

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-24941
(P2014-24941A)

(43) 公開日 平成26年2月6日(2014. 2. 6)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09D 11/00	(2014.01)	C09D 11/00		2C056
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E	2H186
B41J 2/01	(2006.01)	B41M 5/00	A	4J039
		B41J 3/04	1O1Y	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2012-165713 (P2012-165713)
(22) 出願日 平成24年7月26日 (2012. 7. 26)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 100105050
 弁理士 鷺田 公一
 (74) 代理人 100155620
 弁理士 木曾 孝
 (72) 発明者 小俣 猛憲
 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノ
 ルタ1J株式会社内
 (72) 発明者 川嶋 宏毅
 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノ
 ルタ1J株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインクおよび印画物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アクセプターモノマーとドナーモノマーとを含む重合型のインクジェットインクにおいて、析出物の発生を抑制し、粘度を適正に調整する。また、インク硬化物（画像）の記録媒体への密着性を高める。

【解決手段】 マレイミドと、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの一方または両方とを含む電子受容性モノマー（A）と、ビニルエーテルを含む電子供与性モノマー（D）とを含有するインクジェットインクを提供する。電子受容性モノマー（A）の官能基数に対する電子供与性モノマー（D）の官能基数の割合が40/60～60/40であり；マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの官能基数の合計に対するマレイミドの官能基数の割合が65/35～90/10であり；電子受容性モノマー（A）および電子供与性モノマー（D）の官能基数の合計に対する単官能モノマーの官能基数の割合が10%～45%である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マレイミドと、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステル的一方または両方を含む電子受容性モノマー（A）と、ビニルエーテルを含む電子供与性モノマー（D）とを含む重合性モノマーを含有し、

前記電子供与性モノマー（D）の官能基数に対する前記電子受容性モノマー（A）の官能基数の割合が、40/60～60/40であり、

前記マレイン酸エステルおよび前記フマル酸エステルの官能基数の合計に対する、前記マレイミドの官能基数の割合が、65/35～90/10であり、

前記重合性モノマーの官能基数の合計に対する、単官能モノマーの官能基数の割合が、10%～45%である、インクジェットインク。 10

【請求項 2】

前記ビニルエーテルの官能基数に対する前記マレイミドの官能基数の割合が、35/65～55/45である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

前記ビニルエーテルが、塩化ビニルを膨潤させる性質を有するビニルエーテルを含む、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 4】

前記ビニルエーテルが、ジ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モノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテルおよびオキセタンビニルエーテルから選ばれる一以上を含む、請求項 1 に記載のインクジェットインク。 20

【請求項 5】

前記マレイン酸エステルが、マレイン酸アルキルエステルまたはマレイン酸ジアルキルエステルを含み、前記アルキル基の少なくとも一つの炭素数が 3～8 であり、

前記フマル酸エステルが、フマル酸アルキルエステルまたはフマル酸ジアルキルエステルを含み、前記アルキル基の少なくとも一つの炭素数が 3～8 である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 6】

前記マレイン酸ジアルキルエステルが、マレイン酸ジブチルエステル、マレイン酸ジオクチルエステルであり、 30

前記フマル酸ジアルキルエステルが、フマル酸ジイソプロピルエステル、フマル酸ジブチルエステル、フマル酸ジオクチルエステルである、請求項 5 に記載のインクジェットインク。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のインクジェットインクを、インクジェットヘッドから記録媒体に吐出して着弾させる工程と、

前記記録媒体に着弾した前記インクジェットインクに光を照射して硬化させる工程と、を含む、画像を形成する印画物の製造方法。

【請求項 8】

前記記録媒体は加熱される、請求項 7 に記載の印画物の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びそれを用いた印画物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方式は、簡便でかつ安価に画像を作成できる観点から、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に利用さ 50

れてきている。

【0003】

インクジェット記録方式で用いられるインクジェットインク（以下インクともいう）は、水を主溶媒とする水性インクジェットインク、室温では揮発しない不揮発性溶媒を主とし、実質的に水を含まない油性インクジェットインク、室温で揮発する溶媒を主とし、実質的に水を含まない非水系インクジェットインク、室温では固体のインクを加熱溶融して印字するホットメルトインク、印字後、紫外線等の活性光線により硬化する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクなど、各種のインクジェットインクがあり、用途に応じて使い分けられている。

【0004】

活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、ラジカル重合型とカチオン重合型のインクジェットインクに分類される。また、新たな重合型のインクジェットインクには、ビニルエーテルなどの電子過剰なモノマー（ドナーモノマー）とマレイミドなどの電子不足なモノマー（アクセプターモノマー）との電荷移動錯体重合（CT重合）を利用して、紫外線などの活性エネルギー線で硬化させるインクがある（非特許文献1を参照）。電荷移動錯体重合を利用したインクジェットインクは硬化感度が高く、しかもラジカル重合型と比べて、酸素による重合阻害を受けにくいという利点を有する。

【0005】

電荷移動錯体重合を利用するインクジェットインクに含まれるアクセプターモノマーとして、マレイミドや、マレイン酸またはフマル酸エステルなどが知られている（特許文献1～4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平6-40154号公報

【特許文献2】特開2010-280751号公報

【特許文献3】特開平11-124403号公報

【特許文献4】国際公開第2011/158601号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Sonny Jonsson, et. al, Polymer Materials Sci. & Engineer. 1995, 72, 470-472

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

アクセプターモノマーとドナーモノマーとを含む重合型のインクジェットインクにおいて、アクセプターモノマーをマレイミドだけで構成すると、インク中でマレイミドが析出してしまったり、粘度が過剰に高まったりする。さらには、アクセプターモノマーをマレイミドだけで構成すると重合反応の速度が過剰に速まり、記録媒体に着弾したインクが記録媒体に十分になじむ前に重合反応が進行して硬化してしまい、インク硬化物（画像）が記録媒体に十分に密着しないことがあった。

【0009】

そこで本発明は、重合型のインクジェットインクにおけるアクセプターモノマーの組成を調整することで、これらの課題を解決する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち本発明は、以下に示すインクジェットインクに関する。

[1] マレイミドと、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステル的一方または両方とを含む電子受容性モノマー（A）と、ビニルエーテルを含む電子供与性モノマー（D）とを含む重合性モノマーを含有し、

10

20

30

40

50

前記電子供与性モノマー（D）の官能基数に対する前記電子受容性モノマー（A）の官能基数の割合が、40/60～60/40であり、

前記マレイン酸エステルおよび前記フマル酸エステルの官能基数の合計に対する、前記マレイミドの官能基数の割合が、65/35～90/10であり、

前記重合性モノマーの官能基数の合計に対する、単官能モノマーの官能基数の割合が、10%～45%である、インクジェットインク。

[2] 前記ビニルエーテルの官能基数に対する前記マレイミドの官能基数の割合が、35/65～55/45である、[1]に記載のインクジェットインク。

[3] 前記ビニルエーテルが、塩化ビニルを膨潤させる性質を有するビニルエーテルを含む、[1]に記載のインクジェットインク。

[4] 前記ビニルエーテルが、ジ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モノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテルおよびオキセタンビニルエーテルから選ばれる一以上を含む、[1]に記載のインクジェットインク。

[5] 前記マレイン酸エステルが、マレイン酸アルキルエステルまたはマレイン酸ジアルキルエステルを含み、前記アルキル基の少なくとも一つの炭素数が3～8であり、

前記フマル酸エステルが、フマル酸アルキルエステルまたはフマル酸ジアルキルエステルを含み、前記アルキル基の少なくとも一つの炭素数が3～8である、[1]に記載のインクジェットインク。

[6] 前記マレイン酸ジアルキルエステルが、ジブチルマレート、ジオクチルマレートであり、前記フマル酸ジアルキルエステルが、ジイソプロピルマレート、ジブチルマレート、ジオクチルマレートである、[5]に記載のインクジェットインク。

【0011】

また本発明は、以下に示す印画物の製造方法に関する。

[7] 前記[1]に記載のインクジェットインクを、インクジェットヘッドから記録媒体に吐出して着弾させる工程と、前記記録媒体に着弾したインクジェットインクに光を照射して硬化させる工程とを含む、画像を形成する印画物の製造方法。

[8] 前記記録媒体は加熱される、[7]に記載の印画物の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明のインクジェットインクは、硬化感度が高く、酸素による重合阻害を受けにくいという電荷移動錯体重合を利用する重合型のインクジェットインクの特性を活かしつつ、インク成分の析出を抑制し、インク粘度を低下させることができる。さらには、本発明のインクジェットインクで記録媒体に形成した画像の、記録媒体への密着性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】シリアルヘッド方式のインクジェット記録装置の正面図であり、装置の要部構成を示す。

【図2】ラインヘッド方式のインクジェット記録装置の上面図であり、装置の要部構成を示す。

【図3】インクジェットインクに含まれるビニルエーテルの官能基数に対する、マレイミドの官能基数の割合を横軸に、インクジェットインクの硬化物の25における貯蔵弾性率 E' （25）を縦軸にして示すグラフである。

【図4】インクジェットインクに含まれる重合性モノマーの全官能基数に対する、単官能モノマーの官能基数の割合を横軸に、インクジェットインクの硬化物の25における貯蔵弾性率 E' （25）を縦軸にして示すグラフである。

【図5】実施例1と実施例12のインクジェットインク硬化物の貯蔵弾性率を示すグラフ（図5A）と、実施例1と実施例12のインクジェットインク硬化物の損失正接を示すグラフ（図5B）である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0014】

1. インクジェットインク

本発明のインクジェットインクは、電子受容性モノマー(A)と、電子供与性モノマー(D)とを含む重合性モノマーを含有する。電子受容性モノマー(A)および電子供与性モノマー(D)は、いずれも不飽和結合、典型的には炭素原子と炭素原子との二重結合からなる官能基を有する。

【0015】

電子受容性モノマー(A)は、それに含まれる不飽和結合の電子密度が低いモノマーを意味し；電子供与性モノマー(D)は、それに含まれる不飽和結合の電子密度が高いモノマーを意味する。すなわち、電子受容性モノマー(A)は、電子吸引性基が結合した不飽和結合を有し；電子供与性モノマー(D)は、電子供与基が結合した不飽和結合を有する。

10

【0016】

各モノマーの不飽和結合の電子密度は、不飽和結合を構成する炭素原子の電荷を意味する。不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は、分子軌道法理論に基づいて計算によって求まる基底状態における原子上の電荷(atomic charge)をいう。重合性モノマーの基底状態における不飽和結合の炭素原子上の電荷は、コンピュータを用いた計算によって求めることができる。本発明では、分子軌道計算ソフトであるSPARTAN'08 for Windows(登録商標)を使用し、計算手法をEquilibrium Geometry at Ground state with Hartree-Fock 3-21G in Vacuumとすることができる。電荷の値はNatural atomic chargeとする。

20

【0017】

電子受容性モノマー(A)における「不飽和結合を構成する炭素」とは、電子吸引性基が結合した不飽和結合上の二つの炭素のうち電荷の値の大きい方の炭素を意味する。電子供与性モノマー(D)における「不飽和結合を構成する炭素」とは、電子供与性基が結合した不飽和結合上の二つの炭素のうち電荷の値の小さい方の炭素を意味する。一分子の重合性モノマー中に不飽和結合が複数存在する場合には、「不飽和結合を構成する炭素」とは、各不飽和結合を構成する炭素の電荷の平均値をいう。

【0018】

本発明のインクジェットインクに含まれる電子受容性モノマー(A)のモノマーのうち、不飽和結合を構成する炭素原子の電荷が最小であるモノマーの、不飽和結合を構成する炭素原子の電荷をXとし；電子供与性モノマー(D)のモノマーのうち、不飽和結合を構成する炭素原子の電荷が最大であるモノマーの、不飽和結合を構成する炭素原子の電荷をYとする。このとき、電荷Xと電荷Yとの差は、0.24以上、0.46以下であることが好ましい。電荷Xと電荷Yとの差が0.24以上であると、CT重合が起こりやすくなる。また、電荷Xと電荷Yとの差が0.46以下であると、電荷移動錯体が過度に安定化することなく、重合速度が十分に速くなる。

30

【0019】

電子受容性モノマー(A)について

電子受容性モノマー(A)とは、それに含まれる不飽和結合の電子密度が低いモノマーをいう。電子受容性モノマー(A)における不飽和結合を構成する炭素原子の電荷(atomic charge)の値は、-0.3以上であることが好ましく、より好ましくは-0.28以上である。

40

【0020】

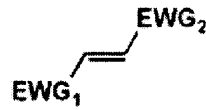
本発明のインクジェットインクに含まれる電子受容性モノマー(A)は、一般式(4)または一般式(5)で表される化合物であることが好ましい。

【化1】

一般式(4)



一般式(5)



【0021】

一般式(4)または一般式(5)において、EWG₁及びEWG₂は、各々電子吸引性基が不飽和結合に直結する部分構造を表す。EWG₁またはEWG₂の一部が結合して環状構造を有していてもよい。電子吸引性基は、シアノ基、ハロゲン基、ピリジル基、ピリミジル基、ニトロ基、下記一般式(a)で表される基、または下記一般式(b)で表される基を表す。

10

【0022】

また、EWG₁とEWG₂は互いに結合して以下に示す電子吸引性連結基を形成して環状構造を形成してもよい。該電子吸引性連結基の例には、-CO-O-CO-、-CO-N(R_x)-CO-、-S(O)_n-O-CO-、-S(O)_n-N(R)-CO-、-S(O)_n-O-S(O)_n-、または-S(O)_n-N(R_x)-S(O)_n-などが含まれる。

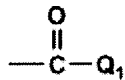
【0023】

EWG₁とEWG₂は直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、環状アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、アリーレン基またはアリールアルキレン基等の連結基を介して環状構造を形成しても良く、さらに置換基を有していても良い。また、EWG₁またはEWG₂の一部が連結基を介し、2つ以上の不飽和結合部分を有する多官能重合性化合物を形成してもよい。

20

【化2】

一般式(a)



一般式(b)



【0024】

一般式(a)および(b)において、Q₁はOH、OR'、NR'R''またはR'を表す。R'及びR''は、各々水素原子、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、環状アルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を表し、さらに置換基を有してもよい。

30

【0025】

一般式(4)または一般式(5)で表される化合物の具体例には、ビニレンイミド化合物、ビニレンジカルボン酸、ビニレンジカルボン酸エステル、ビニレンモノカルボン酸アミドモノカルボン酸、ビニレンモノカルボン酸アミドモノカルボン酸エステル、ビニレンジカルボン酸アミド、ビニレン骨格両端にニトリル基が置換したビニレンニトリル化合物、ビニレン骨格両端にハロゲン基が置換したハロゲン化ビニル化合物、ビニレン骨格両端にカルボニルが置換したビニレンジケトン化合物、ビニレンジチオカルボン酸無水物、ビニレンチオイミド化合物、ビニレンジチオカルボン酸、ビニレンジチオカルボン酸エステル、ビニレンモノチオカルボン酸アミドモノチオカルボン酸、ビニレンモノチオカルボン酸アミドモノチオカルボン酸エステル、ビニレンジチオカルボン酸アミド、ビニレン骨格両端にピリジル基が置換した化合物、ビニレン骨格両端にピリミジル基が置換した化合物構造などが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0026】

電子受容性モノマー(A)の例には、無水マレイン酸、マレイミドなどのビニレンイミド、マレイン酸、フマル酸などのビニレンジカルボン酸、マレイン酸エステル、フマル酸エステルなどのビニレンジカルボン酸エステルなどが含まれる。

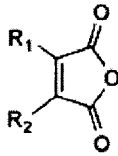
50

【 0 0 2 7 】

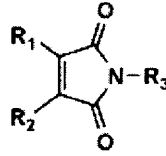
電子受容性モノマー（A）は、下記一般式（A-1）～一般式（A-13）でも表される。

【 化 3 】

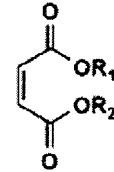
一般式(A-1)



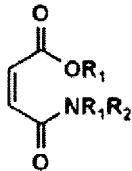
一般式(A-2)



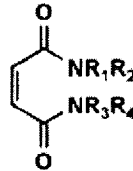
一般式(A-3)



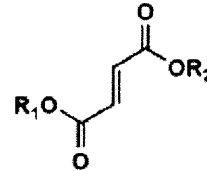
一般式(A-4)



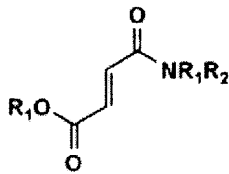
一般式(A-5)



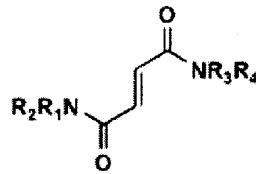
一般式(A-6)



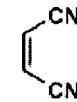
一般式(A-7)



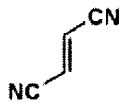
一般式(A-8)



一般式(A-9)



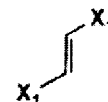
一般式(A-10)



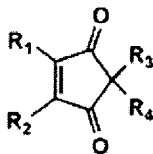
一般式(A-11)



一般式(A-12)



一般式(A-13)



10

20

30

【 0 0 2 8 】

一般式（A-1）～一般式（A-13）において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、各々独立に水素原子、直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基、環状アルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を表し、さらに置換基を有していてもよい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、2以上の不飽和結合を有する多官能重合性化合物を形成するための連結基ともなりうる。 X_1 はハロゲン原子を表す。

40

【 0 0 2 9 】

以下に、一般式（A-1）～一般式（A-13）で表される電子受容性モノマー（A）を説明するが、これらに限定されるものではない。以下に説明する電子受容性モノマー（A）が有する不飽和結合の炭素原子の電荷は、いずれも-0.3以上の値を示す。

【 0 0 3 0 】

一般式（A-1）～（A-13）で表される単官能の電子受容性モノマー（A）の例には、ピニレンジカルボン酸無水物を有する化合物の例として無水マレイン酸；ピニレンイミドを有する化合物の例としてマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-2-エチルヘキシルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、

50

N-オクタデシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-(p-カルボメトキシフェニル)マレイミド、4,4'-ジマレイミドビスフェノールF、N-ブチルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-(4-クロロフェニル)マレイミド、2,3-ジメチル-1-N-(2-メタクリルオキシエチルマレイミド；ピニレンジカルボン酸の例として、マレイン酸、フマル酸；ピニレンジカルボン酸エステルの例として、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン酸ジ-tert-ブチル、マレイン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジ-n-ブチル、フマル酸ジ-tert-ブチル、フマル酸ジ(2-エチルヘキシル)などが含まれるが、いずれもこれら具体例には限定されない。

