

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5098397号
(P5098397)

(45) 発行日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

B 4 1 M 5/00 E

B 4 1 M 5/00 A

請求項の数 6 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2007-87236 (P2007-87236)
 (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29)
 (65) 公開番号 特開2008-247939 (P2008-247939A)
 (43) 公開日 平成20年10月16日 (2008.10.16)
 審査請求日 平成22年3月11日 (2010.3.11)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタホールディングス株式会社
 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 鷲田 公一
 (74) 代理人 100155620
 弁理士 木曾 孝
 (74) 代理人 100131587
 弁理士 飯沼 和人
 (72) 発明者 中村 正樹
 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
 タ I J 株式会社内

審査官 桜田 政美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク、及びインクジェット記録方法

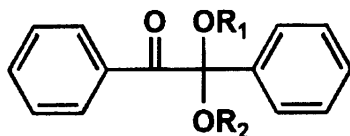
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも水、水溶性溶媒、エチレン性不飽和基を有する化合物、及び下記一般式 (1) で表される光開始剤を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【化 1】

一般式(1)



(式中、両ベンゼン環の少なくとも 1 つに - X - Y 基を少なくとも 1 つ有し、両ベンゼン環には更にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基を有してもよく、 - X - Y 基において、X は O または S を表し、Y はアルキレン - Z (Z は水酸基、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩または 4 級アンモニウム塩)、(アルキレン - O)_n - H (n = 1 ~ 9)、(アルキレン - O)_n - スルホン酸塩を表し、R₁、R₂ は置換または未置換のアルキル基を表す)

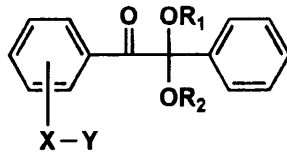
【請求項 2】

前記一般式 (1) に前記 - X - Y 基を有する光開始剤が下記一般式 (A)、(B)、(

C) から選ばれる光開始剤であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットインク。

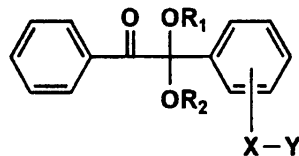
【化 2】

一般式(A)

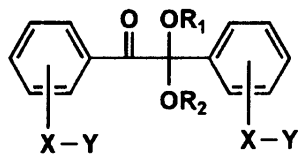


10

一般式(B)



一般式(C)



20

(式中、-X-Y基、R₁、R₂は一般式(1)のそれらと同義であり、両ベンゼン環には更にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基を有してもよい)

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和基を有する化合物の少なくとも1つが分子量6000以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェットインク。

30

【請求項 4】

前記エチレン性不飽和基を有する化合物の少なくとも一つが親水性主鎖に複数の側鎖を有し、側鎖にエチレン性不飽和基を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

pHが5.5以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか1項に記載のインクジェットインクを用いて、インクジェットヘッドから記録媒体上に吐出させた後、紫外線を照射し、画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、普通紙記録に際してフェザリングが良好で、更にインク吸収性の少ない、またはインク吸収性のない媒体に対してピーディングやカラーブリード等のない、記録に適する活性光線硬化型のインクジェットインクと、その記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

インクジェット記録方法は比較的簡単な装置で高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。また、使用される用途も多岐に亘り、それぞれの目的にあった記録媒体あるいはインクが使用される。特に、近年では記録速度の大幅な向上がみられ、軽印刷用途にも耐え得る性能を持つプリンターの開発も行われている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、インクジェットプリンターにおいて、その性能を引き出すためにはインクの吸収性を付与したインクジェット専用紙が必要である。

【 0 0 0 4 】

インクの吸収性があまりないコート紙やアート紙、もしくは吸収性の全くないプラスチックフィルム上に記録する際には、異色インク液体同士が記録媒体上で混ざり色濁りを起こすブリード等の課題があり、インクジェットに対して記録媒体の多様性をもたせる上で課題となっていた。

10

【 0 0 0 5 】

上記の課題において、室温において固体のワックス等を素材とするホットメルト型インク組成物を用い、加熱等により液化し、何らかのエネルギーを加えて噴射させ、記録媒体上に付着しつつ冷却固化して記録ドットを形成するホットメルト型インクジェット記録方法が提案されている。このインクは室温で固体であるために取り扱い時に汚れることなく、また溶融時のインク蒸発量が実質無いためノズルの目詰まりがない。

【 0 0 0 6 】

更に、付着後直ちに固化するため色にじみも少なく、紙質に関係なく良好な印刷品質を提供するインク組成物が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。

20

【 0 0 0 7 】

しかしながら、このような方法で記録された画像はインクドットが柔らかいワックス状であるため、ドットの盛り上がり起因する品質の劣化や、擦過性能の不足等の課題があった。

【 0 0 0 8 】

一方、色材と重合性材料を用いたインクを吐出し、紫外線を露光することにより硬化するインクジェットUVインクが開示されている（例えば、特許文献 3 参照）。この場合、インク全体を硬化させることから画像部分が厚くなり、非画像部との光沢の差が大きくなって、不自然な画像を与えてしまうため自然な感じの画像は得られない。

30

【 0 0 0 9 】

光沢差をなくすために、顔料と重合性材料を有機溶剤に溶解させた溶剤系UVインクが提案されている（例えば、特許文献 4 参照）。この場合は、画像部の厚みは抑えられ、光沢の問題も改善されるが、一方有機溶剤による臭気などの作業環境の悪化を伴うなどの本質的な欠点をもっており、実用化されていない。

【 0 0 1 0 】

上記の画像部の光沢の改善と臭気の問題の解決のために、水系の紫外線重合モノマー（例えば、特許文献 5 参照）、水溶性の架橋性ポリマーを用いた水系紫外線硬化インクが提案されている（例えば、特許文献 6 参照）。確かにこれらのインクを用いると画像部の光沢の改善と臭気の問題が解決されるが、UVインク特有の問題のためにはまだ画質的には不十分なものであった。

