体紫外発光デバイス、発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)等が好適に挙げられる。

特に、紫外線を照射する光源としては、紫外LED(UV-LED)及び紫外LD(UV-LD)が好適に挙げられ、例えば、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する、日亜化学工業(株)製のUV-LEDが挙げられる。より短い波長の露光を行う場合には、米国特許第6,084,250号明細書に記載された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等を適用することができる。

中でも、活性エネルギー線の照射が可能な光源として、UV-LEDが好ましく、特に好ましくは340nm~400nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

#### 【0114】

本発明のインク組成物は、低出力の活性エネルギー線であっても高感度に硬化し、膜強度に優れた画像が得られる。照射される活性エネルギー線の照度としては、 $10\text{ mW/cm}^2 \sim 4,000\text{ mW/cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $20\text{ mW/cm}^2 \sim 2,500\text{ mW/cm}^2$ である。

#### 【0115】

照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示された方法でもよい。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。さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。また、国際公開第99/54415号には、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、着弾したインク組成物に紫外線を照射する方法が開示されている。

#### 【0116】

本発明のインク組成物を用いてインクジェット記録装置により画像を記録する場合、活性エネルギー線を、好ましくは0.01秒~120秒、より好ましくは0.1秒~90秒照射する。

活性エネルギー線の照射条件及び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。

#### 【0117】

本発明のインクジェット記録方法では、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秒とすることが好ましく、0.01秒~0.3秒とすることがより好ましく、さらに好ましくは0.01秒~0.15秒である。この時間の経過後、放射線を照射する。このように、着弾から照射までの時間を極短い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されるため、未反応の重合性化合物の残留が抑えられ、結果、画像の膜強度が向上し、露光時の臭気も低減する。

なお、多色のカラー画像を得るには、明度の低い色から順に異色のインク組成物を重ねて画像を形成していくことが好ましい。明度の低いインク組成物から順に重ねることにより、下部のインク組成物まで活性エネルギー線が到達し易くなり、良好な硬化感度、残存する重合性化合物の低減、基材との密着性の向上が期待できる。また、照射は、所望とする全色のインク組成物を吐出した後一括して行ってもよいし、単色のインク組成物が記録媒体に着弾する毎に照射を行ってもよい。単色のインク組成物が着弾する毎に照射することが硬化促進の点で好ましい。

#### 【0118】

<インクジェット記録装置>

本発明のインクジェット記録方法に用いることができるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、公知のインクジェット記録装置を任意に選択すればよい。インクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサ、活性エネルギー線源を有

10

20

30

40

50

する装置が挙げられる。

インク供給系としては、例えば、本発明のインク組成物を含む貯留タンク、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、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなるインク供給系が挙げられる。

ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1pl~100pl、より好ましくは8pl~30plのマルチサイズドットを吐出できることが好ましい。解像度としては、好ましくは320dpi×320dpi~4,000dpi×4,000dpiであり、より好ましくは400dpi×400dpi~1,600dpi×1,600dpiであり、さらに好ましくは720dpi×720dpiであり、この範囲の解像度で吐出できるインクジェットヘッドが好ましい。

10

なお、「dpi」は、1インチ(2.54cm)当たりのドット数(dot per inch)を表す。

#### 【0119】

インクジェット記録装置には、インク組成物の温度を安定化する安定化手段を備えていることが好ましい。インク組成物の温度を一定の温度範囲にする部位は、インクタンク(中間タンクがある場合は中間タンク)から吐出ノズルの射出面までの配管系及び部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までの断熱及び加温が行える温度の安定化手段を備えることが好ましい。

#### 【0120】

温度の制御方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサを各配管部に複数設け、温度センサの検出値に基づいてインク組成物の流量、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、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。加熱に必要なプリンタの起動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い、かつ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。

20

#### 【0121】

インクジェットヘッドは、インク吐出側の面が親インク処理された、ノズル孔が二次元に配列されたノズルプレートをも有するインクジェットヘッドであることが好ましい。インク吐出側の面が親インク処理されたノズルプレートをも有するインクジェットヘッドとしては、例えば、FUJIFILM Dimatix(登録商標)社製のピエゾ駆動方式のオンデマンド・インクジェットヘッドが挙げられる。具体例として、S-class、Q-class Sapphire(商品名)が挙げられる。