10

【0031】

多官能の電子受容性モノマー(A)は、従来公知の連結基骨格を有しうる。例えば、米国特許第6,034,150号明細書、特開平11-124403号公報などに記載されているような多官能マレイミドでありうる。

【0032】

本発明のインクジェットインクには、電子受容性モノマー(A)として少なくともマレイミドと、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの少なくとも一方と、を含む。

【0033】

マレイミドは、インクジェットインク中での溶解性、インクジェットインクに求められる低粘度、インクジェットインクに求められる吐出安定性の観点から、分子中にキラル構造を有するマレイミドであることが好ましい。

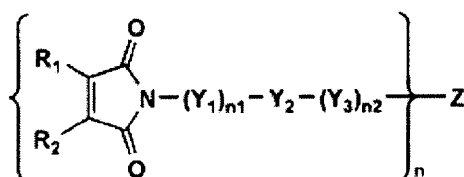
20

【0034】

キラル基を有するマレイミドは、分子中にキラル炭素原子を最低一つ以上有していれば特に限定されないが、この好ましいマレイミドとしては、下記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【化4】

一般式(1)



30

【0035】

一般式(1)において、R₁、R₂は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表し、R₁、R₂は連結して環を形成してもよい。Y₁、Y₃、Zは、アルキレン基、アルキレンオキシ基、フェニレン基、エステル基、エーテル基、チオエーテル基から選ばれる基が組み合わされた2価の有機連結基を表す。Y₂は不斉炭素を有する2価の基を表す。nは1~6の整数、n₁は0または1、n₂は0または1を表す。

40

【0036】

R₁、R₂で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。またR₁及びR₂が結合して、シクロプロピレン環、シクロブチレン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環等を形成してもよい。

【0037】

Y₁、Y₃で表される2価の有機連結基は、アルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等)、アルキレンオキシ基(例えば、エチレンオキシ基、ポリエチレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ポリブチレンオキシ基)、アルキレンオキシカルボニル基(例えば、エチレンオキシカルボニル基、ヘキシレンオキシカルボニル

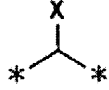
50

基等)、アルキレンエステル基(例えば、メチレンエステル基、ヘキシレンエステル基、フェニレン基)、フェニル基(例えば、メチルフェニレン基、オキシカルボニルフェニレンカルボニルオキシ基、カルボニルオキシフェニレンオキシカルボニル基などでありうる。

【0038】

Y_2 は不斉炭素(キラル炭素)を有する2価の基を表す。具体的には、下記式で表される。

【化5】



10

【0039】

上記式中、Xは炭素数1~18のアルキル基、炭素数1~18のアルケニル基、炭素数1~18のアルキルオキシ基、炭素数1~18のアルキルカルボニルオキシ基または水酸基を表す。好ましくは、炭素数1~4のメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基が挙げられる。

【0040】

上記一般式(1)においてZは、n価の連結基を表す。n=1の場合は、Zは水素原子、アルキル基(メチル基、エチル基、ヘキシル基)、水酸基、カルボキシル基、アルキルエステル基などである。n=2の場合は、Zは前記 Y_1 、 Y_3 で表される2価の有機連結基と同義である。n=3の場合は、Zはグリセリン基、トリメチロールアルキル基、トリアジン基などである。n=4の場合は、Zはペンタエリスリトール基などであり、n=6の場合は、Zはビストリメチロールアルキル基などである。

20

【0041】

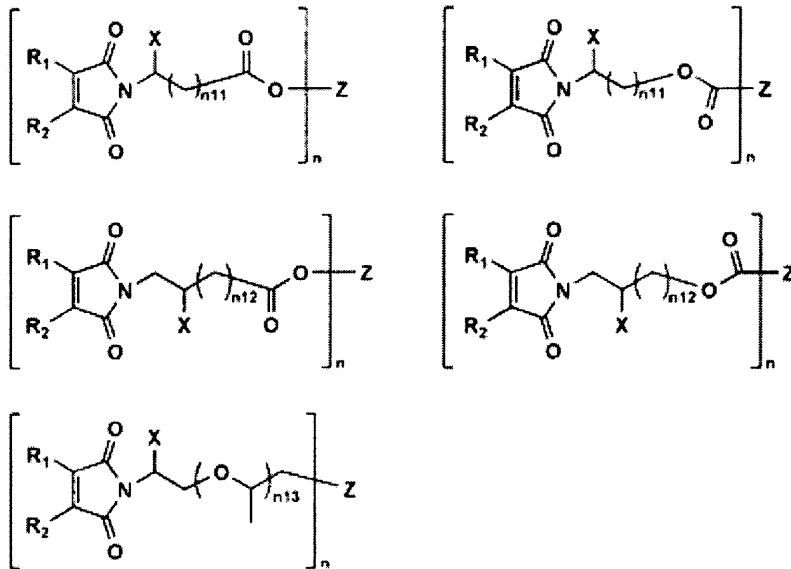
インクジェットインクをインクジェットヘッドから吐出するためには、キラル基を有するマレイミドの分子量は200~1000であることが好ましく、より好ましくは200~800である。200より小さいと結晶化しやすく、吐出時に目詰まりが起こりやすくなる。また、分子量は1000より大きいと、粘度が高くなり、吐出が難しくなる。

【0042】

キラル基を有するマレイミドのさらに好ましい例には、以下の構造式で表されるマレイミドがある。

30

【化6】



40

【0043】

n_{11} 、 n_{12} は0~6の整数であり、 n_{13} は1~30の整数が好ましい。 R_1 、 R

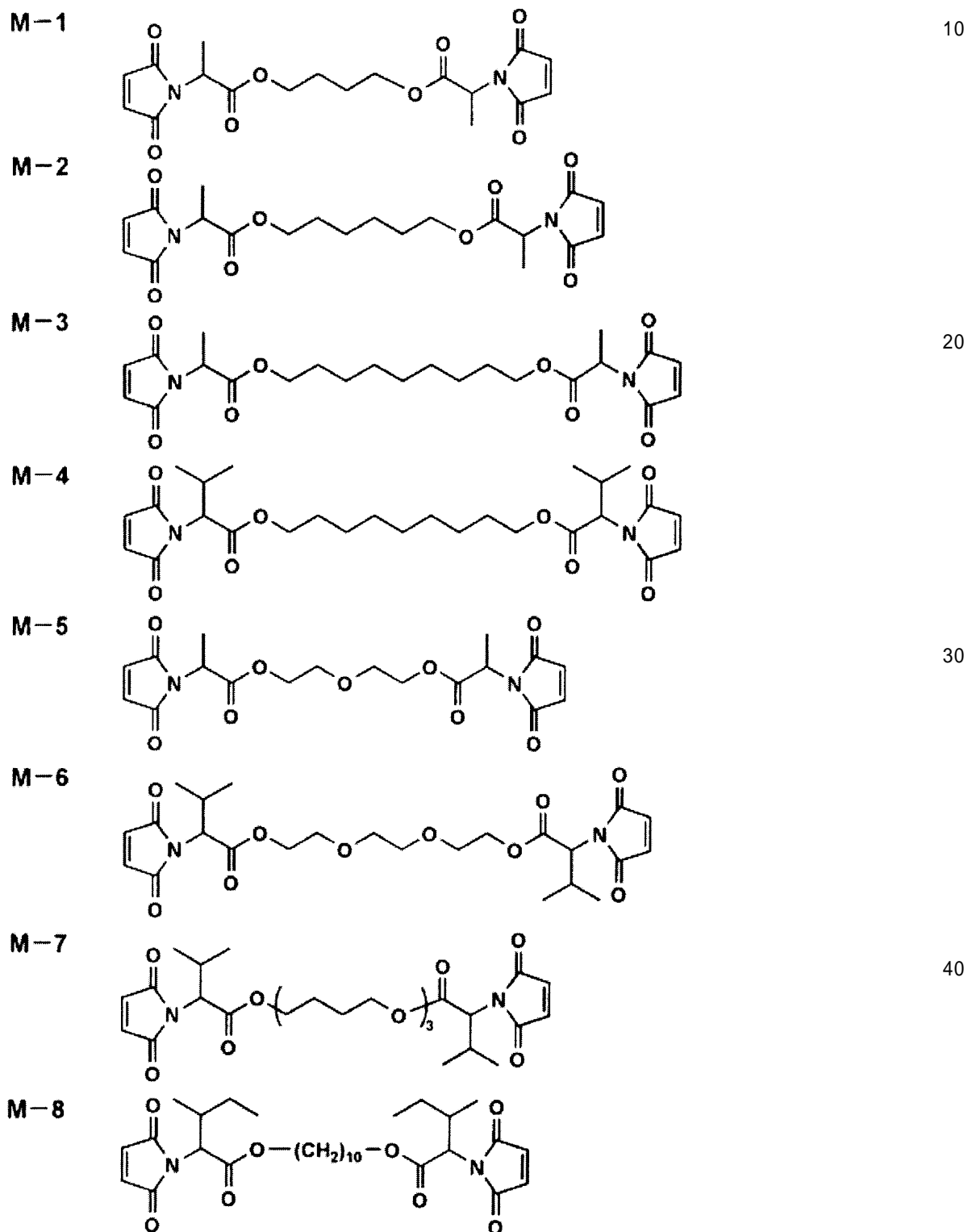
50

Y_2 は、Z は、一般式(1)における R_1 、 R_2 、Z と同義である。X は、上記 Y_2 で表される不斉炭素(キラル炭素)を有する2価の基の例として挙げた式のXと同義である。特に好ましくは、 R_1 、 R_2 は水素原子、X は炭素数1~4のアルキル基、 n は0、Z は炭素数1~18のアルキレン、ポリオキシアルキレンである。

【0044】

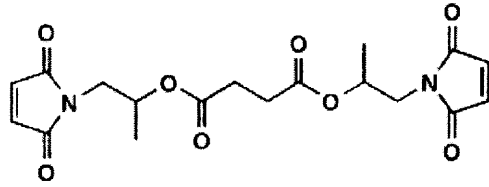
以下に、一般式(1)で表されるキラル基を有するマレイミドの具体例を示すが、これに限定されない。

【化7】

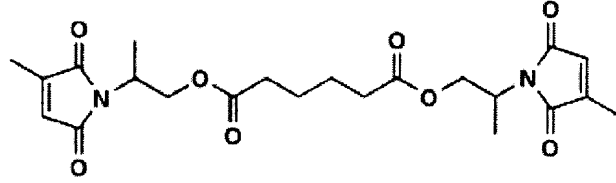


【化 9】

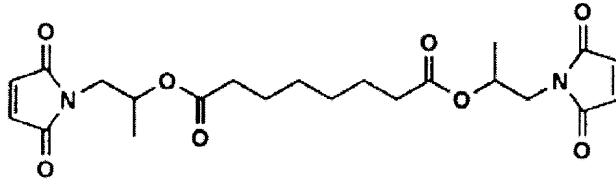
M-17



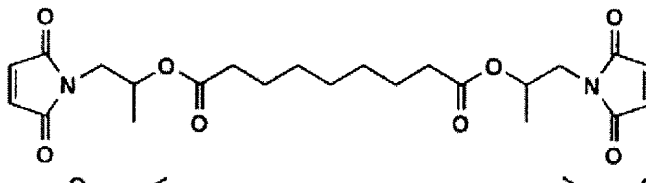
M-18



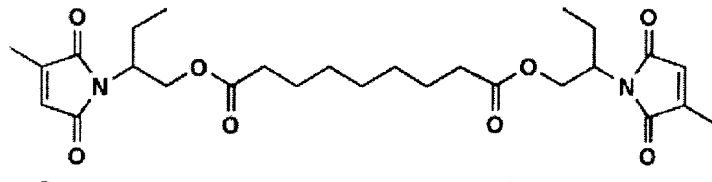
M-19



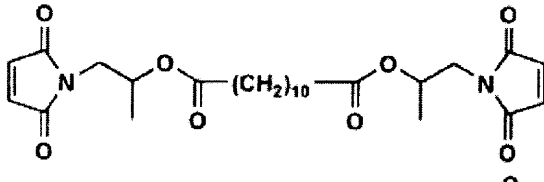
M-20



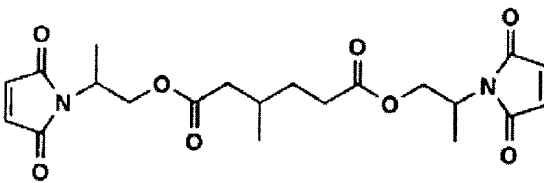
M-21



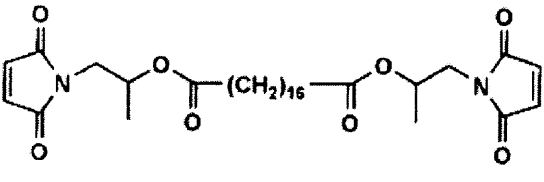
M-22



M-23



M-24



10

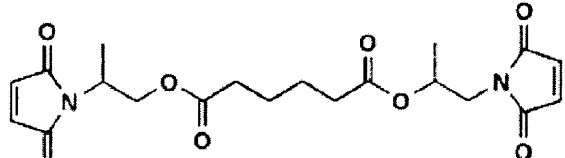
20

30

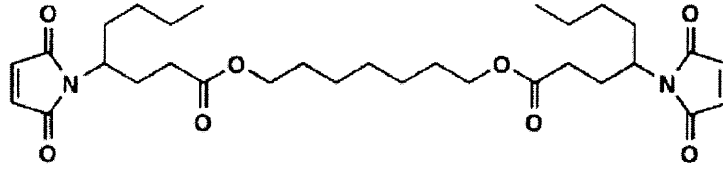
40

【化 10】

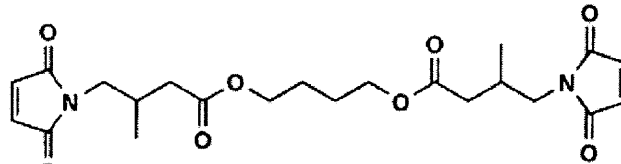
M-25



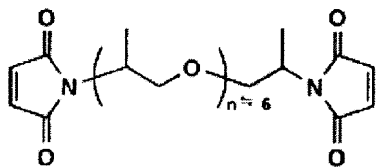
M-26



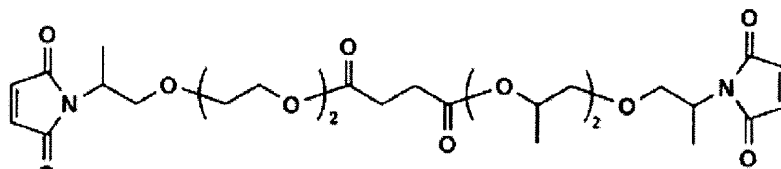
M-27



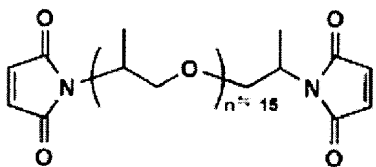
M-28



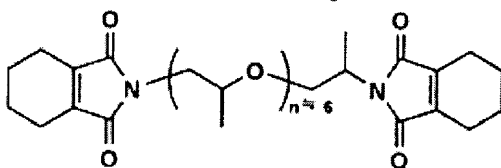
M-29



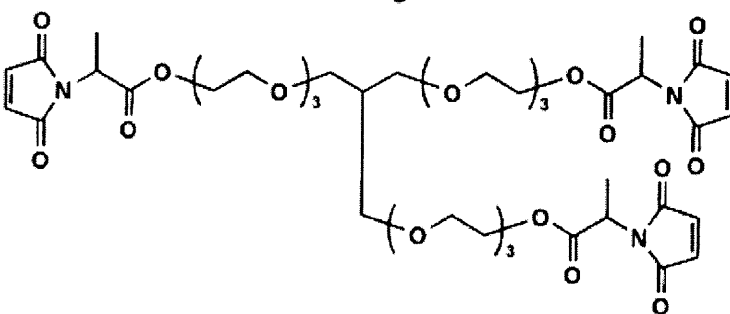
M-30



M-31



M-32



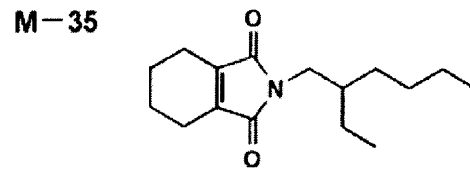
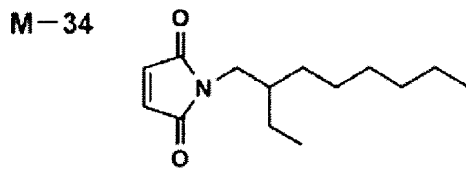
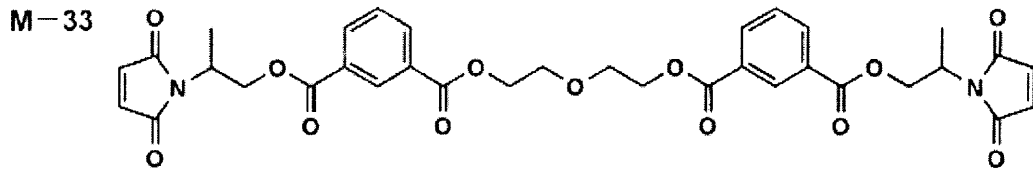
10

20

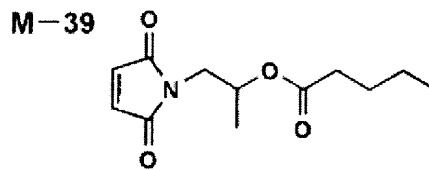
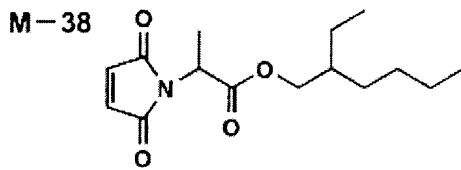
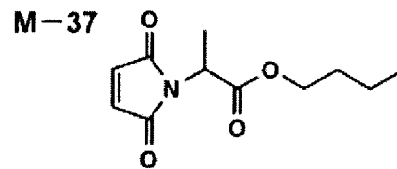
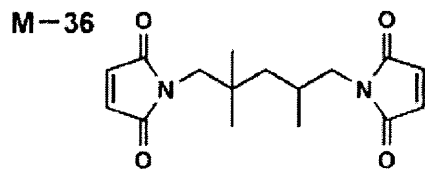
30