40

【 0 0 1 1 】

このUVインク特有の問題とは、インク中には大量の色材が入っているためその色材によりUV光源より照射される紫外線の多くが吸収され、硬化に多くの光量を必要とすることである。一般には、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインクの順に硬化させるのに必要な光量は増大するため、特にブラックインクでの光硬化感度を上げることが、広く望まれていた。光硬化感度を上げる方法として、増感剤を加える、光開始剤をより長波な開始剤にするなどが知られているが、ほとんどが油性性のものであり、水溶性のもので実用化されているものはない。

【 0 0 1 2 】

50

提案されているものとしては、特開平 6 - 2 2 8 2 1 8 号公報にはヒドロキシエトキシ基を 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、またはベンゾフェノンに導入した開始剤、特開 2 0 0 3 - 1 9 2 7 1 2 号公報にはポリアルキレンオキシド基を 1 位に置換したアルキルフェノン誘導体、特開 2 0 0 1 - 5 2 5 8 8 7 号公報にはハロメチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン陰イオンの光重合開始剤、特開 2 0 0 0 - 2 7 3 1 1 0 号公報にはシクロアルカノール構造を有する水溶性光開始剤、特開 2 0 0 0 - 1 8 6 2 4 2 号公報には 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンのエチレンオキシド付加物、特開 2 0 0 5 - 3 0 7 1 9 9 号公報にはアシル水溶性ホスフィン、米国特許第 6 , 5 0 0 , 8 7 5 号明細書には 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンのエチレンオキシド付加物などがある。

10

【 0 0 1 3 】

しかしながら、これらの光開始剤は水には少量しか溶けないか、また水溶性を上げる意図で長いポリエチレンオキシド基を導入した結果、分子量が大きくなり、インク中に入れられる光開始剤のモル数（分子数）が少なくなる欠点があった。

【 0 0 1 4 】

また、波長 4 2 0 n m まで吸収感度を有して、ブラックインクでも十分に硬化できると言われているホスフィン系開始剤として、特開 2 0 0 5 - 3 0 7 1 9 9 号公報記載の化合物が提案されているけれども、エームズなどの安全性の問題があることと、波長 4 2 0 n m まで吸収感度をもつために逆に蛍光灯下でも硬化する危険があることで、インク保存性、作業性の点から、上記水系紫外線硬化インクとしては好ましくはない。

20

【特許文献 1】米国特許第 4 , 3 9 1 , 3 6 9 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4 , 4 8 4 , 9 4 8 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4 , 2 2 8 , 4 3 8 号明細書

【特許文献 4】特公平 5 - 6 4 6 6 7 号公報

【特許文献 5】特開平 7 - 2 2 4 2 4 1 号公報

【特許文献 6】国際公開第 0 6 / 8 0 1 3 9 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、光硬化感度が高く、特にブラックインクでも光硬化感度が高く、蛍光灯下でも取り扱いが容易なインクジェットインク、及び該インクジェットインクを用いた記録方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【 0 0 1 7 】

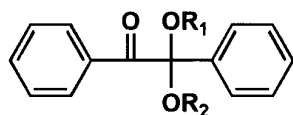
1 . 少なくとも水、水溶性溶媒、エチレン性不飽和基を有する化合物、及び下記一般式 (1) で表される光開始剤を含有することを特徴とするインクジェットインク。

【 0 0 1 9 】

【化 1】

40

一般式(1)



【 0 0 2 0 】

(式中、両ベンゼン環の少なくとも 1 つに - X - Y 基を少なくとも 1 つ有し、両ベンゼン

50

ン環には更にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基を有してもよく、- X - Y 基において、XはOまたはSを表し、Yはアルキレン - Z (Zは水酸基、カルボン酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩または4級アンモニウム塩)、(アルキレン - O)_n - H (n = 1 ~ 9)、(アルキレン - O)_n - スルホン酸塩を表し、R₁、R₂は置換または未置換のアルキル基を表す)

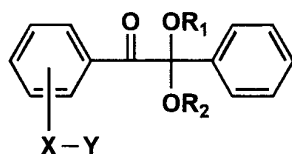
2．前記一般式(1)に前記 - X - Y 基を有する光開始剤が下記一般式(A)、(B)、(C)から選ばれる光開始剤であることを特徴とする前記1に記載のインクジェットインク。

【0021】

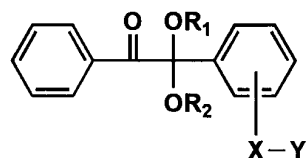
【化2】

10

一般式(A)

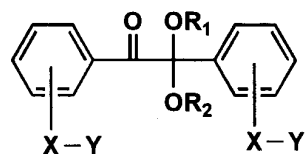


一般式(B)



20

一般式(C)



30

【0022】

(式中、- X - Y 基、R₁、R₂は一般式(1)のそれらと同義であり、両ベンゼン環には更にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基を有してもよい)

3．前記エチレン性不飽和基を有する化合物の少なくとも1つが分子量6000以上であることを特徴とする前記1または2に記載のインクジェットインク。

40

【0023】

4．前記エチレン性不飽和基を有する化合物の少なくとも一つが親水性主鎖に複数の側鎖を有し、側鎖にエチレン性不飽和基を有する高分子化合物であることを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0024】

5．pHが5.5以上であることを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

【0025】

6．前記1~5のいずれか1項に記載のインクジェットインクを用いて、インクジェッ

50

トヘッドから記録媒体上に吐出させた後、紫外線を照射し、画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明の新規な光開始剤を用いたインクジェットインク、及び記録方法は光硬化感度が高くても、蛍光灯下でも特別な配慮を必要とせずに取り扱えとともに、ブリード、ピーディングのない画質の高い画像が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0028】