30

#### 【0122】

インクジェットヘッドにおけるノズルプレートは、インク吐出側の面が親インク処理されたノズルプレートである。なお、ノズルプレートにおいて、インク吐出側の面の少なくとも一部が親インク処理されたノズルプレートが好ましく、インク吐出側の面の全面が親インク処理されたノズルプレートがより好ましい。

#### 【0123】

ノズルプレート表面を親インク処理する方法としては、ノズルプレートの表面の少なくとも一部に非撥インク性の層を1層以上形成する方法が挙げられる。

40

具体的には、ノズルプレートにおけるインク吐出側の面の少なくとも一部に、金、ステンレス、鉄、チタン、タンタル、プラチナ、ロジウム、ニッケル、クロム、酸化ケイ素、窒化ケイ素及び窒化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属又は金属化合物により形成された層を備える態様が好ましく、形成される金属又は金属化合物層としては、金、ステンレス、鉄、チタン、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種により形成された層であることがより好ましく、金、ステンレス及び酸化ケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種により形成された層であることがさらに好ましく、酸化ケイ素により形成された層であることが最も好ましい。

#### 【0124】

ノズルプレート表面を親インク処理する方法としては、金属又は金属化合物層を形成す

50

る方法としては、公知の方法を用いることができ、特に限定はない。例えば、シリコン製のノズルプレートの表面を熱酸化して酸化ケイ素膜を形成する方法、シリコン、又はシリコン以外の酸化膜を酸化的に形成する方法、スパッタリングにより金属又は金属化合物層を形成する方法等が挙げられる。ノズルプレート表面の親インク処理方法の詳細については、米国特許出願公開第2010/0141709号明細書を参照することができる。

#### 【0125】

- 記録媒体 -

記録媒体（基材ともいう）には、特に制限はなく、例えば、コート紙及びコート層を有しない通常の紙等の紙材、非吸収性樹脂材料又は樹脂材料をフィルム状もしくはシート状に成形した樹脂フィルム等を用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、二軸延伸ポリスチレン（OPS）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、二軸延伸ポリアミド（ONY）フィルム、ポリ塩化ビニル（PVC）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム等が挙げられる。また、記録媒体に使用可能なプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS）、ポリアセタール、ポリビニルアルコール（PVA）、ゴム、及びこれらの複合材料等が挙げられる。また、記録媒体として、金属フィルム、金属板、ガラス等も挙げられる。

#### 【0126】

< 記録物 >

本発明の記録物は、既述の本発明のインクジェット記録方法により記録されたものであり、具体的には、記録媒体と、本発明のインクジェット記録用インク組成物で記録された画像部と、を備えている。

本発明の記録物は、既述の本発明のインク組成物により記録された、膜強度及び記録媒体との密着性に優れた画像が設けられているため、取り扱い易く、長期に亘り画像の剥離などが生じにくい耐久性能を有している。

#### 【実施例】

#### 【0127】

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

#### 【0128】

なお、表中の「Mw」は重量平均分子量を表し、重量平均分子量の測定は、既述のように、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）により下記条件にて行った。検量線は、東ソー（株）製「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製した。

<条件>

- ・ GPC：HLC（登録商標）- 8020GPC（東ソー（株）製）
- ・ カラム：TSK gel（登録商標）、Super Multipore HZ-H（東ソー（株）製、4.6mm ID × 15cm）を3本
- ・ 溶離液：THF（テトラヒドロフラン）
- ・ 試料濃度：0.45質量%
- ・ 流速：0.35ml/min
- ・ サンプル注入量：10μl
- ・ 測定温度：40
- ・ RI検出器を使用

#### 【0129】

<（メタ）アクリル系樹脂の合成>

以下に示す手順にて、（メタ）アクリル系樹脂であるポリマーを合成した。

(ポリマーP-9の合成)

メチルプロピレングリコール98.5gを、冷却管を備えた300mlの三口フラスコに秤量し、窒素気流下、75℃で加熱攪拌した。これとは別に、メチルプロピレングリコール65.7g、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート39.5g、イソボルニルアクリレート18.8g、V-601(ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、和光純薬工業(株)製)0.345g、及びジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)11.746gを混合して調製した混合溶液を、上記のフラスコに2時間かけて滴下した。滴下を終了し、75℃で4時間加熱した後、V-601を0.691g追加し、90℃で更に2時間攪拌し、反応させた。得られた反応液を放冷し、放冷後の反応液をヘキサン1500ml中へ注ぎ、再沈殿精製後、真空乾燥した。このようにして、ポリマーP-9を約30g得た。