40

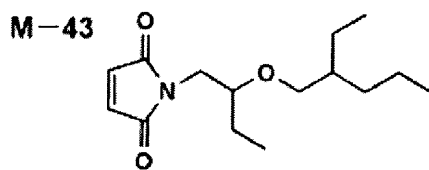
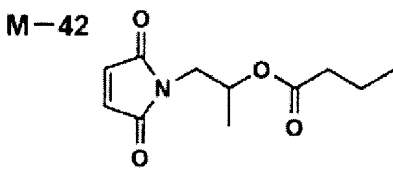
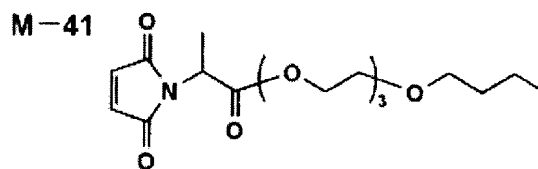
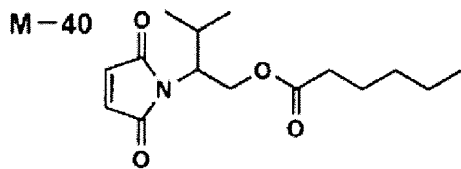
【化 1 1】



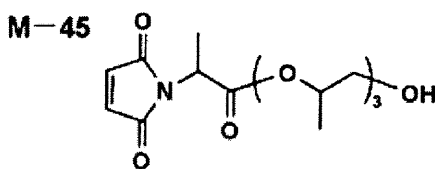
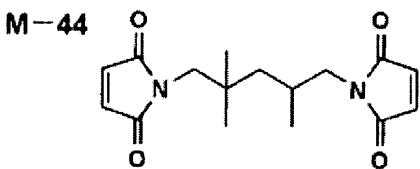
10



20



30



【 0 0 4 5 】

これらのマレイミドの合成法は公知であり、例えば特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 3 号公報、あるいはMacromolecular Chemical and physics, 2009,210,269-278に記載の方法を用いて合成することができる。

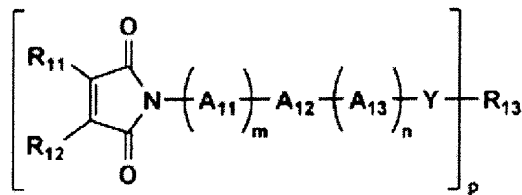
40

【 0 0 4 6 】

本発明のインクジェットインクにおいて、電子受容性モノマー（A）としてより好ましいマレイミドとして、低粘度、溶解性、吐出安定性の観点から、下記一般式（2）で表されるマレイミドが挙げられる。

【化 1 2】

一般式(2)



【 0 0 4 7】

10

上記一般式(2)において、 R_{11} 、 R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表し、 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 A_{11} 、 A_{13} は、それぞれ独立にアルキレン基を表し、 A_{12} は不斉中心を有する3価の炭化水素基を表す。Yは、カルボニルオキシ(-C(=O)-O-)またはオキシカルボニル(-O-C(=O)-)を表す。pは1または2を表す。 R_{13} はpが1の場合は分子量15~600のアルキル基、アルキレンオキシ基、pが2の場合は、分子量14~600のアルキレン基、アルキレンオキシ基を表す。mは0または1、nは0または1を表す。

【 0 0 4 8】

一般式(2)において、 R_{11} 及び R_{12} で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等を挙げることができる。また R_{11} 及び R_{12} が結合して、シクロプロペン環、シクロブチレン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環等を形成してもよい。

20

【 0 0 4 9】

A_{11} 、 A_{13} で表される2価の有機連結基としては、メチレン基、エチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基エチレンオキシ基、ポリエチレンオキシ基、ブチレンオキシ基、ポリブチレンオキシ基、エチレンオキシカルボニル基、ヘキシレンオキシカルボニル基、メチレンエステル基、ヘキシレンエステル基、フェニレン基、メチルフェニレン基、オキシカルボニルフェニレンカルボニルオキシ基、カルボニルオキシフェニレンオキシカルボニル基が挙げられる。

【 0 0 5 0】

30

A_{12} は不斉炭素(キラル炭素)を有する3価の基を表す。

【 0 0 5 1】

前記一般式(2)において、 A_{11} および A_{13} がメチレン基、 A_{12} が-CHR₁₄-、 R_{13} が炭素数2~12のアルキル基、又はアルキレン基であることが好ましい。このとき、 R_{14} は炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~18のアルケニル基、炭素数1~18のアルキルオキシ基、炭素数1~18のアルキルカルボニルオキシ基または水酸基を表す。好ましくは、 R_{14} は炭素数1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等)などである。

【 0 0 5 2】

40

pが1の場合の R_{13} で表される分子量15~600のアルキル基とは、炭素数1~18の直鎖あるいは分岐のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ネオペンチル基、ドデシル基、2,2,4-オクチル基などでありうる。

【 0 0 5 3】

pが2の場合の R_{13} で表される分子量14~600のアルキレン基とは、炭素数1~18の直鎖あるいは分岐のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、ネオペンチレン基、ドデシレン基、2,2,4-オクチレン基などでありうる。

【 0 0 5 4】

pが1の場合の R_{13} で表されるアルキレンオキシ基の例には、ヒドロキシまたはアル

50

コキシポリエチレンオキシ基、ヒドロキシまたはアルコキシポリプロレンオキシ基、ヒドロキシまたはアルコキシポリブチレンオキシ基などが含まれるが、これらに限定されない。

【0055】

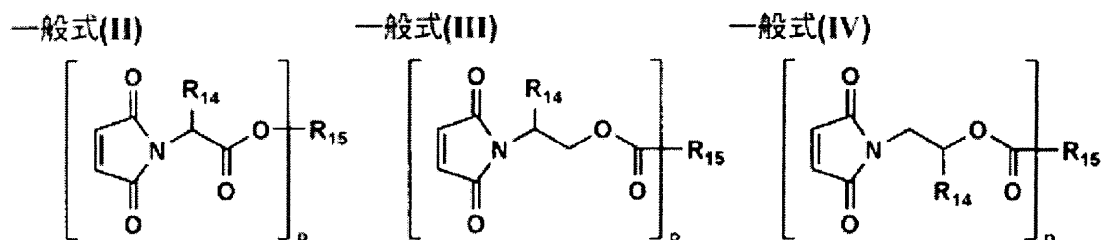
好ましい R_{13} は、炭素数1~18の直鎖あるいは分岐のアルキレン基、炭素数1~18の直鎖あるいは分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数4~12の直鎖あるいは分岐のアルキレン基、炭素数4~12の直鎖あるいは分岐のアルキル基である。

【0056】

さらに好ましいマレイミドとして、下記一般式(II)~(IV)で表されるマレイミドを挙げることができる。

10

【化13】



【0057】

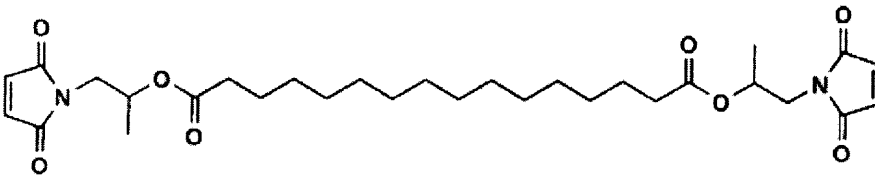
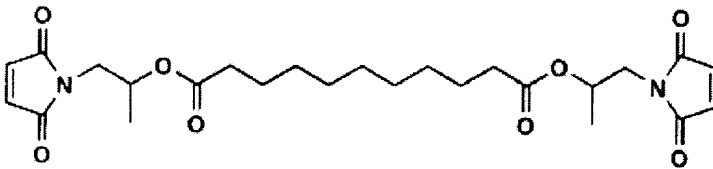
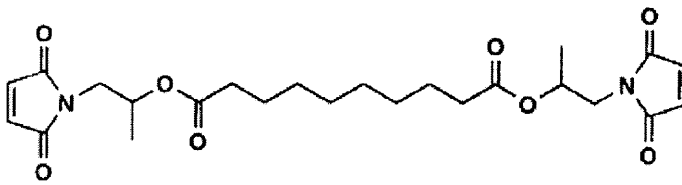
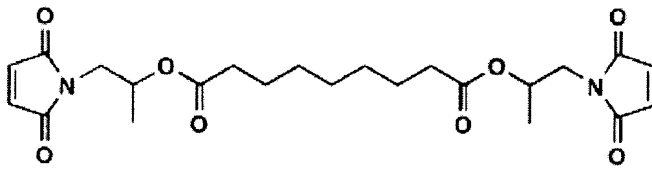
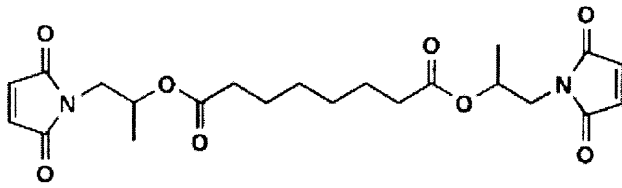
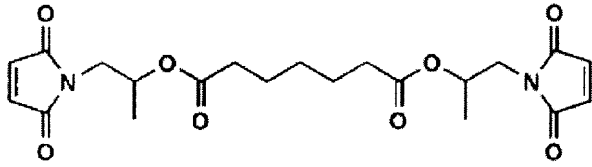
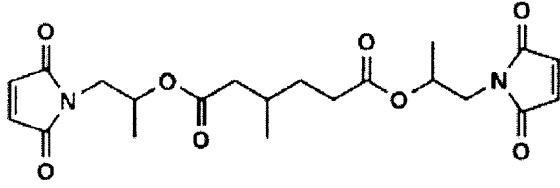
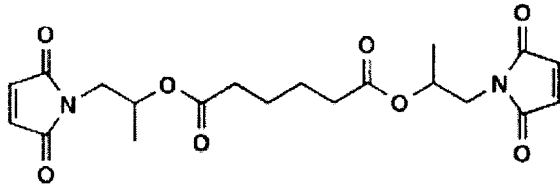
上記一般式(II)~(IV)において、 R_{14} は、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~18のアルケニル基、炭素数1~18のアルキルオキシ基、炭素数1~18のアルキルカルボニルオキシ基または水酸基を表す。好ましくは、炭素数1~4のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基等)が挙げられる。 p は、1または2を表す。 R_{15} は直鎖の炭素数4~12のアルキル基、又はアルキレン基を表す。

20

【0058】

以下に一般式(2)で表されるマレイミドの具体例を示す。

【化 1 4】



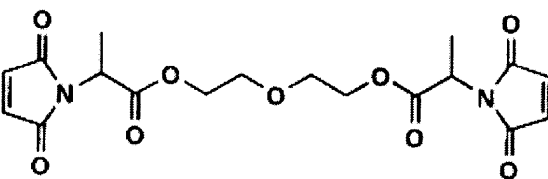
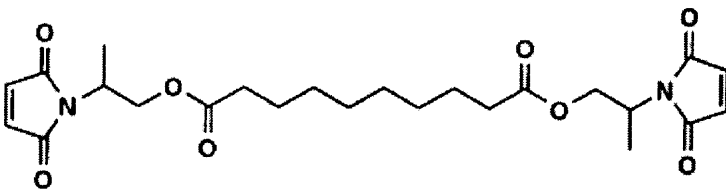
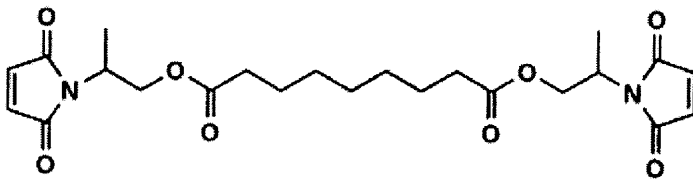
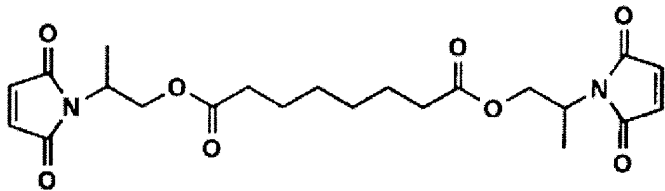
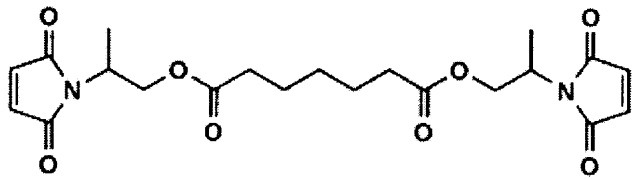
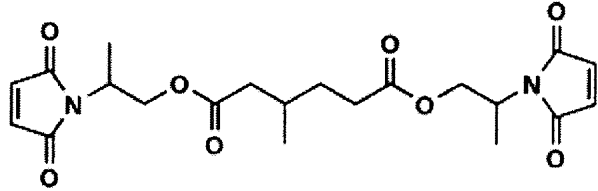
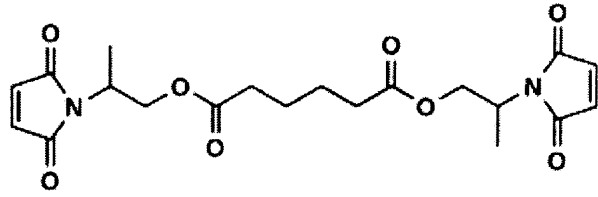
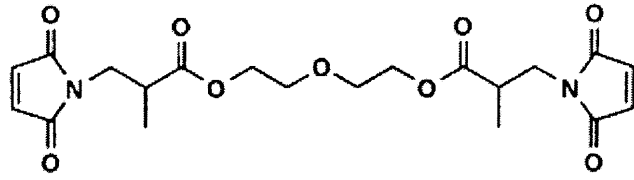
10

20

30

40

【化 1 5】



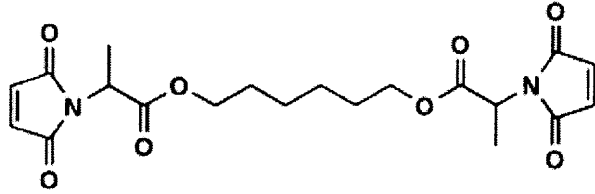
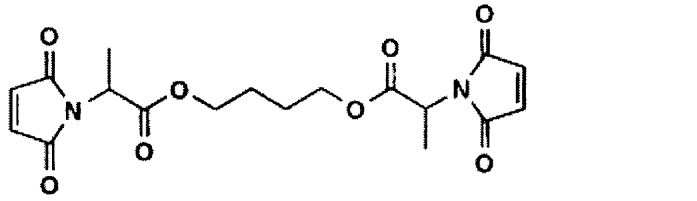
10

20

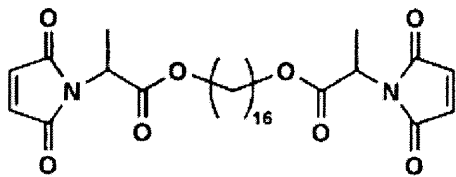
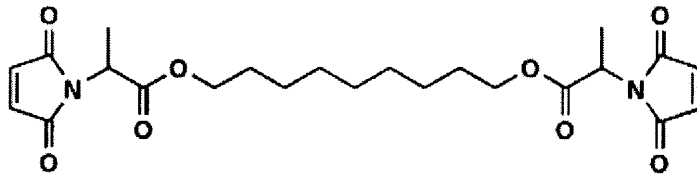
30

40

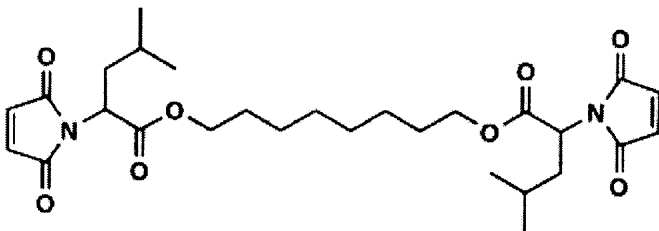
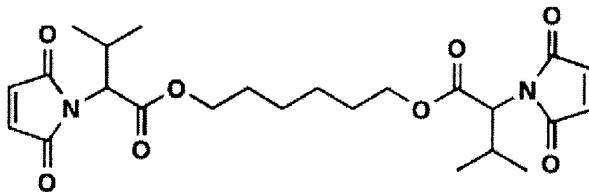
【化 1 6】



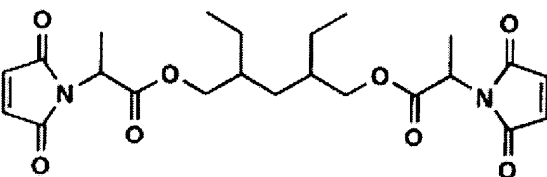
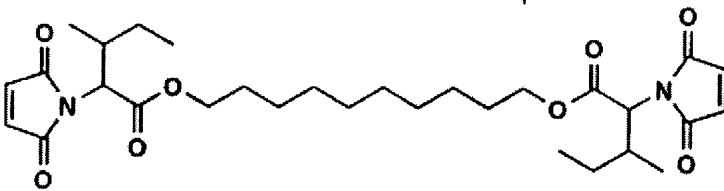
10



20

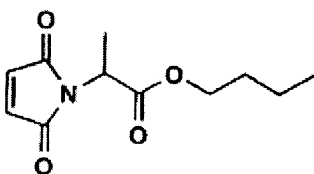
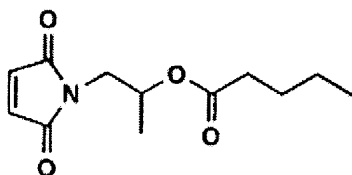
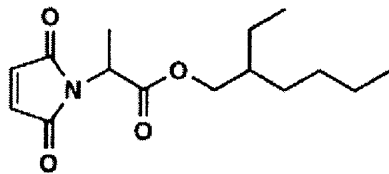
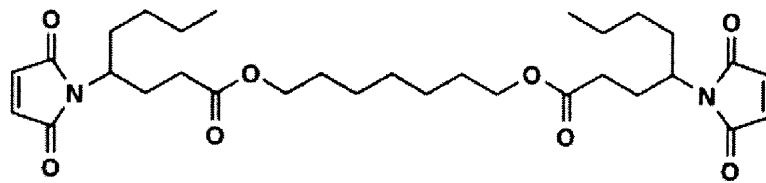
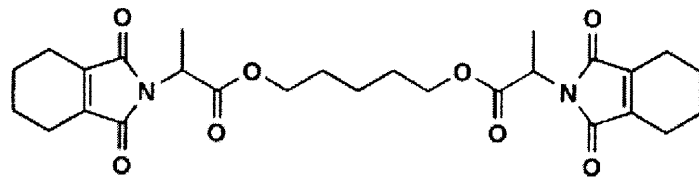
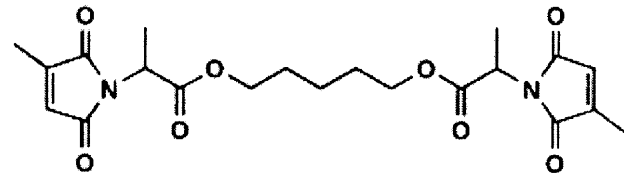
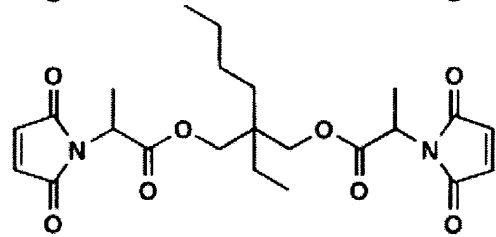
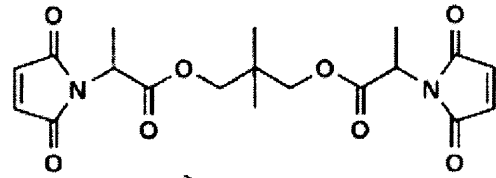