本発明は、少なくとも水、水溶性溶媒、エチレン性不飽和基を有する化合物、及びベンジルケタール化合物に水溶性基が酸素原子または硫黄原子を介してペンダントしている光開始剤を含有することを特徴とする光硬化性インクジェットインクに関する。

【0029】

ベンジルケタール化合物に水溶性基が酸素原子または硫黄原子を介してペンダントしている光開始剤としては、より具体的には前記一般式(1)に前記-X-Y基を有する光開始剤であり、更には前記一般式(A)、(B)、(C)から選ばれる光開始剤が好ましい。

【0030】

-X-Y基において、XはOまたはSを表し、Yはアルキレン-Z(Zは水酸基、カルボン酸塩、スルホン酸塩またはリン酸塩)、(アルキレン-O)_nH(n=1~9)、(アルキレン-O)_n-スルホン酸塩を表す。カルボン酸塩、スルホン酸塩またはリン酸塩においては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、4級アンモニウム塩が挙げられ、また塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩が好ましい。

【0031】

上記におけるアルキレンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレンが挙げられ、これらは置換基、例えば、水酸基を有してもよい。好ましい(アルキレン-O)_nH(n=1~9)としては、2,3-ジヒドロキシプロピル基が挙げられる。

【0032】

その理由としては、光開始剤を多くのモル数を入れられれば性能は向上するが、分子量が大きいとインク中に入れられるモル数に限界が生じてしまう。また、水溶性を上げるために多くの水溶性基を入れると分子量も増加してしまい、結局インク中に入れられるモル数が落ちて、光硬化感度が落ちてしまうというジレンマが生じる。このために小さな分子量で効率的に水溶性を上げるための基として、2,3-ジヒドロキシプロピル基が挙げられる。

【0033】

両ベンゼン環には更にハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基を有してもよく、具体的にはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基が挙げられる。

【0034】

R₁、R₂は置換または未置換のアルキル基を表し、未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、置換アルキル基としては、ヒドロキシアルキル基(例えば、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基)、グリシジル基、-(CH₂CH₂O)_nH(n=1~3)等が挙げられる。

【0035】

前記一般式(A)、(B)、(C)において、-X-Y基、R₁、R₂は一般式(1)の

10

20

30

40

50

それらと同義であり、両ベンゼン環には更にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルチオ基を有してもよい。

【 0 0 3 6 】

- X - Y 基において、X は酸素原子が好ましく、一般式 (1)、一般式 (A)、(B)、(C) において、 R_1 、 R_2 はメチル基が好ましい。

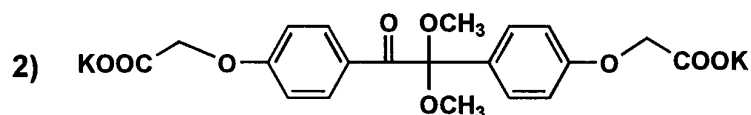
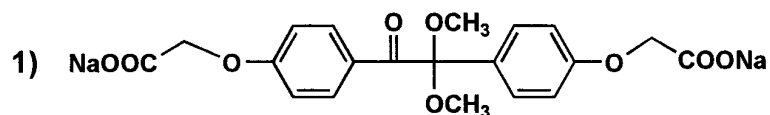
【 0 0 3 7 】

以下に一般式 (1) で表される光開始剤の具体的化合物を示す。

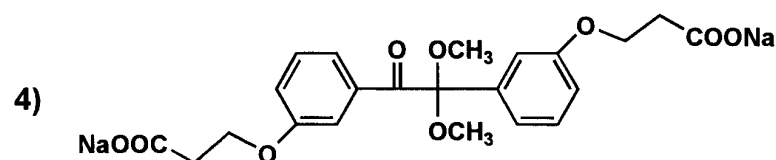
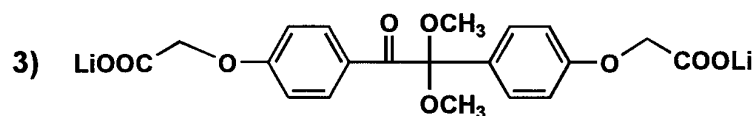
【 0 0 3 8 】

【 化 3 】

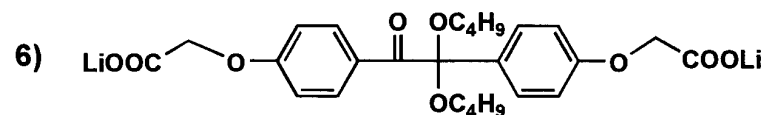
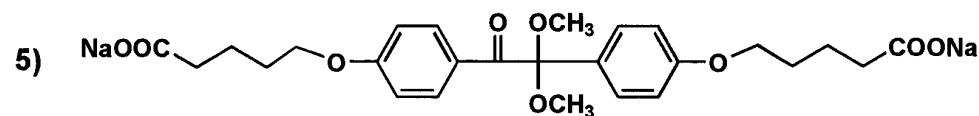
10



20



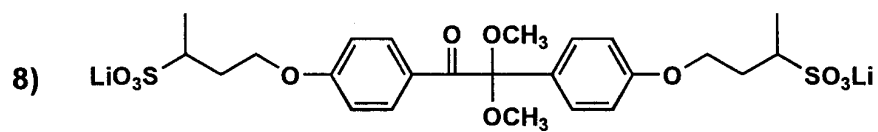
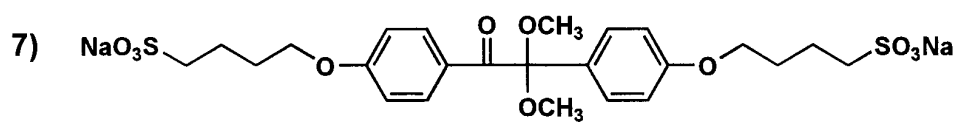
30