10

【0130】

(ポリマーP-15の合成)

メチルプロピレングリコール86.1gを、冷却管を備えた300mlの三口フラスコに秤量し、窒素気流下、75℃で加熱攪拌した。これとは別に、メチルプロピレングリコール57.4g、フェノキシエチルアクリレート40.4g、メチルメタクリレート9.0g、V-601(ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、和光純薬工業(株)製)0.345g、及びジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)11.746gを混合して調製した混合溶液を、上記のフラスコに2時間かけて滴下した。滴下を終了し、75℃で4時間加熱してから、V-601 0.691gを追加し、90℃で更に2時間攪拌し、反応させた。得られた反応液を放冷し、放冷後の反応液をヘキサン1500ml中へ注ぎ、再沈殿精製後、真空乾燥した。このようにして、ポリマーP-15を約30g得た。

20

【0131】

(ポリマーP-1~P-4、P-10、P-11、P-13、P-14の合成)

ポリマーP-1~P-4、P-10、P-11、P-13、P-14の合成は、多官能チオール及びモノマーの種類を上記の表1~表3に示すように変更したこと以外は、ポリマーP-9の合成と同様にして行った。

【0132】

(ポリマーP-5~P-8、P-12、P-16~P-27の合成)

ポリマーP-5~P-8、P-12、P-16~P-27の合成は、モノマーの種類を上記の表1~表6に示すように変更したこと以外は、ポリマーP-9の合成と同様にして行った。

30

【0133】

(ポリマーC-1の合成)

ポリマーC-1の合成は、多官能チオールを使用せず、上記の表7に示すモノマーを用いたこと以外は、ポリマーP-9の合成と同様にして行った。

【0134】

(ポリマーC-2の合成)

ポリマーC-2の合成は、モノマーの種類を上記の表7に示すように変更したこと以外は、ポリマーP-9の合成と同様にして行った。

40

【0135】

(ポリマーC-3~C-6の合成)

ポリマーC-3~C-6の合成は、多官能チオール及びモノマーの種類を上記の表7に示すように変更したこと以外は、ポリマーP-9の合成と同様にして行った。

【0136】

<顔料分散物の調製>

以下に示す顔料、分散剤、重合性化合物を混合し、ミキサー(シルバーソン社製L4R)を用いて2,500回転/分にて10分攪拌して混合物を得た。その後、得られた混合物を、ビーズミル分散機DISPERMAT LS(VMA社製)に入れ、直径0.65

50



mmのY T Zボール（（株）ニッカトー製）を用い、2,500回転/分で6時間分散を行い、各色の顔料分散物（Y、M、C、K、及びW）を調製した。

## 【0137】

イエロー顔料分散物（Y）

- ・顔料：C . I . ピグメント・イエロー 1 2 1 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 8 5 部

## 【0138】

マゼンタ顔料分散物（M）

- ・顔料：C . I . ピグメント・レッド 5 7 : 1 1 5 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 8 0 部

10

## 【0139】

シアン顔料分散物（C）

- ・顔料：C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 3 2 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 7 5 部

## 【0140】

ブラック顔料分散物（K）

- ・顔料：C . I . ピグメント・ブラック 7 2 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 7 5 部

20

## 【0141】

ホワイト顔料分散物（W）

- ・顔料：MICROLITH WHITE R - A 2 0 部
- ・分散剤：ソルスパース 3 2 0 0 0 5 部
- ・単官能重合性化合物：2 - フェノキシエチルアクリレート 7 5 部

## 【0142】

上記の顔料分散物の調製に使用した成分の詳細は、以下の通りである。

- ・C . I . ピグメント・イエロー 1 2（イエロー顔料、クラリアント社製）
- ・C . I . ピグメント・レッド 5 7 : 1（マゼンタ顔料、クラリアント社製）
- ・C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 3（シアン顔料、クラリアント社製）
- ・C . I . ピグメント・ブラック 7（ブラック顔料、クラリアント社製）
- ・MICROLITH（登録商標）WHITE R - A（ホワイト顔料、BASF社）
- ・ソルスパース 3 2 0 0 0（高分子分散剤、日本ルーブリゾール（株）製）