30



40

【化 17】



10

20

30

40

【0059】

本発明のインクジェットインクに含まれる電子受容性モノマー（A）には、さらに、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの少なくとも一方が含まれ、マレイン酸エステルが含まれることがより好ましい。マレイン酸エステルは、フマル酸エステルよりも、インクジェットインクに高い硬化感度を付与できる場合がある。マレイン酸エステルが、フマル酸エステルよりも硬化感度が高い理由は、トランス体であるフマル酸エステルの方が

50

、電子不足な炭素炭素二重結合部位の立体障害が大きく、CT錯体を形成しにくいと推定される。

【0060】

インクジェットインクに含まれるマレイン酸エステルは、マレイン酸アルキルエステルまたはマレイン酸ジアルキルエステルであることが好ましく；フマル酸エステルは、フマル酸アルキルエステルまたはフマル酸ジアルキルエステルであることが好ましい。

【0061】

マレイン酸エステルの例には、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチルなどが含まれ；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチルなどが好ましい。フマル酸エステルの例には、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノイソプロピル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチルなどが含まれ；フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチルなどが好ましい。

10

【0062】

マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの(ジ)アルキルエステル部位のアルキルの炭素数は3~8であることが好ましい。アルキル基が2以上ある場合には、そのうちの一つのアルキルの炭素数が3~8であればよく；好ましくは、各アルキル基の炭素数が3~8である。(ジ)アルキルエステル基を比較的バルキーにすることで、インク硬化物(画像)の貯蔵弾性率 E' を所定の範囲に調整しやすくする。所定の範囲の貯蔵弾性率 E' とは、例えば25における貯蔵弾性率 E' (25)が、 $9.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ Paである。電子受容性モノマー(A)をマレイミドだけで構成すると、インク硬化物の貯蔵弾性率 E' が過剰に高まることがある。これに対して、マレイミドと、比較的バルキーな(ジ)アルキルエステル基を有するマレイン酸エステルおよびフマル酸エステルとを組み合わせると、インク硬化物の貯蔵弾性率 E' を適度に低下させやすい。しかも、インク硬化物のガラス転移温度を低下させることなく、貯蔵弾性率 E' を低下させることもできる。

20

【0063】

電子受容性モノマー(A)に含まれるマレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの官能基数に対する、マレイミドの官能基数の割合は、65/35~90/10であることが好ましい。電子受容性モノマー(A)としてマレイミドとマレイン酸エステルおよび/またはフマル酸エステルとを組み合わせることで、電子受容性モノマー(A)がマレイミドのみからなる場合よりも、CT重合反応の反応速度がやや遅くなる。CT重合反応の反応速度がやや遅くなるために、記録媒体に着弾したインクが記録媒体に十分になじむことができる。例えば、記録媒体に着弾したインク中のモノマーが、記録媒体に浸透することができる。それにより、インク硬化物と記録媒体との間にアンカー効果が生じて、インク硬化物と記録媒体との密着性が高まる。画像の記録媒体への密着性が高まる。

30

【0064】

また、マレイミドとマレイン酸エステルおよびフマル酸エステルとを、所定の割合で組み合わせることで、インク中で析出しやすいマレイミドの析出を抑制することができる。

40

【0065】

電子供与性モノマー(D)について

本発明のインクジェットインクに含まれる電子供与性モノマー(D)は、電子過多の不飽和結合を有するモノマーである。電子供与性モノマー(D)の不飽和結合を構成する炭素原子の電荷(atomic charge)の値は、-0.45以下であることが好ましく、より好ましくは-0.50以下である。

【0066】

本発明のインクジェットインクには、電子供与性モノマー(D)としてビニルエーテル

50

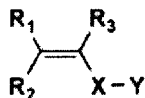
を含有する。また、電子供与性モノマー（D）は、単官能であっても、多官能であってもよい。

【0067】

単官能の電子供与性モノマー（D）は、下記一般式（6）で表されるうる。

【化18】

一般式(6)



10

【0068】

上記一般式（6）において、Xは、-O-、-NR₄-、-S-、または-SO-を表す。Yは、水素原子、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基を表し、さらに、置換基を有していてもよい。R₁、R₂、R₃は、各々独立に水素原子、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基、またはアリールアルキル基を表し、さらに、置換基を有していてもよい。また、R₂またはR₃の一部とYとが結合して環状構造を形成してもよい。また、Yの一部が連結基を介し、2つ以上の不飽和結合を有する多官能ドナーモノマーを形成してもよい。

20

【0069】

単官能の電子供与性モノマー（D）の具体例としては、例えば、ビニルエーテル、プロペニルエーテル等のアルケニルエーテル類、ビニルチオエーテル、プロペニルチオエーテル等のアルケニルチオエーテル、ビニルスルホキシド、プロペニルスルホキシド等のアルケニルスルホキシド類、カルボン酸エステルの酸素原子にビニル基が結合したビニルエステル類、アミノ基の窒素原子にビニル基が結合したビニルアミン類、アミド基の窒素原子にビニル基が結合したビニルアミド類、イミダゾール環の窒素原子にビニル基が結合したビニルイミダゾール、カルバゾール環の窒素原子にビニル基が結合したビニルカルバゾール、ビニレン骨格と酸素原子を環内に含む環状5員環、環状6員環化合物等が挙げられる。

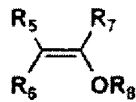
30

【0070】

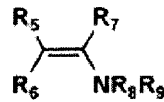
単官能の電子供与性モノマー（D）は、下記一般式（D-1）～（D-9）で表わされる化合物であることがより好ましい。

【化19】

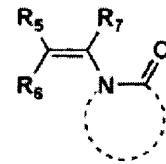
一般式(D-1)



一般式(D-2)



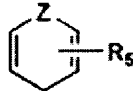
一般式(D-3)



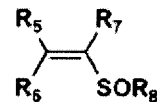
一般式(D-4)



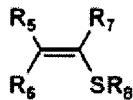
一般式(D-5)



一般式(D-6)



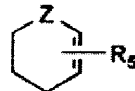
一般式(D-7)



一般式(D-8)



一般式(D-9)



10

【0071】

20

一般式(D-1)~(D-9)において、R₅からR₉は、各々独立に水素原子、直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基、環状アルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基またはアリーラルキル基を表し、さらに置換基を有していてもよい。R₅からR₉は、2つ以上の不飽和結合部分を有する多官能重合性化合物を形成するための連結基となってもよい。Zは、-O-、-N(R₁₀)-または-S-を示す。R₁₀は、水素原子、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、環状アルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基、またはアリーラルキル基を表し、さらに置換基を有していてもよい。

【0072】

一般式(6)において、Yは水素原子、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、シクロアルキル基、水酸基を有するアルキル基、アリール基、またはアリーラルキル基を表わす。Xは-O-、-N(R₁₁)CO-、-NR₄-、-S-、または-SO-を表わし、R₁₁は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を表わし、R₁₁がYと連結して環を形成してもよい。

30

【0073】

一般式(6)で表わされる化合物の具体例には、ビニルチオエーテル；ビニルスルホキシドを含有する重合性モノマーとしてビニルメチルスルホキシド；ビニル-tert-ブチルスルフィド、ビニルメチルスルフィド、ビニルエチルスルフィドなどが含まれる。

【0074】

一般式(6)で表わされる化合物は、ビニレン骨格と窒素原子または酸素原子を環内に含む5員環または6員環化合物を有する重合性モノマーであってもよい。5員環または6員環化合物の例には、イミダゾール、ピロール、フラン、ジヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピランなどが含まれる。

40

【0075】

窒素原子上にビニル基が置換した構造を有するN-ビニル化合物の具体例には、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロール、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニル-N-エチルウレア、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルエチルカルバメートおよびそれらの誘導体が含まれる。これらの化合物の中でも特にN-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミドが好ましい。N-ビニルホルムアミドは、例えば、荒川化学工業株式会社から入手することができる。

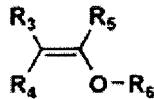
50

【0076】

単官能の電子供与性モノマー（D）は、一般式（3）で表わされる単官能ビニルエーテルであってもよい。単官能ビニルエーテルは、インクジェットインクの保存安定性を高めることができるので特に好ましい。

【化20】

一般式(3)



10

【0077】

式（3）において、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、 R_6 はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。

【0078】

単官能ビニルエーテルの例には、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、9-ヒドロキシノニルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルなどが含まれる。

20

【0079】

単官能ビニルエーテルは、他の公知の種々のビニルエーテルであってもよい。例えば、特許第3461501号公報に開示されている分子内に（メタ）アクリロイル基とビニルエーテル基を含む化合物、特許第4037856号公報に開示されている少なくとも酸素原子を含む脂環骨格を持つビニルエーテル、特開2005-015396号公報に開示されている脂環式骨格を有するビニルエーテル、特開2008-137974号公報に開示されている1-インダニルビニルエーテル、特開2008-150341号公報に開示されている4-アセトキシシクロヘキシルビニルエーテル等がある。

30

【0080】

本発明におけるインクジェットインクは、単官能の電子供与性モノマー（D）とともに、多官能の電子供与性モノマー（D）を含有してもよい。それにより、硬化感度、耐候性および耐溶剤性を向上させる。

【0081】

多官能の電子供与性モノマー（D）は前記一般式（6）で表され、例えば、前記一般式（D-1）～（D-9）（好ましくは一般式（D-1））において、 $R^5 \sim R^9$ に電子過多な不飽和結合を有する多官能重合性モノマーである。

40

【0082】

一般式（D-1）～（D-9）で表される多官能の電子供与性モノマー（D）の例を示すが、これに限定されない。以下に例示する多官能の電子供与性モノマー（D）の不飽和結合を構成する炭素原子が有する電荷はいずれも-0.45以下である。

【0083】

2官能ビニルエーテルの例には、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、シクロ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、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（TEGDVE）、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、

50

エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパンジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテルなどが含まれる。

【0084】

2官能ビニルエーテルの例には、特許第4037856号公報に開示されている少なくとも酸素原子を含む脂環骨格を持つビニルエーテル、特開2005-015396号公報に開示されている脂環式骨格を有するビニルエーテル、特開2008-137974号公報に開示されている1-インダニルビニルエーテル、特開2008-150341号公報に開示されている4-アセトキシシクロヘキシルビニルエーテルなどもある。

【0085】

2官能ビニルエーテルのビニルエーテル基を、プロペニルエーテル基、イソプロペニルエーテル基、ブテニルエーテル基またはイソブテニルエーテル基に置換するなどして、ビニルエーテル基の 位または 位に置換基を導入した化合物も、多官能不飽和化合物として用いられうる。

【0086】

2官能ビニルエーテルのうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジエチレングリコールジビニルエーテルおよびトリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロ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などが硬化性、種々の素材との相溶性、臭気、安全性の点で優れており好ましい。

【0087】

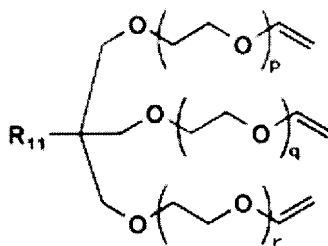
3官能以上の多官能ビニルエーテルの具体例には、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどが含まれる。

【0088】

3官能のビニルエーテルは、下記一般式(A)で表されうる。一般式(A)で表されるように、分子内にオキシアルキレン基を有する化合物は、他のインク成分との相溶性や溶解性、基材との密着性を得る上で好ましい。一般式(A)で表される化合物のオキシアルキレン基の総数は10以下であることが好ましい。10より多いと、硬化膜の耐水性が低下することがある。一般式(A)で表される化合物はオキシエチレン基を有するが、オキシエチレン基を炭素数の異なる他のオキシアルキレン基としてもよい。オキシアルキレン基の炭素数は1~4が好ましく、1または2であることがより好ましい。

【化21】

一般式(A)



【0089】

一般式(A)において、R₁₁は水素または有機基を表す。R₁₁で表される有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のフルオロアルキル基、アリール基、フリル基またはチエニル基、アリル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基または3-ブテニル基等の炭素数1~6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基

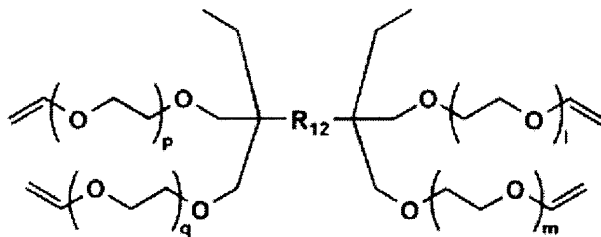
またはフェノキシエチル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基またはペンチルカルボニル基等の炭素数 1 ~ 6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基またはブトキシカルボニル基等の炭素数 1 ~ 6 個のアルコキシカルボニル基、エトキシカルバモイル基、プロピルカルバモイル基またはブチルペンチルカルバモイル基等の炭素数 1 ~ 6 個のアルコキシカルバモイル基等の基が挙げられるがこれらに限定されない。この中でも有機基としては、ヘテロ原子を含まない炭化水素基が硬化性の観点で好ましい。また、 p, q, r は 0 または 1 以上の整数であり、 $p + q + r$ は 3 ~ 10 の整数である。

【0090】

また、ビニルエーテル基を 4 つ以上有する多官能ビニルエーテルの例には、下記一般式 (B) および (C) に表される化合物が含まれる。

【化 2 2】

一般式(B)

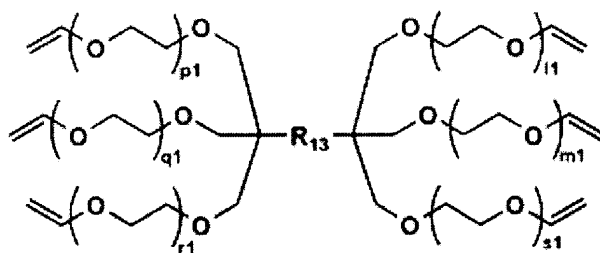


【0091】

一般式 (B) において、 R_{12} は、メチレン基、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、オキシアルキレン基、エステル基の何れかを含む連結基である。 p, q, l, m はそれぞれ 0 または 1 以上の整数であり、 $p + q + l + m$ の総数は 3 ~ 10 の整数である。

【化 2 3】

一般式(C)



【0092】

一般式 (C) において、 R_{13} は、メチレン基、炭素数 1 ~ 6 個のアルキレン基、オキシアルキレン基、エステル基の何れかを含む連結基を表す。 $p1, q1, r1, l1, m1, s1$ はそれぞれ 0 または 1 以上の整数であり、 $p1 + q1 + r1 + l1 + m1 + s1$ の総数は 3 ~ 10 の整数である。

【0093】

一般式 (B) および (C) にはオキシエチレン基が示されているが、オキシエチレン基を、炭素数の異なるオキシアルキレン基としてもよい。オキシアルキレン基の炭素数は 1、3 または 4 であることが好ましい。

【0094】

本発明のインクジェットインクに含まれるビニルエーテルは、塩化ビニルを膨潤させる性質を有する。塩化ビニルを膨潤させるとは、以下で測定される塩化ビニル膨潤度が 20 % 以上であるビニルエーテルをいう。

【0095】

10

20

30

40

50

メタマーク社製塩化ビニルシートMD5/MTを剥離紙から剥がし、裏面の粘着剤層をアセトンでふき取り試験用シートを作成する。試験用シートを5cm×5cmにカットし、試験用シートの重さを重量天秤で測定して「膨潤前のシート重量」とする。300ccの金属カップに測定対象のビニルエーテルを100cc入れて、次いで試験用シートをビニルエーテルに5分間浸漬する。浸漬後の塩化ビニルシートを水洗してキムタオルで水を拭き取り、シートの重さを重量天秤で測定して「膨潤後のシート重量」とする。以下の式で塩化ビニル膨潤度を算出する。

(式)・・・

塩化ビニル膨潤度 = (シート膨潤前の重量 - シート膨潤後の重量) / シート膨潤前の重さ
【0096】

10

塩化ビニルを膨潤させる性質を有するビニルエーテルの例には、ジエチレングリコールジビニルエーテル(41%)、ジエチレングリコールモノビニルエーテル(30%)、トリエチレングリコールモノビニルエーテル(28%)およびオキセタンビニルエーテル(80%)などが含まれる。カッコ内の数値は、塩化ビニル膨潤度である。

【0097】

塩化ビニルを膨潤させる性質を有するビニルエーテルをインクジェットインクに配合することで、記録媒体を塩化ビニルシートとして印画物を製造したときに、インク硬化物(画像)と記録媒体との密着性を高めることができる。つまり、本発明のインクジェットインクは、硬化速度が過剰には高くないため、インク硬化中にインク中の塩化ビニルが記録媒体である塩化ビニルシートに浸透することができる。そのため、アンカー効果が生じて、インク硬化物(画像)と記録媒体との密着性が高まる。

20

【0098】

インクジェットインクに含まれる電子受容モノマー(A)の官能基数に対する、電子供与性モノマー(D)の官能基数の割合は、40/60~60/40であることが好ましい。電子受容モノマー(A)と電子供与性モノマー(D)の反応残基が減少して、画像の記録媒体への密着性が向上する。

【0099】

さらに、インクジェットインクに含まれるビニルエーテルの官能基数に対する、マレイミドの官能基数の割合は、35/65~55/45であることが好ましい。インク硬化物(画像)の貯蔵弾性率を所定の範囲(例えば、 $9.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ Pa)に調整しやすく、かつガラス転移温度を調整しやすい。それにより、画像の脆性を低下させ、硬化収縮を低減させることができる。

30

【0100】

図3には、重合性モノマーの官能基数の合計に対する単官能モノマーの割合を23%~28%の範囲としたインクジェットインクに含まれるビニルエーテルの官能基数に対する、マレイミドの官能基数の割合を横軸に、インクジェットインクの硬化物の25における貯蔵弾性率 $E'(25)$ を縦軸にして示すグラフである。図3のグラフに示されるように、マレイミドの官能基数の割合が35/65~55/45の範囲にあると、インクジェットインクの硬化物の貯蔵弾性率 $E'(25)$ が $9.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ Paにあることがわかる。また、マレイミドの官能基数の割合が35/65未満となると、貯蔵弾性率 $E'(25)$ が急激に低下しやすく;マレイミドの官能基数の割合が55/45超となると、貯蔵弾性率 $E'(25)$ が急激に上昇しやすい。