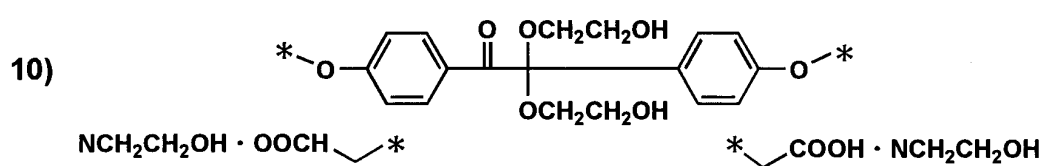
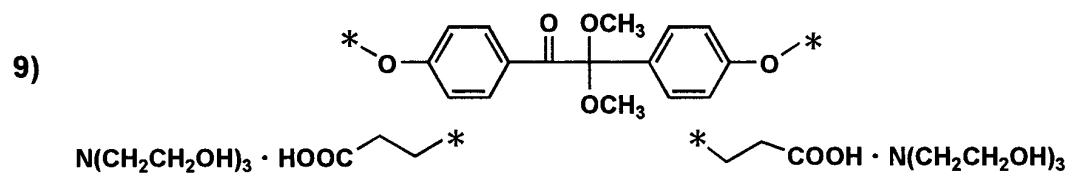
40

【 0 0 3 9 】

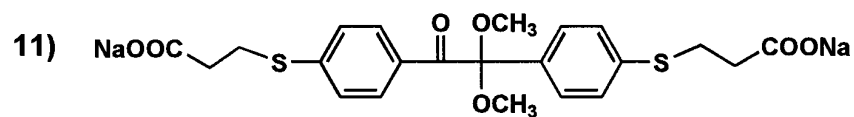
【化 4】



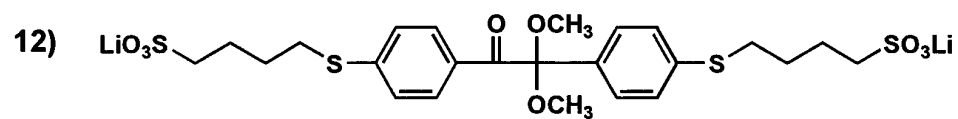
10



20

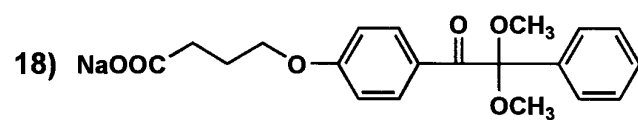
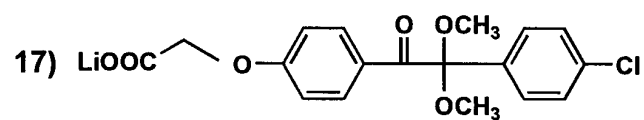
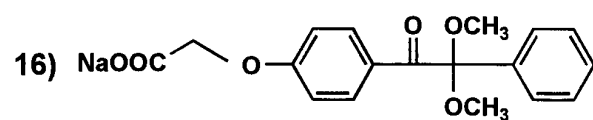
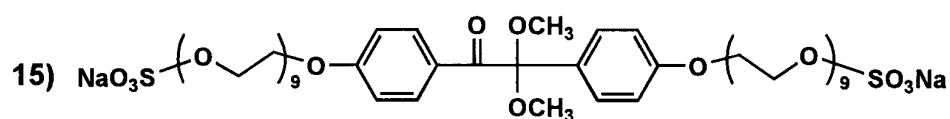
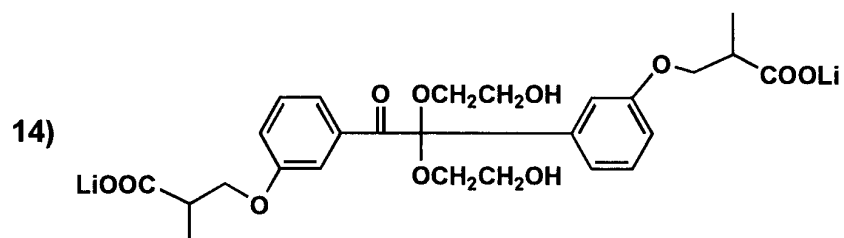
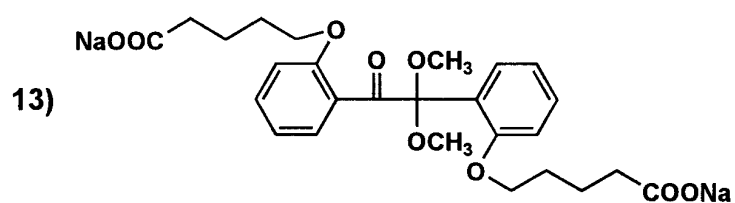


30



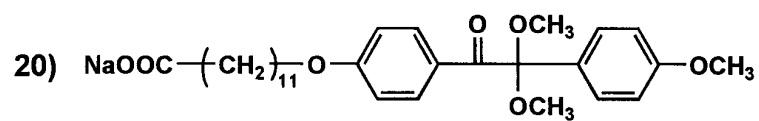
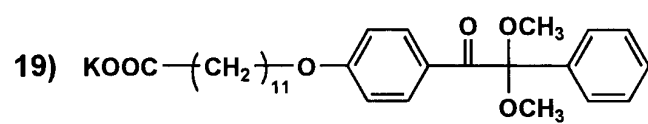
【 0 0 4 0 】