30

## 【0143】

（実施例 1 ~ 2 9）

- インク組成物の調製 -

下記表 8 に示す成分に、下記組成中の成分（合計：13部）をさらに加えて混合し、ミキサー（シルバーソン社製 L 4 R）を用いて 1,000 回転/分にて 5 分攪拌し、混合物を得た。その後、得られた混合物を、日本ボール（株）製のカートリッジフィルター（製品名：プロファイル I I A B 0 1 A 0 1 0 1 4 J）を用いてろ過することにより、インク組成物を調製した。

40

## 【0144】

<組成>

- ・重合禁止剤：Genorad 16（商品名；Rahn AG社製）・・・0.75部
- ・光重合開始剤：Lucirin（登録商標）TPO・・・2.0部  
（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シド、BASF社製、重合開始剤（B））
- ・光重合開始剤：Irgacure（登録商標）184・・・2.2部

50

( 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、BASF社製、重合開始剤 ( B ) )

・光重合開始剤：Irgacure (登録商標) 819 . . . 8.0部  
(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、BASF社製、重合開始剤 ( B ) )

・界面活性剤：Byk 307 (BYK Chemie社製) . . . 0.05部  
なお、上記成分と、下記表8に記載の成分と、の合計を100部とした。

【0145】

下記の表7～表8中に示す「-」は、その成分を含有しないことを表す。また、下記の表8中に示す「PEA(\*)」は、顔料分散物に由来するPEAの量も含む。

10

【0146】

- 粘度の測定 -

調製したインク組成物の粘度を、RE-85L (東機産業社製) を用いて25 の条件下で測定した。測定結果は、下記表9に併せて示す。

【0147】

(実施例30～31)

実施例1において、重合性化合物の種類を下記表8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

【0148】

(実施例32～34)

上記したポリマーP-15の合成において、2つのモノマー(モノマー1及びモノマー2)の比率を下記表8に示すように変更したこと以外は、ポリマーP-15の合成と同様にして、ポリマーP-15とモノマー比率の異なるポリマーP-15A、P-15B、及びP-15Cを合成した。

20

実施例1において、ポリマーP-15をポリマーP-15A、P-15B、又はP-15Cにそれぞれ代えたこと以外は、実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

【0149】

(実施例35～37)

上記したポリマーP-9の合成において、重量平均分子量(Mw)を下記表8に示すように変えたこと以外は、ポリマーP-9の合成と同様にして、ポリマーP-9と重量平均分子量の異なるポリマーP-9A、P-9B、及びP-9Cを合成した。

30

実施例1において、ポリマーP-9をポリマーP-9A、P-9B、又はP-9Cにそれぞれ代えたこと以外は、実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

【0150】

(実施例38～41)

実施例14において、ポリマーP-9の添加量を、下記表8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

【0151】

(実施例42)

実施例1において、重合性化合物である多官能アクリレート(DPHA)を使用せず、単官能の重合性化合物の添加量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

40

【0152】

(実施例43～46)

実施例1において、ポリマーP-15を、ポリマーP-24、P-25、P-26、P-27にそれぞれ変更したこと以外は、実施例1と同様にして、インク組成物を調製した。

【0153】

(比較例1～6)


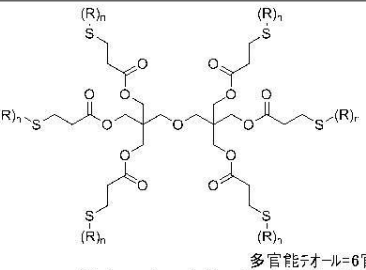

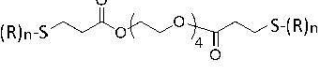

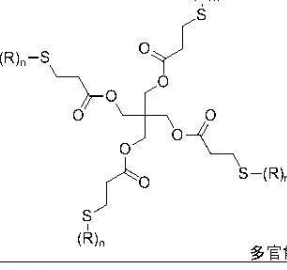
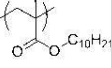
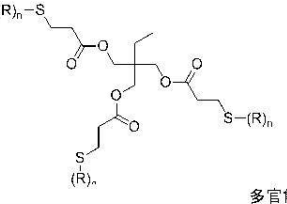