40

【0101】

その他の重合性モノマーについて

本発明のインクジェットインクには、他の重合性モノマーが本発明の効果を損なわない限り含まれていてもよい。他の重合性モノマーの不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は、-0.45超であり、-0.30未満であることが好ましい。他の重合性化合物を添加することで、硬化収縮性の低減、粘度調整、基材密着性の付与、柔軟性の付与などが達成されうる。

【0102】

50

他の重合性モノマーは、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であることが好ましく、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれでもよい。ラジカル重合性モノマーは1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。好ましくは2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。環状アリルスルフィドモノマーは、他のメタクリレートモノマーやアクリレートモノマーと共重合可能である。

【0103】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性モノマーの例に、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩；エチレン性不飽和基を有する無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタンなどが含まれる。

10

【0104】

具体的には、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、トリデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、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、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、オリゴエステルアクリレート、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、エポキシアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等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、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、ポ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、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ル誘導体；その他、アリルグリシジリエーテル、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の誘導体などが挙げられる。

20

【0105】

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

30

【0106】

これらのアクリレート類及びメタクリレート類のなかでも、硬化性と硬化後の膜物性の観点から、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート等のエーテル酸素原子を有するアルコールのアクリレートが密着性、柔軟性、硬化性の点から好ましい。また、同様の理由から、脂環構造を有するアルコールのアクリレートも好ましく、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等のビシクロ環構造又はトリシクロ環構造を有するアクリレートが好ましい。なかでも、脂環構造内に二重結合を有するジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレートが特に好ましい。

40

【0107】

また、ラジカル重合性モノマーの例には、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されている光重合性組成物に用いられる光硬化型の重合性モノマーがあり、これらも本発明におけるインクインクジェットインクの重合性モノマーに適用することができる。

50

【0108】

さらに、他の重合性化合物は、(メタ)アクリル系モノマー或いはプレポリマー、エポキシ系モノマー或いはプレポリマー、ウレタン系モノマー或いはプレポリマー等の(メタ)アクリル酸エステル(以下、適宜、アクリレート化合物と称する)であってもよい。これらの具体例には、2-エチルヘキシル-ジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、メトキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、エトキシ化フェニルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、変性グリセリントリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジアクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアナートウレタンプレポリマー、ラクトン変性可撓性アクリレート、ブトキシエチルアクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアナートウレタンプレポリマー、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアナートウレタンプレポリマー、ステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、ラクトン変性アクリレートなどが含まれる。

10

20

【0109】

これらのアクリレート化合物は、従来のUV硬化型インクに用いられている重合性化合物であり、皮膚刺激性や感作性(かぶれ易さ)が小さい。また、比較的 low 粘度であるためインク吐出性を安定させることができ、重合感度、基材との密着性も良好である。さらに(メタ)アクリル系モノマーは、アクリル系モノマーよりも皮膚低刺激性が低い。

30

【0110】

なかでも単官能アクリレートは、低粘度なものが多く、吐出安定性向上の観点からの粘度調整が可能であり、またフレキシブルな基材に対しても硬化膜を柔軟にすることができたり、硬化収縮の発生を防止できるため好ましい。

【0111】

単官能アクリレートと併用しうるオリゴマーとしては、エポキシアクリレートオリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマーが特に好ましい。多官能モノマーは感度、硬化膜強度が良好であり、このような多官能モノマーでは二官能モノマーとしては二官能アクリレート、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を挙げる事ができ、多官能モノマーとしては多官能アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、オリゴエステルアクリレートを挙げる事ができる。

40

【0112】

本発明のインクジェットインクに含まれる重合性モノマー(電子受容性モノマー(A)、電子供与性モノマー(D)および他の重合性モノマー)は、単官能モノマーであっても、多官能モノマーであってもよい。重合性モノマーの全官能基数に対する単官能モノマーの官能基数の割合は、15%~45%であることが好ましい。単官能モノマーの割合を調整することで、インク硬化物である画像の貯蔵弾性率を所定の範囲(例えば、 $9.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ Pa)とするとともに、硬化収縮を抑制することができる。

【0113】

図4には、インクジェットインクに含まれる重合性モノマーの全官能基数に対する、単

50

官能モノマーの官能基数の割合を横軸に、インクジェットインクの硬化物の25における貯蔵弾性率 E' (25)を縦軸にして示すグラフが示される。図4のグラフに示されるように、単官能モノマーの官能基数の割合が15%~45%であると、貯蔵弾性率 E' (25)が $9.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9$ Paの範囲にあることがわかる。また、単官能モノマーの官能基数の割合が15%未満となると、貯蔵弾性率 E' (25)が急激に高まりやすく；単官能モノマーの官能基数の割合が45%超となると、貯蔵弾性率 E' (25)が急激に低下しやすい。

【0114】

本発明のインクジェットインクには、電子受容性モノマー(A)と電子供与性モノマー(B)などのモノマー成分とともに、他の成分、例えば、光重合開始剤、着色剤、分散剤、ラジカル重合禁止剤、その他の添加剤が含まれていてもよい。

10

【0115】

<光重合開始剤>

本発明におけるインクジェットは、高感度を得る観点から、光重合開始剤として光ラジカル重合開始剤または増感剤を含有することが好ましい。

【0116】

本発明のインクジェットインクに含まれる光ラジカル重合開始剤は、分子開裂型または水素引き抜き型であることが好ましい。光ラジカル重合開始剤の具体例には、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等が好適に用いられる。

20

【0117】

さらに分子開裂型光重合開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-ホルホルノプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどを併用してもよい。

30

【0118】

さらに、水素引き抜き型光重合開始剤の例には、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド、メタロセンタイプの重合開始剤であるビス(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、オキシムエステルタイプの重合開始剤である、1,2-オクタジオン、1-(4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム))、エタノン、1-(9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル)-, 1-(O-アセチルオキシム)なども含まれる。

【0119】

光ラジカル重合開始剤とともに、増感剤を併用することもできる。増感剤の例には、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルベンジルアミンおよび4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のラジカル重合性モノマーと付加反応を起こさないアミン類が含まれる。もちろん、光ラジカル重合開始剤や増感剤は、重合性モノマーへの溶解性に優れるものを選択して用いることが好ましい。

40

【0120】

インクジェットインクにおける光ラジカル重合開始剤と増感剤の含有量は、インクジェットインク的全質量に対して0.1~20質量%であることが好ましく、より好ましくは1~12質量%である。

50

【0121】

光ラジカル重合開始剤の他の例には、欧州特許第1,674,499A号明細書に記載の dendrimer コアに開始剤構造としてアミン系開始剤を結合させたタイプ、欧州特許第2,161,264A号明細書、欧州特許第2,189,477A号明細書に記載の重合性基を有する開始剤、アミン系開始剤、欧州特許第1,927,632B1号明細書に記載の複数のアミン系開始剤を1分子内に有するタイプ、国際公開第2009/060235号公報に記載の分子内に複数のチオキサントンを含有するタイプ、Lamberti社より市販されているESACURE ONE、ESACUR KIP150に代表されるヒドロキシプロピオフェノンが側鎖に結合したオリゴマータイプの重合開始剤なども含まれる。

10

【0122】

また、重合性モノマーであるマレイミドは、それ自身が光重合開始剤として作用しうる。

【0123】

<着色剤>

本発明のインクジェットインクを着色する場合は、着色剤として顔料を含むことが好ましい。顔料は、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無色無機顔料又は有色有機顔料でありうる。

【0124】

有機顔料の例には、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラズロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2B等の溶性アゾ顔料；アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーン等の建築染料からの誘導体；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機顔料；キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系有機顔料；ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系有機顔料；イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系有機顔料；ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジ等のピランスロン系有機顔料；チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエロー等のキノフタロン系有機顔料；イソインドリンイエローなどのイソインドリン系有機顔料；その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレットなどが含まれる。

20

30

【0125】

有機顔料をカラーインデックス(C.I.)番号で以下に例示する。

【0126】

C.I.ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185；

40

C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61；

C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240；

C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50；

C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64；

C.I.ピグメントグリーン7、36；

C.I.ピグメントブラウン23、25、26。

【0127】

50

上記顔料のなかでも、キナクリドン系、フタロシアニン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、キノフタロン系、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。

【0128】

有機顔料は、レーザ散乱による測定値でインク中の平均粒径が10～150nmの微細粒子であることが好ましい。顔料の平均粒径が10nm未満の場合は、粒径が小さくなることによる耐光性の低下が生じ、150nmを超える場合は分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じ易くなるとともに、吐出安定性が低下し、サテライトと言われる微小のミストが発生する問題が起こる。ただし、酸化チタンの場合は白色度と隠蔽性を持たせるために平均粒径は150～300nm、好ましくは180～250nmとする。

10

【0129】

またインク中の顔料の最大粒径は、1.0μmを越えないよう、十分に分散あるいは、ろ過により粗大粒子を除くことが好ましい。粗大粒子が存在すると吐出安定性が低下する傾向にある。

【0130】

有機顔料の微細化は、以下の方法で行うことができる。即ち、有機顔料、有機顔料の3質量倍以上の水溶性無機塩及び水溶性溶剤の少なくとも3成分から成る混合物を粘土状とし、ニーダー等で練り込んで微細化した後、水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無機塩及び水溶性の溶剤を、水性処理により除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。

20

【0131】

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの無機塩は有機顔料の3～20質量倍の範囲で用いるが、分散処理を行った後に、塩素イオン(ハロゲンイオン)を水洗処理により除去する。無機塩の量が3質量倍よりも少ないと、所望の大きさの処理顔料が得られない。20質量倍よりも多いと、後の工程における洗浄処理が多量であり、有機顔料の実質的な処理量が少なくなる。

【0132】

水溶性溶剤は、有機顔料と破砕助剤として用いられる水溶性無機塩との適度な粘土状態を作り、十分な破砕を効率よく行うために用いられ、水に溶解する溶剤であれば特に限定されないが、混練時に温度が上昇して溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から沸点120～250の高沸点の溶剤が好ましい。水溶性溶剤として、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(i-ペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。

30

40

【0133】

顔料は、酸性処理または塩基性処理、シナージスト、各種カップリング剤など、公知の技術により表面処理されていてもよい。顔料分散剤との吸着を促進して、分散安定性を確保するためである。

【0134】

インクジェットインクにおける顔料の含有量は、十分な濃度及び十分な耐光性を得るため1.5～8質量%であることが好ましいが、酸化チタンを顔料とする白色インクの場合には10～30質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0135】

< 顔料分散剤 >

50

顔料分散剤とは、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、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

【0136】

顔料分散剤の具体例には、BYK Chemie社製の「Anti-Terra-U (ポリアミノアミドリン酸塩)」、「Anti-Terra-203/204 (高分子量ポリカルボン酸塩)」、「Disperbyk-101 (ポリアミノアミドリン酸塩と酸エステル)」、「107 (水酸基含有カルボン酸エステル)」、「110 (酸基を含む共重合体)」、「130 (ポリアミド)」、「161」、「162」、「163」、「164」、「165」、「166」、「170 (高分子共重合体)」、「400」、「Bykumen」(高分子量不飽和酸エステル)、「BYK-P104」、「P105 (高分子量不飽和酸ポリカルボン酸)」、「P104S」、「240S (高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系)」、「Lactimon (長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン)」などが含まれる。

10

【0137】

Efka CHEMICALS社製の「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100 (変性ポリアクリレート)」、「150 (脂肪族系変性ポリマー)」、「400」、「401」、「402」、「403」、「450」、「451」、「452」、「453 (変性ポリアクリレート)」、「745 (銅フタロシアニン系)」；共栄化学社製の「フローレントG-710 (ウレタンオリゴマー)」、「フローノンSH-290」、「SP-1000」、「ポリフローNo.50E」、「No.300 (アクリル系共重合体)」；楠本化成社製の「ディスパロンKS-860」、「873SN」、「874 (高分子分散剤)」、「#2150 (脂肪族多価カルボン酸)」、「#7004 (ポリエーテルエステル型)」等も顔料分散剤となりうる。

20

【0138】

さらには、花王社製の「デモールRN、N (ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)」、「MS」、「C」、「SN-B (芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)」、「EP」、「ホモゲノールL-18 (ポリカルボン酸型高分子)」、「エマルゲン920」、「930」、「931」、「935」、「950」、「985 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)」、「アセタミン24 (ココナッツアミンアセテート)」、「86 (ステアリルアミンアセテート)」；ゼネカ社製の「ソルスパーズ5000 (フタロシアニンアンモニウム塩系)」、「13240」、「13940 (ポリエステルアミン系)」、「17000 (脂肪酸アミン系)」、「24000」、「32000」、「7000」；日光ケミカル社製の「ニッコールT106 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)」、「MYS-IEX (ポリオキシエチレンモノステアレート)」、「Hexagline4-0 (ヘキサグリセリルテトラオレート)」；味の素ファインテック製の「アジスパー821」、「822」、「824」等も顔料分散剤となりうる。

30

【0139】

インクジェットインクにおける顔料分散剤の含有量は、顔料100質量部に対して5～70質量部、好ましくは10～50質量部の範囲で含有させる。5質量部より少ないと分散安定性が得られにくい場合があり、70質量部より多いと吐出安定性が劣化する場合がある。

40

【0140】

<ラジカル重合禁止剤>

本発明におけるインクジェットインクは、保存安定性の観点から、ラジカル重合禁止剤を含んでいてもよい。インクジェットインクは、保存中に、熱や光の影響でラジカルが発生し、ラジカル重合反応がおこる場合がある。ラジカル重合禁止剤をインクジェットインクに添加することで、保存中に起きるラジカル重合を抑制する。本発明におけるインクジ

50

エットインクは光硬化性が極めて優れているので、ラジカル重合禁止剤を添加することは非常に好ましい。

【0141】

ラジカル重合禁止剤の例には、フェノール系水酸基含有化合物、メトキノン（ヒドロキノンモノメチルエーテル）、ヒドロキノン、4-メトキシ-1-ナフトール、ヒンダードアミン系酸化防止剤、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル フリーラジカル、N-オキシド化合物類、ピペリジン 1-オキシル フリーラジカル化合物類、ピロリジン 1-オキシル フリーラジカル化合物類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、各種糖類、リン酸系酸化防止剤、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの重縮合物、フェノチアジンなどが含まれる。

10

【0142】

ラジカル重合禁止剤の具体例には、以下の化合物を挙げられる。

【0143】

ラジカル重合禁止剤としてのフェノール性化合物の例には、フェノール、アルキルフェノール、例えば、o-、m-又はp-クレゾール（メチルフェノール）、2-t-ブチル-4-メチルフェノール、6-t-ブチル-2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2,4-ジ-t-ブチルフェノール、2-メチル-4-t-ブチルフェノール、4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェノール、又は2,2'-メチレン-ビス-(6-t-ブチル-メチルフェノール)、4,4'-オキシジフェニル、3,4-メチレンジオキシジフェノール（ゴマ油）、3,4-ジメチルフェノール、ベンズカテキン（1,2-ジヒドロキシベンゾール）、2-(1'-メチルシクロヘキシ-1'-イル)-4,6-ジメチルフェノール、2-(1'-フェニルエチ-1'-イル)フェノール、4-(1'-フェニルエチ-1'-イル)フェノール、2-t-ブチル-6-メチルフェノール、2,4,6-トリス-t-ブチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチルフェノール、ノニルフェノール [CAS-Nr. 11066-49-2]、オクチルフェノール [CAS-Nr. 140-66-9]、2,6-ジメチルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールC、ビスフェノールF、ビスフェノールS、3,3',5,5'-テトラプロモビスフェノールA、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、BASF Aktiengesellschaftのコレシン（Koresin）、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、4-t-ブチルベンズカテキン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、2,4,6-トリメチルフェノール、2-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、6-イソプロピル-m-クレゾール、n-オクタデシル-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゾール、1,3,5-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル-イソシアヌレート、1,3,5-トリス-(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-t-ブチルベンジル)イソシアヌレート又はペンタエリスリット-テトラキス-[(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,6-ジ-t-ブチル-4-ジメチルアミノメチルフェノール、6-s-ブチル-2,4-ジニトロフェノール、Firma Ciba Spezialitaetenchemieのイルガノックス（Irganox）565、1010、1076、1141、1192、1222及び1425、3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクタデシルエステル、3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ヘキサデシルエステル、3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸オクチルエステル、3-チア-1,

20

30

40

50

5-ペンタンジオール-ビス-[3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,8-ジオキサ-1,11-ウンデカンジオール-ビス-[3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,8-ジオキサ-1,11-ウンデカンジオール-ビス-[(3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)プロピオネート]、1,9-ノナンジオール-ビス-[(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,7-ヘプタンジアミン-ビス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド]、1,1-メタンジアミン-ビス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド]、3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ヒドラジド、3-(3',5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸ヒドラジド、ビス-(3-t-ブチル-5-エチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)メタン、ビス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニ-1-イル)メタン、ビス-[3-(1'-メチルシクロヘキ-1'-イル)-5-メチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル]メタン、ビス-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル)メタン、1,1-ビス-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル)エタン、ビス-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニ-1-イル)スルフィド、ビス-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニ-1-イル)スルフィド、1,1-ビス-(3,4-ジメチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)-2-メチルプロパン、1,1-ビス-(5-t-ブチル-3-メチル-2-ヒドロキシフェニ-1-イル)ブタン、1,3,5-トリス-[1'-(3'',5''-ジ-t-ブチル-4''-ヒドロキシフェニ-1''-イル)メチ-1'-イル]-2,4,6-トリメチルベンゾール、1,1,4-トリス-(5'-t-ブチル-4'-ヒドロキシ-2'-メチルフェニ-1'-イル)ブタン、t-ブチルカテコール、p-アミノフェノールなどのアミノフェノールp-ニトロソフェノールやp-ニトロソ-o-クレゾールなどのニトロソフェノール、2-メトキシフェノール(グアヤコール、ベンズカテキンモノメチルエーテル)、2-エトキシフェノール、2-イソプロポキシフェノール、4-メトキシフェノール(ヒドロキノンモノメチルエーテル)、モノ-又はジ-t-ブチル-4-メトキシフェノール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール、2,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシベンジルアルコール(シリングアルコール)、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンズアルデヒド(バニリン)、4-ヒドロキシ-3-エトキシベンズアルデヒド(エチルバニリン)、3-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド(イソバニリン)、1-((4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)エタノン(アセトバニリン)、オイゲノール、ジヒドロオイゲノール、イソオイゲノールなどのアルコキシフェノール、 -、 -、 -、 -及び -トコフェロール、トコール、 -トコフェロールヒドロキノンなどのトコフェロール、および2,3-ジヒドロ-2,2-ジメチル-7-ヒドロキシベンゾフラン(2,2-ジメチル-7-ヒドロキシクマラン)などが含まれる。