【化 5】

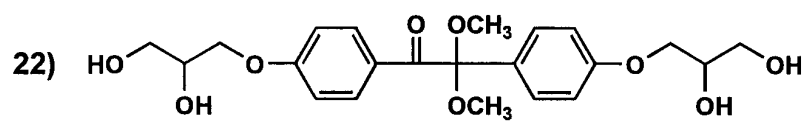
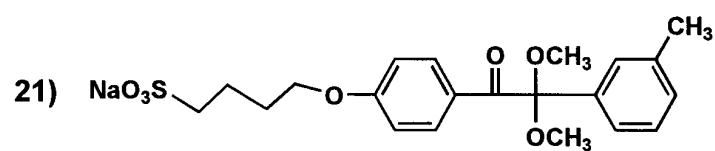


【 0 0 4 1 】

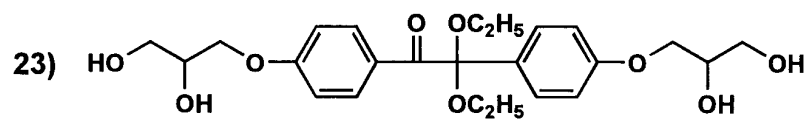
【化 6】



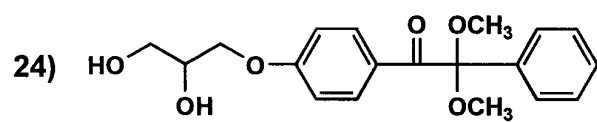
10



20

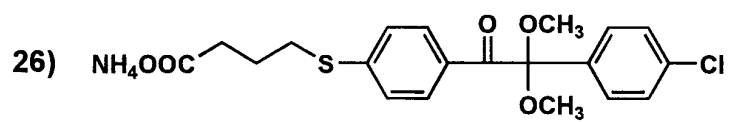
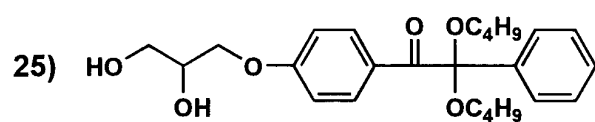


30

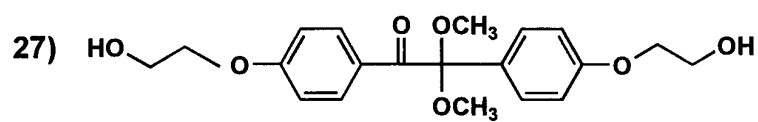


【 0 0 4 2 】

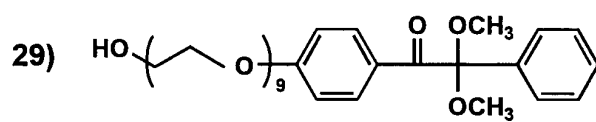
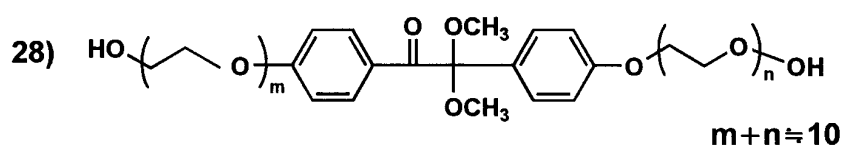
【化 7】



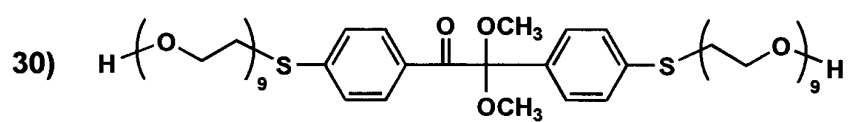
10



20

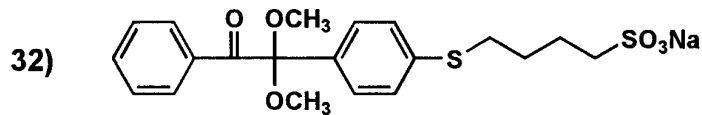
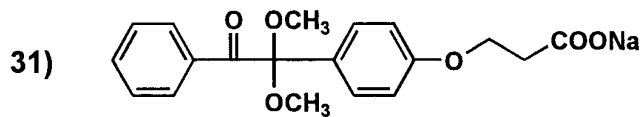


30



【 0 0 4 3 】

【化 8】



10

【 0 0 4 4 】

本発明に係る光開始剤とともに用いるエチレン性不飽和基の溶解性は水溶性が好ましいが、水溶性でなくても少量ならば水性の重合性組成物に溶解するため、化合物としては特に制限されない。エチレン性不飽和基を有する化合物のイオン性は、本発明に係る光開始剤がアニオン性なので、光重合／架橋性組成物中での凝集を引き起こさないためにノニオン性、アニオン性が好ましいが、カチオン性の化合物でも凝集を起こさない量ならば入れることができる。

20

【 0 0 4 5 】

《エチレン性不飽和基を有する化合物》

エチレン性不飽和基を有する化合物とは、化合物中に 1 個以上のエチレン性不飽和基を持つ化合物である。具体的にはスチレン基、アクリル基、メタクリル基、アリル基、クロトン酸基、マレイン酸基、イタコン酸基を少なくとも 1 つ以上分子中に有する化合物をいう。好ましくはアクリル基、メタクリル基を 1 つ以上分子中に有する化合物である。

【 0 0 4 6 】

スチレン基と有する化合物の例をしては、スチレン、スチレンスルホン酸が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