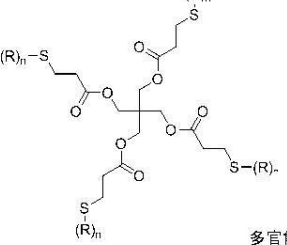

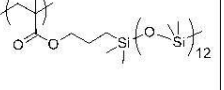
実施例1において、ポリマーP-15を、下記表8に示すように比較用のポリマーC-

50

1 ~ C - 6 のいずれかに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、インク組成物を調製した。

【 0 1 5 4 】

【 表 7 】

	(メタ)アクリル系環	ポリマー鎖[左記の(R)n]の繰り返し単位を形成するモノマー		
		炭素数1~8の直鎖状、分枝状、環状又は芳香族の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート、又は(メタ)アクリル酸	炭素数9~10の脂環族炭化水素基を有する(メタ)アクリレート	
C-1	-	モノマー1 	-	-
C-2	 多官能チオール=6官能 ジペンタエリトールヘキサス(3-メルカプトプロピオネート)	モノマー1 	-	-
C-3		モノマー1 	-	-
C-4	 多官能チオール=4官能	モノマー1 	-	-
C-5	 多官能チオール=3官能	モノマー1 	モノマー2 	-
C-6	 多官能チオール=4官能	モノマー1 	モノマー2 	-

10

20

30

40

【 0 1 5 5 】

- 評価 -

実施例及び比較例で調製した各インク組成物について、記録媒体への画像の密着性(以下、基材密着性)、鉛筆硬度試験による膜硬度、及び吐出安定性を評価した。結果を表9に示す。

50

## 【 0 1 5 6 】

## ( i ) 基材密着性

記録媒体（基材）として、ポリカーボネートシート（帝人化成（株）製；表中では「P C」と略記する）及びアクリルシート（日本アクリエース（株）製；表中では「A c r y l」と略記する）を用い、以下の方法で記録媒体に対するインク（画像）の密着性を評価した。

まず、各基材の表面に、実施例及び比較例で得られたインク組成物を、Kハンドコーター（バーNo. 2）を用いて、ウェット膜厚12 μmとなる量にて塗布した。

次いで、オゾンレスメタルハイドランプMAN250Lを搭載した実験用UVミニコンペア装置CSOT（（株）ジーエス・ユアサパワーサプライ製；コンペアスピード：9.0 m / 分、露光強度：2.0 W / c m<sup>2</sup>）により、塗布形成された塗膜にエネルギー線を照射し、硬化塗膜とした。

記録媒体への密着性は、硬化塗膜を用いてISO2409（クロスカット法）に準じて下記の評価基準にしたがって評価した。評価基準のうち、0～1が実用上許容される範囲である。

なお、下記の評価基準0～5における格子の剥がれを示す「%」は、1mm間隔で直角に切り込まれて形成された25の格子数に対し、剥がれが観察された格子数の割合を百分率で示したものである。

$$\text{格子の剥がれた割合（％）} = (\text{剥がれの生じた格子数} / \text{全格子数}) \times 100$$

<評価基準>

0：カット縁が滑らかであり、全ての格子に剥がれがない。

1：カットの交点において塗膜に小さな剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5%以下である。

2：塗膜のカット部の縁に沿った部分、及びカット交点の少なくともいずれかにおいて剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の5%を超え、15%以下である。

3：塗膜のカット部の縁に沿って、部分的又は全面的に剥がれが観察されるか、或いは、格子の種々の部分で部分的又は全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の15%を超え、35%以下である。

4：塗膜のカット部の縁に沿って、部分的又は全面的な剥がれが観察されるか、或いは、格子の種々の部分で部分的又は全面的な剥がれが観察される。剥がれが観察された箇所は、全格子数の35%を超え、65%以下である。

5：剥がれが観察された箇所が、全格子数の65%を超える。

## 【 0 1 5 7 】

## ( ii ) 鉛筆硬度

基材密着性の評価において用いたものと同様に作製したインク硬化膜について、JISK5600-5-4に基づいて、鉛筆硬度試験を行った。

インク組成物において、硬度の許容範囲はHB以上であり、H以上であることが好ましい。評価結果がB以下である記録物は、記録物を取り扱う際、傷が生じる可能性があるため好ましいものでない。なお、鉛筆には、三菱鉛筆（株）製のUNI（登録商標）を使用した。