【0144】

ラジカル重合禁止剤としてのキノン及びヒドロキノンの例には、ヒドロキノン又はヒドロキノンモノメチルエーテル(4-メトキシフェノール)、メチルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、2-メチル-p-ヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン4-メチルベンズカテキン、t-ブチルヒドロキノン、3-メチルベンズカテキン、ベンゾキノ、2-メチル-p-ヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、4-エトキシフェノール、4-ブトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、p-フェノキシフェノール、2-メチルヒドロキノン、テトラメチル-p-ベンゾキノ、ジエチル-1,4-シクロヘキサンジオン-2,5-ジカルボキシレート、フェニル-p-ベンゾキノ、2,5-ジメチル-3-ベンジル-p-ベンゾキノ、2-イソプロピル-5-メチル-p-ベンゾキノ(チモキノ)、2,6-ジイソプロピル-p-ベンゾキノ、2,5-ジメチル-3-ヒドロキシ-p-ベンゾキノ、2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノ、エンペリン、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノ、2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノ、2-アミノ-5-メチル-p-ベンゾキノ、2,5-ビスフェニルアミノ-1,4-ベンゾキノ、5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノ、2-アニリノ-1,4-ナフトキノ、アントラキノ、N,N-ジメチルインドアニ

10

20

30

40

50

リン、N,N-ジフェニル-p-ベンゾキノンジイミン、1,4-ベンゾキノンジオキシム、セルリグノン、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチルジフェノキノン、p-ロゾール酸(オーリン)、2,6-ジ-t-ブチル-4-ベンジリデン-ベンゾキノノン、2,5-ジ-t-ブチル-アミルヒドロキノノンなどが含まれる。

【0145】

ラジカル重合禁止剤としてのN-オキシル化合物(ニトロキシル-又はN-オキシル-基、少なくとも1個の>N-O・-基を有する化合物)の例には、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、BASF Aktiengesellschaftのウビヌル(Uvinul)4040P、4,4',4''-トリス-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル)ホスフィット、3-オキソ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジン-N-オキシル、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-メトキシピペリジン、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-トリメチルシリルオキシピペリジン、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-2-エチルヘキサノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-セバケート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-ステアレート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-ベンゾエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル-(4-t-ブチル)ベンゾエート、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)スクシネート、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジペート、1,10-デカンジ酸-ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)エステル、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)n-ブチルマロネート、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)フタレート、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)イソフタレート、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)テレフタレート、ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ヘキサヒドロテレフタレート、N,N'-ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アジピンアミド、N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)カプロラクタム、N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)ドデシルスクシンイミド、2,4,6-トリス-[N-ブチル-N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)]トリアジン、N,N'-ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)-N,N'-ビス-ホルミル-1,6-ジアミノヘキサノ、4,4'-エチレン-ビス-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペラジン-3-オン)などが含まれる。

【0146】

ラジカル重合禁止剤としての芳香族アミン又はフェニレンジアミンの例には、N,N-ジフェニルアミン、N-ニトロソ-ジフェニルアミン、ニトロソジエチルアニリン、p-フェニレンジアミン、N,N'-ジイソブチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミンなどのN,N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン(2つのアルキル基は同じでも異なってもよく、各々1~4個の炭素原子を含み、直鎖又は分岐鎖である)、イルガノックス5057(Firma Ciba Spezialitaetenchemie)、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-s-ブチル-p-フェニレンジアミン(BASF Aktiengesellschaftのケロビット(Kerobit)BPD)、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン(Bayer AGのブルカノックス(Vulkanox)4010)、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-2-ナフチルアミン、イミノジベンジル、N,N'-ジフェニルベンジジン、N-フェニルテトラアニリン、アクリドン、3-ヒドロキシジフェニルアミン、4-ヒドロキシジフェニルアミンなどが含まれる。

10

20

30

40

50

【0147】

ラジカル重合禁止剤としてのイミンの例には、メチルエチルイミン、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾキノニンイミン、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノンイミン、N,N-ジメチルインドアニリン、チオニン(7-アミノ-3-イミノ-3H-フェノチアジン)、メチレンバイオレット(7-ジメチルアミノ-3-フェニチアジノン)などが含まれる。

【0148】

ラジカル重合禁止剤としてのスルホンアミドの例には、N-メチル-4-トルオールスルホンアミド、N-t-ブチル-4-トルオールスルホンアミド、N-t-ブチル-N-オキシル-4-トルオールスルホンアミド、N,N'-ビス(4-スルファニルアミド)ピペリジン、3-{[5-(4-アミノベンゾイル)-2,4-ジメチルベンゾールスルホニル]エチルアミノ}-4-メチルベンゾールスルホン酸などが含まれる。

10

【0149】

ラジカル重合禁止剤としてのオキシムの例には、アルドキシム、ケトキシム又はアミドキシム、有利にジエチルケトキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンズアルデヒドキシム、ベンジルジオキシム、ジメチルグリオキシム、2-ピリジンアルドキシム、サリチルアルドキシム、フェニル-2-ピリジルケトキシム、1,4-ベンゾキノンジオキシム、2,3-ブタンジオンジオキシム、2,3-ブタンジオンモノオキシム、9-フルオレノンオキシム、4-t-ブチル-シクロヘキサノンオキシム、N-エトキシ-アセチミド酸エチルエステル、2,4-ジメチル-3-ペンタノンオキシム、シクロドデカノンオキシム、4-ヘプタノンオキシム及びジ-2-フラニルエタンジオンジオキシムなどが含まれる。オキシムの他の例には、他の脂肪族又は芳香族オキシム又はアルキル転移剤、例えば、アルキルハロゲニド、-トリフレート、-スルホネート、-トシレート、-カルボネート、-スルフェート、-ホスフェート等とのその反応生成物であってよい。

20

【0150】

ラジカル重合禁止剤としてのヒドロキシルアミンの例には、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、PCT/EP2003/03139の国際特許出願に記載されている化合物を挙げることができる。

【0151】

ラジカル重合禁止剤としての尿素誘導体は、例えば、尿素又はチオ尿素である。

30

【0152】

ラジカル重合禁止剤としての燐含有化合物の例には、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィット、次亜リン酸、トリノニルホスフィット、トリエチルホスフィット又はジフェニルイソプロピルホスフィンが含まれる。

【0153】

ラジカル重合禁止剤としての硫黄含有化合物の例には、ジフェニルスルフィド、フェノチアジン及び硫黄含有天然物質、例えば、システインが含まれる。

【0154】

ラジカル重合禁止剤としてのテトラアザアンヌレン(TAA)をベースとする錯化剤は、例えば、Chem. Soc. Rev. 1998, 27, 105-115に挙げられている、例えば、ジベンゾテトラアザ[14]環及びポルフィリンである。

40

【0155】

ラジカル重合禁止剤の他の例には、炭酸、塩化、ジチオカルバミン酸、硫酸、サリチル酸、酢酸、ステアリン酸、エチルヘキサ酸等の各金属塩(銅、マンガン、セリウム、ニッケル、クロム等)なども含まれる。

【0156】

また、Macromol. Rapid Commun., 28, 1929(2007)に記載のビニルエーテル官能基を有するN-オキシルフリーラジカル化合物は、重合性機能とラジカル捕捉機能を同一分子にあわせもつ。N-オキシルフリーラジカル化合物も、硬化性とインク保存性の観点から、本発明のインクジェットインクに添加されうる。N-オキシルフリーラジカル化合物を

50

用いて重合して得たポリマーは側鎖にフリーラジカルを有する。このようなポリマーも、耐溶剤性、擦過性、耐候性といった硬化膜物性や、インク保存性の観点から、本発明のインクジェットインクに添加されうる。

【0157】

インクジェットインク（1g当たり）におけるラジカル重合禁止剤の含有量は、1.0～5000 μ gであることが好ましく、10～2000 μ gであることがより好ましい。1.0 μ g/gインク以上であれば、所望の保存安定性が得られ、インクの増粘やインクジェットノズルに対する撥液性を得ることができ、吐出安定性の観点で好ましい。また、5000 μ g/gインク以下であれば、重合開始剤の酸発生効率を損なうことがなく、高い硬化感度を維持することができる。

10

【0158】

<その他の添加剤>

インクジェットインクは、必要に応じて、さらに各種添加剤を含有してもよい。各種添加剤の例には、界面活性剤、滑剤、充填剤、消泡剤、ゲル化剤、増粘剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等が含まれる。これらは、吐出安定性、プリントヘッドやインク包装容器適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて添加される。さらに、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、エーテルエステル系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族炭化水素溶剤、含窒素系有機溶剤など少量の溶剤を含みうる。

20

【0159】

溶媒の具体例には、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、テトラエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチル-イソプロピルスルホン、メチル-ヒドロキシエチルスルホン、スルホラン、或いは、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、 γ -ラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、イソホロン、シクロヘキサノン、炭酸プロピレン、アニソール、メチルエチルケトン、アセトン、乳酸エチル、乳酸ブチル、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、二塩基酸エステル、メトキシブチルアセテート、などが挙げられる。インク中に溶媒を1.5～30%、好ましくは、1.5～15%添加すると、ポリ塩化ビニルなどの樹脂記録媒体に対する密着性が向上する。

30

【0160】

溶媒の他の具体例には、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテートなどが含まれる。

40

【0161】

本発明におけるインクジェットインクに含まれる界面活性剤の例には、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、シリコーン系やフッ素系の界面活性剤などが含まれる。特にシリコーン系もしくはフッ素系の界面活性剤が好ましい。

50

【0162】

シリコン系もしくはフッ素系の界面活性剤を添加することで、塩化ビニルシートをはじめ種々の疎水性樹脂からなる記録媒体や、印刷本紙などの吸収が遅い記録媒体に対して、インク混じりをより抑えることができ、高画質な印字画像を得られる。これらの界面活性剤は、低表面張力の水溶性有機溶剤と併用することが特に好ましい。

【0163】

シリコン系の界面活性剤の好ましい例には、ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物があり、例えば、信越化学工業製のKF-351A、KF-642、X-22-4272やビッグケミー製のBYK307、BYK345、BYK347、BYK348、東芝シリコン社製のTSF4452などが挙げられる。

10

【0164】

フッ素系の界面活性剤は、通常の界面活性剤の疎水性基の炭素に結合した水素の一部または全部を、フッ素で置換したものを意味する。また、フッ素系の界面活性剤は、分子内にパーフルオロアルキル基を有することが好ましい。

【0165】

フッ素系の界面活性剤は、DIC社からメガファック (Megafac) Fなる商品名で；旭硝子社からサーフロン (Surflon) なる商品名で；ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー社からフルオラッド (Fluorad) FCなる商品名で；インベリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール (Monflor) なる商品名で；イー・アイ・デュポン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス (Zonyls) なる商品名で；ファルベベルケ・ヘキスト社からリコベット (Licowet) VPFなる商品名で；また、ネオス社からフタージェントなる商品名でそれぞれ市販されている。

20

【0166】

インクジェットインクにおける界面活性剤の添加量は、インク全質量に対して、0.1質量%以上、2.0質量%未満が好ましい。

【0167】

インクジェットインクの表面張力を15mN/m以上(25)とすれば、インクジェットヘッドのノズル周りが濡れて吐出能力が低下しにくい。またインクジェットインクの表面張力を35mN/m未満(25)とすれば、表面エネルギーが通常の紙よりも低いコート紙や樹脂製の記録媒体によく濡れて白ぬけが発生しにくいため好ましい。

30

【0168】

<インク物性>

本発明におけるインクジェットインクは、通常の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクと同様の物性を有することが好ましい。

【0169】

インクジェットインクの粘度は、25 において20~500mPa・sであることが好ましい。または、25 において20~500mPa・sであり、40 以上において5~30mPa・sであることが好ましい。さらに、シェアレート依存性ができるだけ小さいことが好ましい。

40

【0170】

室温でのインクジェットインクの粘度を上げることにより、吸収性のある記録媒体へのインクの浸透を抑制し、未硬化モノマーを低減し、臭気を低減させ、着弾時のドット渗みを抑えることができ、画質が改善される。また、基材の表面張力が変わっても、同様のドットが形成されるため、同じような画質を形成することができる。20mPa・s未満では、しみ防止効果が小さい。500mPa・sより大きいと、インク液の供給に問題が生じる。また、吐出安定性を得るためにはインクが5~30mPa・sとなることが好ましい。

【0171】

本発明におけるインクジェットインクは、顔料の粒子を除いて、平均粒径が1.0μmを超えるようなゲル状物質を含まないことが好ましい。

50

【0172】

本発明におけるインクジェットインクの電導度は $10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。インクジェットヘッド内部での電氣的な腐食を抑制するためである。コンティニューアスタ입においては、インクジェットインクの電導度は $0.5\ \text{mS}/\text{cm}$ 以上に調整される必要がある。この場合には、電解質による電導度の調整が必要である。

【0173】

本発明のインクジェットインクは、毎分5の降下速度で 25 から -25 の範囲でインクのDSC測定を行ったとき、単位質量あたりの発熱量が $10\ \text{mJ}/\text{mg}$ 以上の発熱ピークを示さないことが好ましい。このようにすることで、インクジェットインクを低温保存した場合においてゲルの発生や、析出物の発生を抑えることができる。前記DSC測定における発熱量は、インクジェットインクの成分を選定することで調整される。

10

【0174】

<インクの調製方法>

インクジェットインクは、電子受容性モノマー(A)と電子供与性モノマー(D)とを含む重合性モノマーと、任意の光重合開始剤と、着色剤と、着色剤が顔料である場合には顔料分散剤と、をサンドミル等の通常の分散機を用いて分散することにより製造される。

【0175】

好ましくは、予め顔料濃縮液を調製して、顔料濃縮液を重合性モノマーで希釈して、インクジェットインクを調製する。この手法によれば、通常の分散機で十分な分散が可能であり、過剰な分散エネルギー、多大な分散時間を必要としない。それにより、分散工程中にインク成分が変質しにくく、安定性に優れたインクを調製することができる。

20

【0176】

調製されたインクは、孔径 $3\ \mu\text{m}$ 以下(好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下)のフィルターで濾過されることが好ましい。

【0177】

2. 印画物の製造方法

本発明の印画物の製造方法は、前述のインクジェットインクをインクジェットヘッドから記録媒体に吐出して着弾させる工程と、前記記録媒体に着弾したインクジェットインクに光を照射して硬化させる工程とを含む。

【0178】

本発明の印画物の製造方法は、記録媒体にインクジェットインクを着弾させるが；記録媒体は、従来、各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂のいずれでもよい。記録媒体の具体例には、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレートなどが含まれる。これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。この他にも金属類、ガラス、印刷用紙なども使用できる。

30

【0179】

本発明の印画物の製造方法における記録媒体の一つであるポリ塩化ビニルの具体例には、KSM-VS、KSM-VST、KSM-VT(以上、株式会社きもと製)、P-223RW、P-224RW、P-249ZW、P-284ZC(以上、リンテック株式会社製)、MPI3023(株式会社トーヨーコーポレーション社製)、NIJ-CAPVC、NIJ-SPVC GT(以上、ニチエ株式会社製)、JT5129PM、JT5728P、JT5822P、JT5829P、JT5829R、JT5829PM、JT5829RM、JT5929PM(以上、Mactac社製)、VGL-137、SVGS-137、MD3-200、MD3-301M、MD5-100、MD5-101M、MD5-105(以上、Metamark社製)、640M、641G、641M、3105M、3105SG、3162G、3164G、3164M、3164XG、3164XM、3165G、3165SG、3165M、3169M、3451SG、3551G、3551M、3631、3641M、3651G、3651M、3651SG、3951G、3641M(

40

50

以上、O r a f o l社製)、I J 1 8 0 C V 2 (3 M社製)などが含まれる。

【0180】

記録媒体は、可塑剤を含有しない樹脂基材または非吸収性の無機基材であってもよい。基材の厚み、形状、色、軟化温度、硬さ等の諸特性について特に制限はない。

【0181】

可塑剤を含有しない樹脂基材の例には、A B S樹脂、ポリカーボネート(P C)樹脂、ポリアセタール(P O M)樹脂、ポリアミド(P A)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(P E T)樹脂、ポリイミド(P I)樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン(P E)樹脂、ポリプロピレン(P P)樹脂、可塑剤を含有しない硬質ポリ塩化ビニル(P V C)樹脂など含まれる。

10

【0182】

非吸収性の無機基材の例には、ガラス板、鉄やアルミニウムなどの金属板、セラミック板等が挙げられる。これらの無機基材は表面にインク吸収性の層を有していないことが特徴である。

【0183】

これらの基材を1種単独で、又は複数の種類の基材を組み合わせ、使用をすることができる。

【0184】

本発明の印画物の製造方法において、インクジェットインクは、インクジェットヘッドのノズル(吐出口)から液滴として記録媒体に吐出される。インクジェットヘッドの方式は、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でもよい。また、吐出方式は、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアモード型、シェアードウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(登録商標)型等)などのいずれでもよい。

20

【0185】

インクジェットヘッドのノズルから吐出される液滴サイズは、ヘッドのノズル径や、インクジェットヘッドにかかる電圧の大きさやパターンにより調整できる。例えば、ノズル開口に連通する圧力室を膨張させてから収縮させるという「引き打ち」方式を用いることで、インク滴の質量を少なくできるので、液滴サイズを小さくすることが可能である。

【0186】

高精細で凹凸感の少ない高画質な画像を形成するために、液滴サイズを0.1~20 p lとすることが好ましい。液滴サイズが0.1 p lより小さいと、画像形成のための液滴数が過剰になり、画像形成に必要な時間が長時間となり、ノズル詰りが発生しやすいなどの問題がある。また、液滴サイズが0.1 p lよりも小さいと、インクジェットインクがノズルから吐出されるとき、または基材に着弾したときの単位体積当たりの表面積が大きくなるので、外気の影響を受けやすい。また、液滴サイズが20 p lより大きいと、1ドットあたりのドット径が大きくなるため形成された画像の解像度が低くなる。そのため、間近から見た場合の画質の粗さや細かい文字の再現性に問題が生じる。