アクリル基、メタクリル基（以後、2 つあわせて（メタ）アクリル基を記する）の例をしては、以下が挙げられる。（メタ）アクリルアミド、2 - ヒドロキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び 2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4 - ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート。トリメチロールプロパンモノまたはジ（メタ）アクリレート、及びペンタエリスリトールのモノ、ジまたはトリ（メタ）アクリレート等の水酸基を有するポリオールポリ（メタ）アクリレート。エチレングリコールのモノまたはジ（メタ）アクリレート、及びプロピレングリコールのモノまたはジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールのモノまたはジ（メタ）アクリレート。ヘキサジオール、ノナンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、トリシクロデカンジメチロール及びジペンタエリスリトール等のポリオールのエチレンオキサイド付加物のポリ（メタ）アクリレート。

30

40

【 0 0 4 8 】

（メタ）アクリロニトリル並びにビニルアセテート、カチオン性不飽和化合物としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートの塩酸塩及び硫酸塩等の 3 級塩。

【 0 0 4 9 】

ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミドの塩酸塩及び硫酸塩等の 3 級塩、ジアルキルアミノアルキル（メタ）ア

50

クリレート塩化メチル付加物等のハロゲン化アルキル付加物及び塩化ベンジル付加物等のハロゲン化アリール付加物等の4級塩。ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドの塩化メチル付加物等のハロゲン化アルキル付加物及び塩化ベンジル付加物等のハロゲン化アリール付加物等の4級塩。

【0050】

エチレン性不飽和基を有する化合物は、オリゴマーまたは重合体でもよい。イオン性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸等の酸性基の塩、並びにアルキレンオキシド基、水酸基等が挙げられる。

【0051】

より具体的には、(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との共重合体であるカルボキシル基含有共重合体にグリシジル(メタ)アクリレートを付加させて得られる重合体及びその塩、脂肪酸及びアルキレングリコールモノグリシジリエーテルのエステルに(メタ)アクリル酸を付加させたもの、末端にエチレン性二重結合を持ちアルコール部分にポリアルキレンオキシドを用いたポリウレタン(メタ)アクリレートまたはポリエステル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレートを連結基で介して結合されたポリビニルアルコールポリマーなどが挙げられる。

【0052】

ポリウレタン(メタ)アクリレートの例としては、多価アルコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、エチレングリコールアジペート、ブタンジオールアジペート、ブタンジオールフタレート及びヘキサジオールフタレート等のポリエステルジオールが挙げられる。

【0053】

多価イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及び水添ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

【0054】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0055】

ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、ポリエステル型の多価アルコールと(メタ)アクリル酸との反応物を挙げるができる。

【0056】

ポリエステル型の多価アルコールとしては、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びトリメリット酸等の多塩基酸、並びにその無水物等が挙げられる。アルコール成分としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド、またはプロピレンオキシド付加物のトリオール、グリセリンのエチレンオキシド、またはプロピレンオキシド付加物のトリオール、及びペンタエリスリトールのエチレンオキシド、またはプロピレンオキシド付加物のテトラオール等を反応させたポリエステルアルコール等が挙げられる。

【0057】

エチレン性不飽和基を有する化合物は1種でもよいが、2種以上を併用して使用することもできる。

【0058】

(メタ)アクリレートを連結基を介して結合されたポリビニルアルコールポリマーの例としては、特開2000-181062号公報、特開2004-189841号公報記載のように、メタ(アクリル基)を末端に他の末端にアルデヒド基を持つ化合物をポリビニ

10

20

30

40

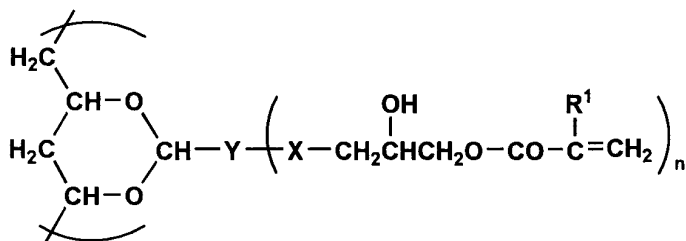
50

ルアルコールの水酸基にアセタール化して結合したポリマーが挙げられる。例えば、特開 2000-181062 号公報、特開 2004-189841 号公報に示される下記一般式(2)で表される樹脂(ノニオン性)が反応性の観点から好ましい。

【0059】

【化9】

一般式(2)



10

【0060】

式中、 R^1 はメチル基または水素原子を表し、 n は1または2を表し、 X は $-(CH_2)_m-COO-$ または $-O-$ 、 Y は芳香族環または単結合、 m は0～6までの整数を表す。

20

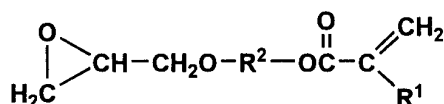
【0061】

また、特開 2004-161942 号公報に記載されている光重合型の下記一般式(3)で表される変性基(ノニオン性)を、従来公知の水溶性樹脂に用いることも好ましい。

【0062】

【化10】

一般式(3)



30

【0063】

式中、 R^1 はメチル基または水素原子を表し、 R^2 は炭素数2～10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。

【0064】

本発明のインクジェットインク(以後、単にインクともいう)のpHについて、pH5未満の場合は本発明に係る光開始剤の加水分解が起こすために好ましくなく、pHは5.5以上、好ましくは6.5以上が好ましい。

【0065】

エチレン性不飽和基を有する化合物の内、好ましくは分子量6000以上であり、更に好ましくは親水性主鎖に複数の側鎖を有し、側鎖にエチレン性不飽和基を有する高分子で分子量6000以上のものが好ましい。分子量6000以上が好ましい理由としては、分子量が6000以上になるとビーディング、ブリードが効率的に防止できるからである。

【0066】

そのメカニズムは推測の域を出ないが、分子量6000以上大きくなると分子内にあるエチレン不飽和基が極一部重合/架橋しても、飛躍的に分子量が増大するために見かけの粘度が増大し、ビーディングやブリードが短時間で抑えられると考えている。