## 【 0 1 5 8 】

## ( iii ) 吐出安定性

インクジェット記録する際の、インクのヘッドノズルでの吐出性を評価するため、ピエゾ型インク吐出ヘッドを有する市販のインクジェット記録装置（富士フイルム社製、Luxel Jet（登録商標）UV3600GT/XT：商品名）を用い、以下の方法で評価した。

記録媒体（基材）としてPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム（東レ社製）を用意し、このPETフィルム上に、実施例及び比較例で得られたインク組成物を、インクジェット記録装置により下記の吐出条件で60分間連続吐出し、着滴したインクに紫外

10

20

30

40

50

(UV)光を照射(照射量:  $1000 \text{ mW/cm}^2$ )した。60分間連続吐出している間にインク詰まりを生じたノズル(ノズルロス)の個数を求め、下記の評価基準にしたがって評価した。吐出安定性は、A又はBが実用上許容される範囲である。

<吐出条件>

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

<評価基準>

- A: ノズルロスが0個以上5個未満である。
- B: ノズルロスが5個以上10個未満である。
- C: ノズルロスが10個以上である。

【0159】

【表 8】

	(メタ)アクリル系樹脂 (A)					重合性化合物 (C) (質量部)							顔料分散物	
	ホリマー種	ホリマー組成比 (mol%)		Mw	添加量 (質量部)	単官能						多官能		
		モ/マー-1	モ/マー-2			IBOA	NVC	PEA (*)	CTFA	THFA	EOEOEA	DPHA	種類	添加量 (質量部)
実施例1	P-15	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	Y	7
実施例2	P-15	70	30	3000	3	15	15	16	20	-	-	5	M	13
実施例3	P-15	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	C	7
実施例4	P-15	70	30	3000	3	15	15	16	20	-	-	5	W	13
実施例5	P-15	70	30	3000	3	15	15	29	20	-	-	5	-	-
実施例6	P-1	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例7	P-2	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例8	P-3	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例9	P-4	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例10	P-5	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例11	P-6	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例12	P-7	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例13	P-8	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例14	P-9	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例15	P-10	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例16	P-11	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例17	P-12	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例18	P-13	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例19	P-14	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例20	P-15	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例21	P-16	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例22	P-17	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例23	P-18	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例24	P-19	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例25	P-20	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例26	P-21	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例28	P-22	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例29	P-23	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例30	P-15	70	30	3000	3	15	15	22	-	20	-	5	K	7
実施例31	P-15	70	30	3000	3	15	15	22	-	-	20	5	K	7
実施例32	P-15A	80	20	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例33	P-15B	60	40	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例34	P-15C	50	50	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例35	P-9A	70	30	2000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例36	P-9B	70	30	10000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例37	P-9C	70	30	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例38	P-9	70	30	3000	1	15	15	24	20	-	-	5	K	7
実施例39	P-9	70	30	3000	5	15	15	20	20	-	-	5	K	7
実施例40	P-9	70	30	3000	8	15	15	17	20	-	-	5	K	7
実施例41	P-9	70	30	3000	10	15	15	15	20	-	-	5	K	7
実施例42	P-9	70	30	3000	3	15	15	27	20	-	-	0	K	7
実施例43	P-24	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例44	P-25	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例45	P-26	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
実施例46	P-27	70	30	3000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
比較例1	C-1	100	0	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
比較例2	C-2	100	0	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
比較例3	C-3	100	0	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
比較例4	C-4	100	0	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
比較例5	C-5	60	40	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7
比較例6	C-6	90	10	20000	3	15	15	22	20	-	-	5	K	7

10

20

30

40

## 【0160】

表中の重合性化合物の詳細は、以下の通りである。

- ・ I B O A : イソボルニルアクリレート (単官能のラジカル重合性化合物 ; アロニックス (登録商標) M - 156、東亜合成 (株) 製)
- ・ N V C : N - ビニルカプロラクタム (単官能の重合性化合物 ; V - C A P、B A S F 社

50

製)

・ P E A : 2 - フェノキシエチルアクリレート (単官能のラジカル重合性化合物 ; ビスコート # 1 9 2、大阪有機化学工業 (株) 製)

・ C T F A : 環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート (単官能の重合性化合物 ; S R - 5 3 1、サートマー社製)