30

【0187】

本発明の印画物の製造方法において、インクジェットインクは、加熱した状態で吐出されてもよい。加熱によってインクジェットインクの粘度が低下するので、吐出安定性が高まる。インクジェットインクの加熱温度は35~100 が好ましく、より好ましくは35~80 である。インクジェットインクを所定の温度に加熱および保温する方法は特に制限されない。例えば、インクジェットヘッドキャリッジを構成するインクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク等のインク供給系や、フィルター付き配管、ピエゾヘッド等を断熱して、パネルヒーター、リボンヒーター、保温水等により所定の温度に加熱する方法がある。

40

【0188】

インクジェットインクは、設定温度 ± 5 の制御幅で加熱および保温されることが好ましく、さらに好ましくは設定温度 ± 2 の制御幅に、特に好ましくは設定温度 ± 1 の制

50

御幅に設定される。

【0189】

インクジェットインクが着弾する記録媒体は、加熱されることが好ましい。記録媒体の加熱は、インク着弾前から加熱してもよいし、インク着弾後に加熱してもよい。記録媒体を加熱することで、記録媒体に着弾したインク成分が記録媒体に浸透し、インク硬化物（画像）と記録媒体との密着性が向上する。特に、記録媒体を塩化ビニルシートとし、インクジェットインクに電子供与性モノマー（D）として塩化ビニルを膨潤させる性質を有するビニルエーテルを配合した場合に、インク硬化物（画像）と記録媒体との密着性が向上しやすい。

【0190】

<記録媒体に着弾したインクへの活性エネルギー線照射>

記録媒体に吐出されたインクジェットインクの液滴には、紫外線などの活性エネルギー線が照射され、インクに含まれる成分が硬化される。

【0191】

照射される活性エネルギー線の例には、紫外線、近紫外線、自然光（フィルターカット品含む）などが含まれるが、紫外線が好ましい。紫外線の照射光源の例には、発光ダイオード（Light Emitting Diode：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などが含まれる。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。

【0192】

LEDは瞬時に点灯が可能であり、寿命が長く、輻射熱が少なく光量制御が容易であり、発光波長幅（半値幅）が極めて狭く、消費電力量が少ないなどの利点がある。LED光源も市販されている。照射光源の波長は305～410nmであることが好ましく、350～410nmであることがより好ましい。光紫外域の中では長波長側であるため安全であるからである。

【0193】

本発明の印画物の製造方法において、記録媒体に着弾したインクジェットインクの液滴に照射される積算光量は、1滴あたり20～200mJ/cm²の範囲内にあることが好ましい。本発明におけるインクジェットインクは、1滴あたりの積算光量が200mJ/cm²以下であっても、十分に硬化反応することができる。そのため、省エネ/省スペース、コストの観点から有利である。

【0194】

本発明の印画物の製造方法において、活性エネルギー線照射光源の照度は8W/cm²以下とすることが好ましい。8W/cm²より高い照度の光源は、発熱量が大きいため、耐熱性の弱い記録媒体が変形したり、漏れ光が多くなりヘッドノズル面上でインクが硬化してしまうなどの問題が生じうる。また、高い照度の光源は、消費エネルギーが高く、光源スペースが大きく、コストが上昇する。

【0195】

本発明の印画物の製造方法において、活性エネルギー線は、インク液滴が記録媒体に着弾してから0.001秒～1.0秒の間に照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～0.5秒の間に照射される。高精細な画像を形成するためには、着弾から照射までのインターバルができるだけ短いことが好ましい。

【0196】

活性エネルギー線の照射方法は特に限定されず、例えば下記の方法で行うことができる。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し、インク着弾から一定時間後に照射が行う。さらに、駆動を伴わない別の光源からも光を照射して硬化を完了させる（特開昭60-132767号公報を参照）。あるいは、光ファイバーを用いて光照射をしたり、コリメートされた光源からの紫外線をヘッドユニット側面に設けた鏡面にて反射させ、記録部へ光照射したりしてもよい（米国特許第6,145,979号明細書を参照）。

10

20

30

40

50

【0197】

また、活性エネルギー線の照射を2段階に分けてもよい。例えば、まずインク着弾後0.001~2.0秒の間に前述の方法で活性エネルギー線を照射し、かつ、全印字終了後、さらに活性エネルギー線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性エネルギー線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

【0198】

本発明の印画物の製造方法では、記録媒体上にインクが着弾し、活性エネルギー線を照射して硬化した後の総インク膜厚が2~20 μm であることが好ましい。記録媒体のカールや皺、記録媒体の質感変化を抑制するためである。「総インク膜厚」とは、記録媒体に描画されたインクの膜厚の最大値を意味する。単色であっても、2色重ね(2次色)、3色重ね、4色重ね(白インクベース)であっても、それらの総インク膜厚が2~20 μm であることが好ましい。

10

【0199】

本発明の印画物の製造方法は、1)重合性モノマーとして、電子密度の低いモノマーと電子密度の高いモノマーとを組み合わせていること、2)画像形成時の活性線エネルギー線が波長305~410nmに照度8W/cm²以下かつ積算光量20~200mJ/cm²の範囲内であるとするところである。それにより、熱に弱い基材に対しても熱ダメージを与えることなく、耐候性を有する画像を提供することができる。

20

【0200】

まず、1)重合性モノマーとして、電子密度の低いモノマーと電子密度の高いモノマーとを組み合わせているので光感度が高い。光感度が高い理由は、電荷移動錯体重合が生じるためであると考えられる。しかも、光感度が印刷環境によって劣化することもない。そのため、2)照射する活性エネルギー線を低照度かつ低積算光量にしても、耐候性を有する画像を形成できる。

【0201】

記録媒体上に形成されたインク硬化物(画像)の25%の貯蔵弾性率E'(25%)は、 $9.0 \times 10^8 \sim 2.0 \times 10^9 \text{ Pa}$ であることが好ましい。インク硬化物(画像)の貯蔵弾性率E'は、以下の条件で測定することができる。

試料サイズ 幅: 5mm

ギャップ: 20mm

膜厚: 基材から剥離して単膜を実測

測定装置: RSAIII(セイコーインスツルメント社製)

昇温条件: -20~120 5 /分

周波数: 1Hz

30

【0202】

インク硬化物(画像)の貯蔵弾性率E'は、インクに含まれる成分で調整されうる。例えば、1)インクに含まれる電子受容性モノマー(A)を、マレイミドとマレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの一方または両方とを、所定の割合で組み合わせること、2)インクに含まれる重合性モノマーにおける、単官能モノマーの割合を所定の範囲内とすること、などにより調整されうる。

40

【0203】

本発明の印画物の製造方法は、インクジェット記録装置(インクジェットプリンタ)を用いて行うことができる。インクジェット記録装置の例には、シリアルヘッド方式の記録装置と、ラインヘッド方式の記録装置とが含まれるが、これらに限定されない。以下において、図面を参照しながら各記録装置を説明するが、インクジェット記録装置はこれらに限定されない。

【0204】

図1は、シリアルヘッド方式のインクジェット記録装置の正面図であり、装置の要部構成を示している。記録装置1は、ヘッドキャリッジ2、記録ヘッド3、照射手段4、ブラ

50

テン部 5 などを備える。記録装置 1 は、記録媒体 P の下にプラテン部 5 が設置されている。プラテン部 5 は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録媒体 P を通過した紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を安定に再現できる。

【0205】

記録媒体 P は、ガイド部材 6 に案内され、搬送手段（図示せず）の作動により、図 1 の紙面における手前から奥に移動する。ヘッド走査手段（図示せず）は、ヘッドキャリッジ 2 を Y 方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ 2 に保持された記録ヘッド 3 の走査を行なう。

【0206】

ヘッドキャリッジ 2 は、記録媒体 P の上側に対向して設置され、記録媒体 P に印刷する画像の色の数に応じて、記録ヘッド 3 を複数個具備する。記録ヘッド 3 は、吐出口 3 1 を記録媒体 P に向けて配置される。図 1 の記録装置のヘッドキャリッジ 2 は、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の 4 種類の記録ヘッド 3 を収納しているが、ヘッドキャリッジ 2 に収納される記録ヘッド 3 の色数は適宜設定される。

10

【0207】

記録ヘッド 3 の内部には、複数のインク室が配置され、各インク室に吐出手段が備えられている（図示せず）。吐出手段とは、例えばピエゾ素子である。記録ヘッド 3 の内部に配置されたインク室には、インク供給手段（図示せず）によって活性エネルギー線硬化型インクが供給される。インク室に供給された活性エネルギー線硬化型インクは、吐出手段の作動により、吐出口 3 1 から記録媒体 P に向けて吐出される。

20

【0208】

記録ヘッド 3 の吐出口 3 1 から吐出されるインクジェットインクは、前述の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクであり、活性エネルギー線が照射されることで、重合開始剤の作用によって重合性モノマーの架橋や重合反応が生じて硬化する性質を有する。

【0209】

記録ヘッド 3 は、ヘッド走査手段の駆動により、Y 方向に沿って記録媒体 P の一端から他端まで走査することができる。記録ヘッド 3 は、走査しながら、記録媒体 P の一定領域（着弾可能領域）にインクジェットインクの液滴を吐出し、着弾させる。

【0210】

記録ヘッド 3 の走査を適宜回数行ない、一の着弾可能領域にインクの吐出を行なった後、搬送手段で記録媒体 P を図 1 の紙面における手前から奥に適宜移動させる。再び、記録ヘッド 3 の走査を行ないながら、記録ヘッド 3 により前記一の着弾可能領域に隣接する着弾可能領域にインクジェットインクの液滴を吐出し、着弾させる。

30

【0211】

上述の操作を繰り返して、記録媒体 P にインクジェットインクの液滴の集合体からなる画像が形成される。

【0212】

照射手段 4 は、ヘッドキャリッジ 2 の両脇に、記録媒体 P に対してほぼ平行に固定して設置される。照射手段 4 は、前述の特定波長領域の紫外線を発光する照射光源 8 と、特定の波長の紫外線を透過するフィルター（不図示）とを備える。

40

【0213】

照射手段 4 の照射領域は、記録ヘッド 3 による着弾可能領域と同じか、またはそれよりも大きければよい。

【0214】

インク吐出口 3 1 に光があたることを抑制するために、記録ヘッド 3 全体を遮光したり、さらに、照射手段 4 と記録媒体 P の距離 h_1 よりも、記録ヘッド 3 のインク吐出部 3 1 と記録材料 P との距離 h_2 を大きくしたり（ $h_1 < h_2$ ）、記録ヘッド 3 と照射手段 4 との距離を大きくしたりすることが好ましい。また、記録ヘッド 3 と照射手段 4 の間を蛇籠構造 7 にすると好ましい。

【0215】

50

図2は、ラインヘッド方式のインクジェット記録装置の上面図であり、装置の要部構成を示している。記録装置1は、複数の記録ヘッド3が固定配置されたヘッドキャリッジ2と、照射手段4とを有する。

【0216】

ヘッドキャリッジ2に備えられた複数の記録ヘッド3は、記録媒体Pの全幅をカバーするように配置されている。

【0217】

照射手段4は、ヘッドキャリッジ2よりも記録媒体Pの搬送方向の下流側に配置されている。照射手段4は複数のLED光源を有しており、複数のLED光源は記録媒体Pの全幅をカバーするように配置されている。つまり照射手段4は、インク印字面全域をカバーするように配置されている。各LED光源は、例えば395nmに最高照度を有する。

10

【0218】

ラインヘッド方式のインクジェット記録装置1では、ヘッドキャリッジ2及び照射手段4は固定されており、記録媒体Pのみが搬送される。搬送される記録媒体Pに、固定配置された記録ヘッド3から吐出されたインク液滴が着弾し、着弾したインクに照射手段4からの光が照射され、インクが硬化する。それにより、画像が形成される。

【実施例】

【0219】

以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

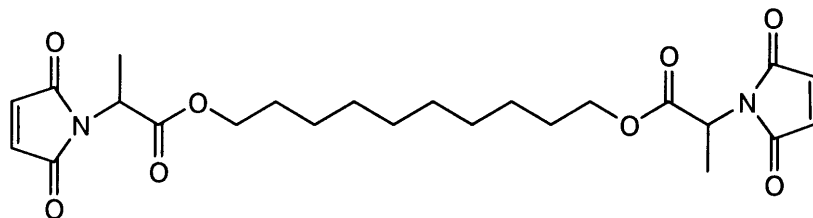
20

【0220】

(合成例1) マレイミド1の合成

【化24】

マレイミド1



30

【0221】

特許第3599160号公報に記載の方法で、2-マレイミド-2-メチル酢酸を合成した。次いで、攪拌機、減圧装置およびトラップを備えた300mLナス型フラスコに、2-マレイミド-2-メチル酢酸33.8g、1,10-デカンジオール16.7g、p-トルエンスルホン酸一水和物4.47g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.35g、およびトルエン20mLを順次仕込んだ。そして、減圧下、生成する水とトルエンを共沸留去しながら、反応温度80で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、得られる溶液を室温まで冷却し、酢酸エチル300mLに溶解させて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mLで3回、飽和食塩水100mLで1回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥させた後、濃縮してマレイミド1を22.3g得た。マレイミド1は、室温で固体であった。

40

【0222】

得られたマレイミド1のNMRの測定結果を以下に示す。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 6.74 (s, 4H, -CH=CH-), 4.78 (q, 2H, N-CH-), 4.08 - 4.18 (m, 4H, -(C=O)-O-CH₂-), 1.58 - 1.65 (m, 10H, -CH₂-, -CH₃), 1.20 - 1.28 (m, 12H, -CH₂-).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): 169.8 [N-(C=O)], 169.6 [-(C=O)-O-], 134.3 (-CH=CH-), 65.8 [-(C=O

50

) - O - CH₂ -], 47.5 (N - CH -), 29.1 (- CH₂ -), 28.9 (- CH₂ -), 28.0 (- CH₂ -), 25.4 (- CH₂ -), 25.0 (- CH₂ -), 15.1 (- CH₃) .

【0223】

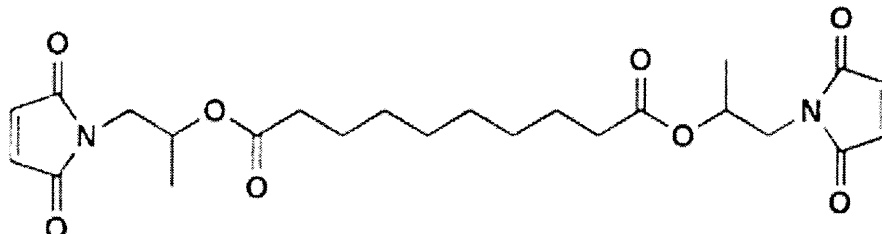
マレイミド1の不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0.27である。

【0224】

(合成例2)マレイミド2の合成

【化25】

マレイミド2



10

【0225】

文献「有機合成化学協会誌第23巻第2号(1965)」に記載の方法で、N- -ヒドロキシプロピルマレイミドを合成した。次いで、攪拌機、減圧装置およびトラップを備えた300mLナス型フラスコに、N- -オキシイソプロピルマレイミド5.0g、セバシン酸3.03g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.7g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.05g、およびトルエン20mLを順次仕込んだ。そして、減圧下、生成する水とトルエンを共沸留去しながら、反応温度80で12時間攪拌して、反応させた。反応終了後の溶液を室温まで冷却し、酢酸エチル300mLに溶解させて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mLで3回、飽和食塩水100mLで1回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥させた後、濃縮してマレイミド2を3.3g得た。マレイミド2は、室温で固体であった。

20

【0226】

得られたマレイミド2のNMRの測定結果を以下に示す。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : 6.72 (s, 4H, -CH=CH-), 5.12 - 5.14 (m, 2H, -(C=O)-O-CH-), 3.58 - 3.71 (m, 4H, N-CH₂-), 2.22 (t, 4H, -O-(C=O)-CH₂-), 1.54 (brs, 4H, -CH₂-), 1.22 - 1.42 (m, 8H, -CH₂-), 1.24 (d, 6H, -CH₃) .

30

¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) : 173.3 [-(C=O)-O-], 170.5 [N-(C=O)], 134.1 (-CH=CH-), 68.0 [-(C=O)-O-CH-], 41.9 (-N-CH₂-), 34.2 [-O-(C=O)-CH₂-], 29.0 (-CH₂-), 28.9 (-CH₂-), 24.6 (-CH₂-), 17.6 (-CH₃) .