【0067】

更に好ましくは、側鎖にエチレン性不飽和基を有する高分子である。その理由としては

50

、側鎖に複数の架橋基があるため側鎖間で2箇所の結合が起きれば、立体的に固定されてしまうために、更に短時間で硬化できるためと考えている。

【0068】

本発明のインクジェットインクに用いるエチレン性不飽和基を有する化合物の量は、硬化できる量であるならば、特に制限されない。

【0069】

《光開始剤、光増感剤》

本発明においては、本発明に係る光開始剤の他に必要に応じて他の光開始剤や光増感剤を添加してもよい。

【0070】

添加してもよい他の光開始剤としては下記が挙げられる。

【0071】

1) ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ビス-N, N-ジメチルアミノベンゾフェノン、ビス-N, N-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、及びそれらの塩

2) チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、イソプロポキシクロロチオキサントン等のチオキサントン類、及びそれらの塩

3) エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類

4) アセトフェノン類

5) ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類

6) 2, 4, 6-トリハロメチルトリアジン類。

【0072】

7) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール2量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2, 4-ジ(m-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール2量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール2量体等のイミダゾール類

8) ベンジルジメチルケタール、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-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、フェナントレンキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類。

【0073】

9) 9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体

10) ビスアシルフォスフィンオキサイド、ビスフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド

11) 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、及びこれらのエチレンオキシド付加物。

【0074】

また、インクに加える形態は必要に応じて溶解物、または分散物として加えることができる。

【0075】

光増感剤の例としては、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

10

20

30

40

50

香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

本発明のインクジェットインクに用いる光開始剤の量は、インクの 0 . 0 5 ~ 1 0 % の範囲で用いることができる。0 . 0 5 % より少ないと硬化に必要な光量が多くなるために、経済的に不都合であり、1 0 % 以上では光開始剤が画像中に多くなりすぎて、得られた画像の耐久性に不都合が生じる。

【 0 0 7 7 】

(光源)

紫外線光源として、光波長 3 0 0 ~ 3 7 0 n m にかけての発光があれば特に制限されない。具体的には、低圧、中圧、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプや紫外域の発光波長を持つキセノンランプ、冷陰極管、熱陰極管、L E D 等従来公知の物が用いられる。しかしながら、本発明に係る光開始剤の性能を最大限発揮することから、光波長 3 6 5 n m の発光強度が高いほうが好ましく、その観点から高圧水銀ランプ、発光波長 3 6 5 n m の L E D が好ましい。

10

【 0 0 7 8 】

(インク着弾後の光照射条件)

紫外線の照射条件として、インク着弾後 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 秒の間に紫外線が照射されることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングができるだけ早いことが特に重要となる。

20

【 0 0 7 9 】

(ランプの設置)

紫外線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭 6 0 - 1 3 2 7 6 7 号公報に開示されている。これによると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、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。

【 0 0 8 0 】

米国特許第 6 , 1 4 5 , 9 7 9 号明細書では、照射方法として光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へ U V 光を照射する方法が開示されている。本発明のインクジェット記録方法においては、これらの何れの照射方法も用いることができる。

30

【 0 0 8 1 】

また、紫外線の照射を 2 段階に分け、まずインク着弾後 0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 秒の間に前述の方法で紫外線を照射し、更に紫外線を照射する方法も好ましい態様の 1 つである。紫外線の照射を 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。

【 0 0 8 2 】

《 色剤 》

本発明のインクジェットインクに用いられる色剤としては、インクジェットで公知の各種染料または顔料を用いることができる。しかしながら、紫外線を照射すること、画像保存性の観点から顔料を使用することが好ましい。

40

【 0 0 8 3 】

染料

本発明で用いることのできる染料としては特に制限はなく、酸性染料、直接染料、反応性染料等の水溶性染料、分散染料等が挙げられる。この中では、アニオン性染料が好ましい。

【 0 0 8 4 】

水溶性染料

本発明で用いることのできる水溶性染料としては、例えば、アゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料、フタロシアニン染料、トリフェニルメタン

50

染料、ジフェニルメタン染料等を挙げることができ、その具体的化合物を以下に示す。但し、これら例示した化合物に限定されるものではない。

【0085】

C.I. アシッドイエロー

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、235、241、242、246

C.I. アシッドオレンジ

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168

C.I. アシッドレッド

88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415

C.I. アシッドバイオレット

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126。

【0086】

C.I. アシッドブルー

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、128、129、138、140、142、156、158、171、182、185、193、199、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、249、258、260、264、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350

C.I. アシッドグリーン

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109

C.I. アシッドブラウン

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、283、289、294、297、298、301、355、357、413

C.I. アシッドブラック

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、109、112、119、132、140、155、172、187、188、194、207、222

C.I. ダイレクトイエロー

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、79、86、87、98、105、106、130、132、137、142、147、153

C.I. ダイレクトオレンジ

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118

C.I. ダイレクトレッド

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83、84、89、95、212、224、225、226、227、239、242、243、25

C . I . ダイレクトバイオレット

9、35、51、66、94、95。

【0087】

C . I . ダイレクトブルー

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108
 、160、168、189、192、193、199、200、201、202、203
 、218、225、229、237、244、248、251、270、273、274
 、290、291

C . I . ダイレクトグリーン

26、28、59、80、85

10

C . I . ダイレクトブラウン

44、106、115、195、209、210、222、223

C . I . ダイレクトブラック

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、118、1
 32、146、154、159、169

C . I . ベイシックイエロー

1、2、11、13、15、19、21、28、29、32、36、40、41、45
 、51、63、67、70、73、91

C . I . ベイシックオレンジ

2、21、22

20

C . I . ベイシックレッド

1、2、12、13、14、15、18、23、24、27、29、35、36、39
 、46、51、52、69、70、73、82、109

C . I . ベイシックバイオレット

1、3、7、10、11、15、16、21、27、39。

【0088】

C . I . ベイシックブルー

1、3、7、9、21、22、26、41、45、47、52、54、65、69、7
 5、77、92、100、105、117、124、129、147、151

C . I . ベイシックグリーン

1、4

30

C . I . ベイシックブラウン

1

C . I . リアクティブイエロー

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39、42、
 57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、105、11
 1、125、135、136、137、142、143、145、151、160、16
 1、165、167、168、175、176