・ T H F A : テトラヒドロフルフリルアクリレート (単官能重合性化合物 ; S R - 2 8 5、サートマー社製)

・ E O E O E A : 2 - ( 2 - エトキシエトキシ ) エチルアクリレート (単官能重合性化合物 ; S R 2 5 6、サートマー社製)

・ D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (多官能アクリレート ( 6 官能のラジカル重合性化合物 )、A - D P H、新中村化学社製)

【 0 1 6 1 】

【表 9】

	インク の粘度 [Pa·s]	評価			
		吐出 安定性	基材密着性		鉛筆 硬度
			PC	Acryl	
実施例1	16	A	0	0	H
実施例2	16	A	0	0	H
実施例3	16	A	0	0	H
実施例4	16	A	0	0	H
実施例5	16	A	0	0	H
実施例6	26	B	0	0	H
実施例7	26	B	0	0	H
実施例8	26	B	1	0	H
実施例9	26	B	1	0	H
実施例10	16	A	0	0	H
実施例11	16	A	0	0	H
実施例12	16	A	0	0	H
実施例13	16	A	0	0	H
実施例14	16	A	0	0	H
実施例15	26	B	1	0	H
実施例16	20	A	1	0	H
実施例17	20	A	1	0	H
実施例18	20	A	1	0	H
実施例19	20	A	1	0	H
実施例20	16	A	0	0	H
実施例21	16	A	0	0	H
実施例22	16	A	0	0	H
実施例23	16	A	0	0	H
実施例24	16	A	0	0	H
実施例25	16	A	0	0	H
実施例26	16	A	0	0	H
実施例28	16	A	0	0	H
実施例29	16	A	0	0	H
実施例30	16	A	1	0	HB
実施例31	16	A	1	0	HB
実施例32	16	A	0	0	H
実施例33	18	A	0	0	H
実施例34	20	A	0	0	H
実施例35	16	A	0	0	H
実施例36	20	B	0	0	H
実施例37	30	B	0	0	H
実施例38	14	A	1	1	HB
実施例39	17	A	0	0	H
実施例40	22	B	0	0	H
実施例41	26	B	0	0	H
実施例42	16	A	1	0	HB
実施例43	16	A	0	0	H
実施例44	16	A	0	0	H
実施例45	16	A	0	0	H
実施例46	16	A	0	0	H
比較例1	60	C	2	2	C
比較例2	30	B	2	2	HB
比較例3	60	C	2	2	C
比較例4	30	B	4	4	B
比較例5	60	C	2	2	B
比較例6	30	B	4	4	B

【 0 1 6 2 】

表 9 に示されるように、実施例では、インク組成物の増粘が抑えられており、インク組成物の吐出安定性に優れていた。また、記録画像は、良好な膜強度を有しており、記録媒

10

20

30

40

50



体に対する密着性（基材密着性）にも優れていた。

これに対して、本発明における特定樹脂（（メタ）アクリル系樹脂）を選択しない比較例 1～4 では、特に記録画像の基材密着性に劣る結果であった。さらに、ポリマーが多官能チオール由来の骨格構造を有しない比較例 1 では、比較例 2 との対比により、吐出安定性及び膜強度が低下していることが分かる。また、多官能チオールが 2 官能である比較例 3 でも、比較例 2 との対比により、吐出安定性及び膜強度が低下していることが分かる。ポリマー鎖が炭素数 8 を超えている比較例 4 では、基材密着性の点で特に劣っていた。

また、（メタ）アクリル系樹脂のポリマー鎖に、アミドとして窒素原子（N）を有するポリマー C - 5 を用いた比較例 5 では、インク組成物の増粘が大きく、吐出安定性に劣るほか、画像の基材密着性及び膜強度も不十分であった。（メタ）アクリル系樹脂のポリマー鎖に、 $-SiO-$  単位を複数有するポリマー C - 6 を用いた比較例 6 では、比較例 4 と同様に、基材密着性が大きく劣っており、吐出安定性及び膜強度にも改善の余地がみられた。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2009-067955(JP,A)  
特開2007-249036(JP,A)  
特開2009-249562(JP,A)  
特開2013-082916(JP,A)  
特開2016-069416(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 ~ 11/54  
B41J 2/01 ~ 2/21  
B41M 5/00