【0227】

マレイミド2の不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0.27である。

40

【0228】

DEM : マレイン酸ジエチル (黒金化成社製) (不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0.27である)

DBM : マレイン酸ジブチル (黒金化成社製) (不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0.27である)

DOM : マレイン酸ジオクチル (黒金化成社製) (不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0.27である)

DIPF : フマル酸ジイソプロピル (黒金化成社製) (不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0.30である)

50

【0229】

[電子供与性モノマー(D)]

T E G D V E : トリエチレングリコールジビニルエーテル(日本カーバイト社製)(不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0 . 5 4 である)

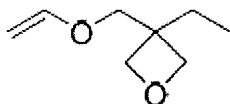
D E G D V E : ジエチレングリコールジビニルエーテル(B A S F 社製)(不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0 . 5 4 である)

D E G M V E : ジエチレングリコールモノエチルビニルエーテル(丸善石油社製)(不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0 . 5 4 である)

D D V E : ドデシルビニルエーテル(B A S F 社製)(不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0 . 5 3 である)

E O X T V E : エチルオキセタンメチルビニルエーテル(丸善石油社製)(不飽和結合を構成する炭素原子の電荷は - 0 . 5 3 である)

【化26】



【0230】

[重合開始剤]

T P O (ホスフィンオキシド系光開始剤、B A S F 社製)

I T X (チオキサントン系光増感剤、A c e t o C h e m i c a l 社製)

【0231】

[重合禁止剤] T E M P O (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニル - N - オキシル)

【0232】

[色材] C . I . p i g m e n t Y e l l o w 1 5 0

【0233】

[顔料分散剤] ソルスパス 2 4 0 0 0 G R : (ルーブリゾール社製)

【0234】

<顔料分散体の調製>

表1(実施例1~19)および表2(比較例1~7)に記載の組成に従って、重合性モノマー、重合禁止剤、顔料分散剤および顔料をステンレスビーカーに入れ、60のホットプレート上で加熱しながら1時間かけて攪拌、混合して溶解させた。次いで、この溶液に表1に記載の色材を添加した後、直径0.5mmのジルコニアビーズと共にポリ瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて6時間分散処理を行ったあと、ジルコニアビーズを取り除き、顔料分散体を得た。

【0235】

10

20

30

【表 1】

	配合比 (重量部)																						
	マレイミド		マレイン酸 (フマル酸) エステル					ビニルエーテル					重合禁止剤	顔料分散剤	顔料								
	MI-1	MI-2	DBM	DBM	DOM	DEF	DIPP	DBF	DOF	TEGDVE	DDVE	DEGDVE				DEGMVE	EOXTIVE	TEMPO	ノルハース 24000GR	C. I. pigment Yellow150			
実施例1	46.9		10.0												27.3	5.2				0.05	1.0	2.5	
実施例2	49.1		4.0												26.5	9.8					0.05	1.0	2.5
実施例3	44.3		17.0												28.2						0.05	1.0	2.5
実施例4	42.9		10.0												31.1	5.5					0.05	1.0	2.5
実施例5	57.2		10.0												17.6	4.6					0.05	1.0	2.5
実施例6	49.8		8.0												31.7						0.05	1.0	2.5
実施例7	41.1		15.0												19.6	13.7					0.05	1.0	2.5
実施例8	50.7		10.0													5.6	23.1				0.05	1.0	2.5
実施例9	48.1		10.0													5.4	18.0	8.1			0.05	1.0	2.5
実施例10	48.7		10.0													5.4	18.2			7.2	0.05	1.0	2.5
実施例11	45.1			13.0											26.3	5.0					0.05	1.0	2.5
実施例12	43.9			10.0	5.0										25.6	4.9					0.05	1.0	2.5
実施例13	46.9					10.0									27.3	5.2					0.05	1.0	2.5
実施例14	46.0									11.5					26.8	5.1					0.05	1.0	2.5
実施例15	45.1										13.0				26.3	5.0					0.05	1.0	2.5
実施例 16	43.9			10.0								5.0			25.6	4.9					0.05	1.0	2.5
実施例 17		45.7	10.0												28.3	5.4					0.05	1.0	2.5
実施例 18	50.6		10.0												29.5	5.6					0.05	1.0	2.5
実施例19	46.9		10.0												27.3	5.2					0.05	1.0	2.5

10

20

30

40

【表 2】

	配合比 (重量部)																
	マレイミド		マレイン酸 (フマル酸) エステル						ビニルエーテル					重合禁止剤	顔料分散剤	色材	
	MI-1	MI-2	DEM	DBM	DOM	DEF	DIPF	DBF	DOF	TEGDVE	DDVE	DEGDVE	DEGMVE				EOXTVE
比較例1	49.0		3.5								26.0	10.9			0.05	1.0	2.5
比較例2	42.5		17.5								24.8	4.7			0.05	1.0	2.5
比較例3	40.3		10.0								33.6	5.6			0.05	1.0	2.5
比較例4	58.5		9.0								17.3	4.7			0.05	1.0	2.5
比較例5	50.1		7.5								31.9				0.05	1.0	2.5
比較例6	40.8		15.0								19.0	14.6			0.05	1.0	2.5
比較例7	51.0										27.0	11.4			0.05	1.0	2.5

< インクの調製 >

表 1 および表 2 に示される実施例または比較例の顔料分散体 (93 . 0 質量部) を攪拌しながら、重合開始剤 (T P O 5 . 0 質量部、 I T X 2 . 0 質量部) を添加した。得られた溶液を、1 μ m メンブランフィルターで濾過して、実施例と比較例のインクジェットインクを調製した。得られたインク組成を、表 3 および表 4 に示す。ただし実施例 18 では、重合開始剤を添加せずに、顔料分散体自体をインクジェットインクとした。

【 0 2 3 8 】

【表 3】

	インク配合比 (質量部)										開始剤								
	官能基比					マレイン酸 (フマル酸) エステル													
	MI/エステル	MI/VE	A/D	mol比		マレイン酸 (フマル酸) エステル													
				単官能モノマー比 %	MI-1	MI-2	TEG DVE	DDVE	DEG DVE	DEG MVE		EOX TVE	DEM	DBM	DOM	DEF	DIPF	DBF	DOF
実施例1	77/23	40/60	46/54	26	46.9		27.3	5.2				10.0							7.0
実施例2	90/10	40/60	43/57	23	49.1		26.5	9.8				4.0							7.0
実施例3	65/35	40/60	51/49	30	44.3		28.2					17.0							7.0
実施例4	76/24	35/65	42/58	26	42.9		31.1	5.5				10.0							7.0
実施例5	81/19	55/45	60/40	28	57.2		17.6	4.6				10.0							7.0
実施例6	82/18	40/60	45/55	15	49.8		31.7					8.0							7.0
実施例7	66/34	40/60	50/50	45	41.1		19.6	13.7				15.0							7.0
実施例8	79/21	40/60	46/54	25	50.7			5.6	23.1			10.0							7.0
実施例9	78/22	40/60	51/49	28	48.1			5.4	18.0	8.1		10.0							7.0
実施例10	78/22	40/60	51/49	28	48.7			5.4	18.2			10.0							7.0
実施例11	77/23	40/60	46/54	26	45.1		26.3	5.0					13.0						7.0
実施例12	76/24	40/60	47/53	27	43.9		25.6	4.9					10.0	5.0					7.0
実施例13	77/23	40/60	46/54	26	46.9		27.3	5.2						10.0					7.0
実施例14	77/23	40/60	46/54	26	46.0		26.8	5.1							11.5				7.0
実施例15	77/23	40/60	46/54	26	45.1		26.3	5.0								13.0			7.0
実施例16	76/24	40/60	47/53	27	43.9		25.6	4.9					10.0					5.0	7.0
実施例17	77/23	40/60	46/54	26		45.7	28.3	5.4				10.0							7.0
実施例18	79/21	40/60	46/54	25	50.6		29.5	5.6				10.0							7.0
実施例19	77/23	40/60	46/54	26	46.9		27.3	5.2				10.0							7.0

10

20

30

40

【表 4】

	官能基比		mol比 単官能 モノマー比 %	マレイミド		ビニルエーテル						マレイン酸 (フマル酸) エステル						開始剤	
	MI/エステル	MI/VE		A/D	MI-1	MI-2	TEG DVE	DDVE	DEG DVE	DEG MVE	EOX TVE	DEM	DBM	DOM	DEF	DIPF	DBF		DOF
比較例1	91/9	40/60	42/58	49.0		26.0	10.9				3.5							7.0	
比較例2	64/36	40/60	51/49	42.5		24.8	4.7				17.5							7.0	
比較例3	74/26	32/68	39/61	42.0		31.9	5.5				10.0							7.0	
比較例4	82/18	56/44	61/39	60.0		17.7	4.8				7.0							7.0	
比較例5	83/17	40/60	45/55	50.1		31.9					7.5							7.0	
比較例6	66/34	40/60	50/50	40.8		19.0	14.6				15.0							7.0	
比較例7	100/0	40/60	40/60	51.0		27.0	11.4											7.0	

10

20

30

40

各実施例および比較例のインクジェットインクについて、下記の項目について評価を行った。

【0241】

(密着性)

実施例および比較例の各インクを、コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512Lを搭載したUV硬化型プリンタに装填した。ヘッド温度を「75 以下であってインクの粘度が10 mPa・sとなる温度」、あるいは75 でもインクの粘度が10 mPa・s超となる場合は「75 」に設定した。そして塩化ビニル基材(メタマーク社製 MD-5)にインク液滴を吐出して、厚み30 μmの塗膜を成膜した。実施例19では、塩化ビニル基材を50 に加熱した。インク液滴の1滴あたりの量は42 p l、周波数は8 kHzとした。塩化ビニル基材に成膜した塗膜に、紫外線ランプ(Fusion Hバルブ(LH-6))で、積算光量100 mJ/cm²の光を照射してベタ画像を形成した。形成したベタ画像の密着性を、JIS K5600-5-6の方法で評価した。密着性の評価は、以下の基準で行った。

: 剥がれなし

: 剥がれなし、1~2カ所欠けあり。

: 1/4程度剥がれる

x: 1/2以上剥がれる

【0242】

(硬化収縮)

実施例および比較例の各インクを、紫外線ランプ(Fusion Hバルブ(LH-6))を積んだインクジェットプリンタを用いて、720 dpi x 720 dpi(8 Pass 双向印刷)の条件で35 μm PETに、厚み30 μmの塗膜を形成した。実施例19では、塩化ビニル基材を50 に加熱した。形成した塗膜に、積算光量が100 mJ/cm²になるように、紫外線照射して画像を得た。画像の硬化収縮状態を下記評価基準にて目視で評価した。

: カールしていない

: 若干凹状にカールしている

: 大きく凹状にカールしている

x: 波打ちカールしている

【0243】

(出射性)

実施例および比較例の各インクを、-20 で3日間保管した。保存後のインクを、コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512Lを搭載したUV硬化型プリンタに装填した。そして、ヘッド温度を「75 以下であってインクの粘度が10 mPa・sとなる温度」、あるいは75 でもインクの粘度が10 mPa・s超となる場合は「75 」に設定した。そして、1L相当のインクを、1滴の液滴量42 p l、8 kHzの周波数の条件で、60分間連続的に吐出させた。そして、欠ノズルの数をカウントして、インクの出射性を評価した。インクの出射性の評価は、以下の基準で行った。

: 欠ノズルが発生せず

x: 欠ノズルが全体の10%以上発生した

【0244】

(光硬化感度)

実施例および比較例の各インクを、コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512Lを搭載したUV硬化型プリンタに装填した。そして、PET基材上に、画像解像度720 x 720 dpiのベタ画像を形成した後、紫外線ランプ(Fusion Hバルブ(LH-6))で50、100 mJ/cm²の光量になるように、段階的にUV照射した。それぞれの光量となるようにUV照射後のベタ画像を触診して、硬化の程度を観察した。光硬化感度を、以下の基準で評価した。

: 光量50 mJ/cm²で硬化した

10

20

30

40

50

：光量 50 mJ / cm² では硬化しないが、光量 100 mJ / cm² では硬化した
 ×：光量 100 mJ / cm² では硬化しなかった

【0245】

【表5】

	備考	評価結果				
		密着性	硬化収縮	出射性	出射性 (-20°C3日間保存後)	硬化感度
実施例1		○	○	○	○	◎
実施例2		○	○	○	○	◎
実施例3		○	○	○	○	◎
実施例4		○	○	○	○	◎
実施例5		○	○	○	○	◎
実施例6		○	○	○	○	◎
実施例7		○	◎	○	○	◎
実施例8		◎	○	○	○	◎
実施例9		◎	○	○	○	◎
実施例10		◎	○	○	○	◎
実施例11		○	◎	○	○	◎
実施例12		○	◎	○	○	◎
実施例13		○	○	○	○	○
実施例14		○	◎	○	○	○
実施例15		○	◎	○	○	○
実施例16		○	◎	○	○	○
実施例17		○	○	○	○	◎
実施例18		○	○	○	○	◎
実施例19	基材50°C加熱	◎	○	○	○	◎
比較例1		△	×	○	×	◎
比較例2		×	○	○	○	×
比較例3		×	△	○	○	◎
比較例4		×	△	○	○	◎
比較例5		×	×	○	○	◎
比較例6		×	○	○	○	◎
比較例7		△	×	×	×	◎

10

20

30

【0246】

まず比較例7では、電子受容性モノマー(A)がマレイミドだけであったため、硬化感度以外のいずれの評価項目も不十分であった。比較例1は、電子受容性モノマー(A)のマレイミドの割合が高すぎ、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの割合が低すぎるので、インク硬化物の硬化収縮が生じやすかった。また、出射性も低下した。出射性の低下は、インク中でのマレイミドの析出によるものと考えられる。

【0247】

比較例2は、電子受容性モノマー(A)のマレイミドの割合が低すぎ、マレイン酸エステルおよびフマル酸エステルの割合が高すぎるので、インク硬化物の記録媒体への密着性が低い。さらには、硬化感度が十分でなかった。

【0248】

比較例3および4では、電子受容性モノマー(A)と電子供与性モノマー(D)の配合比率が50/50から乖離しすぎているために、インク硬化物が十分に記録媒体に密着しなかった。モノマーの一部が硬化せずに残存したためと推察される。

【0249】

比較例5では、重合性モノマーにおける単官能モノマーの割合が低すぎるため、インク硬化物の記録媒体への密着性が低く、硬化収縮も生じた。また、インク硬化物の貯蔵弾性

40

50

率が高まりすぎ、脆性が高かった。比較例 6 では、重合性モノマーにおける単官能モノマーの割合が高すぎるため、インク硬化物の記録媒体への密着性が低かった。

【0250】

これに対して、実施例 1 ~ 19 では、いずれの評価項目でも十分な評価が得られた。実施例 8 ~ 10 は、ジエチレングリコールジビニルエーテルを含むため、インク硬化物の記録媒体に対する密着性が高かった。また、フマル酸エステルを含む実施例 13 ~ 16 よりも、マレイン酸エステルを含む他の実施例の方が、硬化感度が高かった。

【0251】

実施例 19 は、実施例 1 と同様のインクを用いているものの、記録媒体を加熱したため、インク硬化物の記録媒体に対する密着性が実施例 1 よりも高かった。

10

【0252】

図 5 A は、実施例 1 および実施例 12 のインクジェットインクの硬化物（1 日経過後）の貯蔵弾性率 E' を、動的粘弾性測定したスペクトルである。図 5 B は、動的粘弾性測定で求めた貯蔵弾性率 E' と損失弾性率とから求めた損失正接（loss tangent: $\tan \delta$ ）を示すグラフである。図 5 A に示されるように、室温付近での貯蔵弾性率 E' は実施例 1 と実施例 12 とで差異がほとんど見られない。一方で、図 5 B に示されるグラフから、実施例 1 のインクジェットインクの硬化物のガラス転移温度 T_g は 110 と算出され、実施例 12 のインクジェットインクの硬化物のガラス転移温度 T_g は 80 と算出された。

【0253】

このように、インクジェットインクに含まれるマレイン酸エステルのアルキル基を、エチル基（実施例 1）から、ブチル基や 2-エチルヘキシル基のようなバルキーなアルキル基（実施例 12）とすることで、インク硬化物の室温付近での貯蔵弾性率 E' を変化させることなく、ガラス転移温度を低下させることができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0254】

本発明のインクジェットインクは、電荷移動錯体重合を利用したインクの高硬化感度と、酸素による重合阻害を受けにくいという特性を維持しつつ、インク硬化物（画像）の記録媒体への密着性が高い。そのため、特に塩化ビニルなどの濡れ性の低い記録媒体にも、密着性の高い印画物を形成しやすい。

【符号の説明】

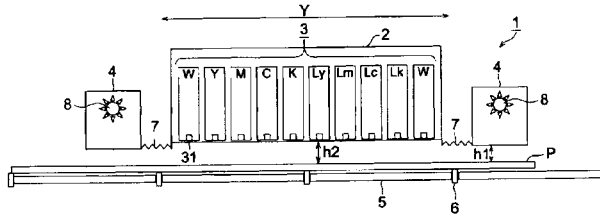
30

【0255】

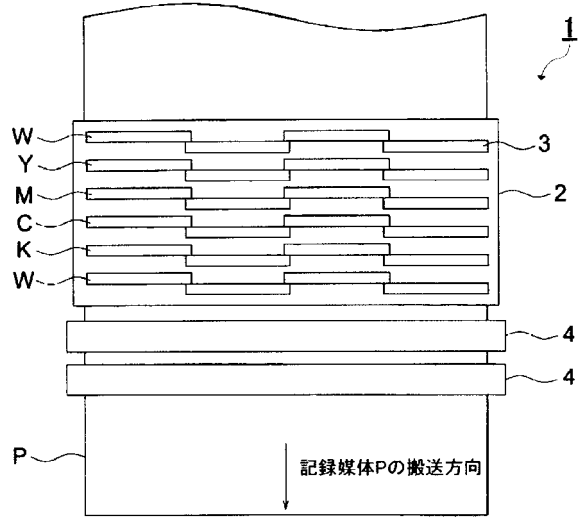
- 1 記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 記録ヘッド
- 31 吐出口
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- 8 照射光源
- P 記録媒体

40

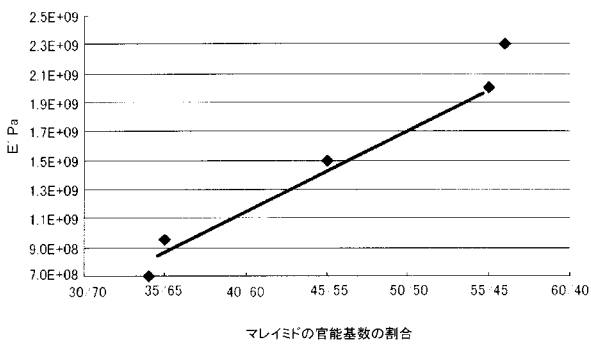
【 図 1 】



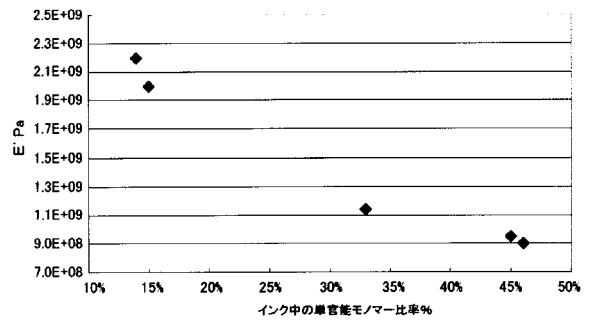
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

図 5A

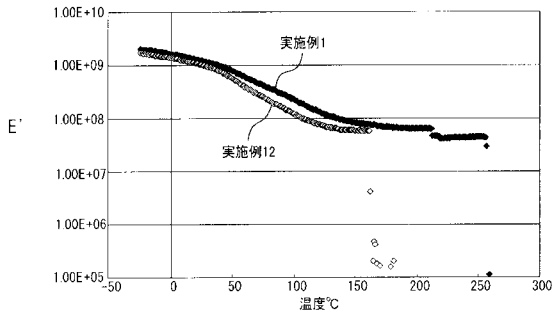
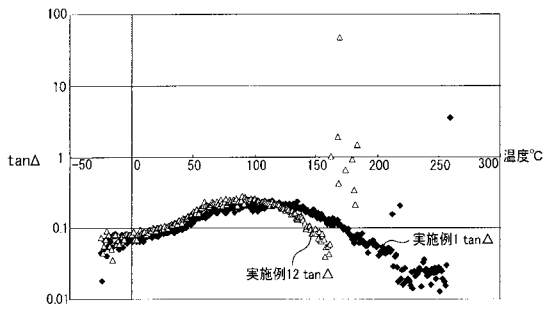


図 5B



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 愛

東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタエスエス株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 HA07 HA37 HA44

2H186 AB05 AB11 BA08 DA09 DA10 FB04 FB15 FB34 FB35 FB37

FB38 FB39 FB44 FB46 FB48 FB55

4J039 AD21 BC12 BC20 BC36 BC50 BE01 BE24 EA05 EA10 EA43

FA02 GA24