C . I . リアクティブオレンジ

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、64、6
 7、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、93、95、10
 7

40

C . I . リアクティブレッド

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、35、4
 3、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、106、111、
 112、113、114、116、120、123、124、128、130、136、
 141、147、158、159、171、174、180、183、184、187、
 190、193、194、195、198、218、220、222、223、228、
 235。

【0089】

50

C. I. リアクティブバイオレット

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38。

【0090】

C. I. リアクティブブルー

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104、109、112、113、114、116、119、120、122、137、140、143、147、160、161、162、163、168、171、176、182、184、191、194、195、198、203、204、207、209、211、214、220、221、222、231、235、236

10

C. I. リアクティブグリーン

8、12、15、19、21

C. I. リアクティブブラウン

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46

C. I. リアクティブブラック

5、8、13、14、31、34、39

C. I. フードブラック

1、2。

【0091】

顔料

20

本発明に使用できる顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられるが、アニオン性顔料が好ましい。

【0092】

具体的な有機顔料を以下に例示する。

【0093】

30

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0094】

40

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0095】

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる

50

。

【0096】

分散剤

上記顔料をインク中に安定に分散するための水溶性高分子分散剤としては、下記の水溶性樹脂を用いることができ、吐出安定性の観点から好ましい。

【0097】

水溶性樹脂として好ましく用いられるのは、スチレン - アクリル酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - マレイン酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸 - アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン - マレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン - アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体等のような水溶性樹脂である。

10

【0098】

水溶性樹脂のインク全量に対する含有量としては0.1～10質量%が好ましく、更に好ましくは0.3～5質量%である。

【0099】

これらの水溶性樹脂は二種以上併用することも可能である。

【0100】

アニオン性顔料

本発明に用いられるアニオン性顔料の形態としては、上記顔料をアニオン性高分子分散剤により分散された顔料、またはアニオン変性自己分散顔料であることが分散安定性の点から好ましい。

20

【0101】

アニオン性高分子分散剤とは分子内に酸性基を有しており、これを塩基性化合物により中和して得られるアニオン性基を有した分散剤を指す。この時に用いる塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等のアミン類が挙げられるが、本発明においてはアミン類が特に好ましい。

【0102】

本発明に好ましく用いられるアニオン性高分子分散剤としては、分子量が1000以上であれば特に制限はなく、例えば、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸や、アクリル酸 - アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム - アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - - メチルスチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - - メチルスチレン - アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体などのスチレン - アクリル樹脂、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン - アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン - マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル - エチレン共重合体、酢酸ビニル - 脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル - マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル - クロトン酸共重合体、酢酸ビニル - アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩などの共重合体あるいは樹脂が、例えば、カルボン酸、スルホン酸またはホスホン酸の官能性を持つホモポリマー、コポリマー、ターポリマーを含むものである。

30

40

【0103】

酸の官能性を与えるモノマーは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、フマル酸、シトラコン酸、ビニル酢酸、アクリルオキシプロピオン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、ビニルホスホン酸及びビニルスルホン酸等である。

50

【0104】

本発明に好ましく用いられるアニオン変性自己分散顔料とは、表面にアニオン性基を有し、分散剤なしで分散が可能な顔料を指す。アニオン性の自己分散顔料は顔料に酸性基が修飾されており、これを塩基性化合物により中和しアニオン性基として、分散剤が無くとも水への分散を可能とした顔料を指す。

【0105】

表面に酸性基を有する顔料粒子とは、顔料粒子表面に直接酸性基で修飾させた顔料、あるいは有機顔料母核を有する有機物で直接に、またはジョイントを介して酸性基が結合しているものをいう。

【0106】

酸性基（極性基ともいう）としては、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、燐酸基、硼酸基、水酸基が挙げられるが、好ましくはスルホン酸基、カルボン酸基であり、更に好ましくはスルホン酸基である。

【0107】

酸性基の修飾剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸、スルホン化ピリジン塩、スルファミン酸等の硫黄原子を含有する処理剤、顔料粒子表面を酸化させてカルボン酸基を導入する次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウム等のカルボキシル化剤が挙げられる。中でも、三酸化硫黄、スルホン化ピリジン塩またはスルファミン酸等のスルホン化剤、もしくはカルボキシル化剤が好ましい。

【0108】

酸性基を中和する塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等のアミン類が挙げられるが、本発明においてはアミン類が特に好ましい。

【0109】

表面に極性基を有する顔料粒子を得る方法としては、例えば、国際公開第97/48769号パンフレット、特開平10-110129号、同11-246807号、同11-57458号、同11-189739号、同11-323232号の各公報、特開2000-265094公報等に記載の顔料粒子表面を適当な酸化剤で酸化させることにより、顔料表面の少なくとも一部にスルホン酸基、もしくはその塩と言った極性基を導入する方法が挙げられる。

【0110】

具体的にはカーボンブラックを濃硝酸で酸化したり、カラー顔料の場合はスルフォランやN-メチル-2-ピロリドン中で、スルファミン酸、スルフォン化ピリジン塩、アミド硫酸等で酸化することにより調製することができる。これらの反応で酸化が進みすぎ、水溶性となってしまった物は除去、精製することにより、顔料分散体を得ることができる。また、酸化によりスルフォン酸基を表面に導入した場合は、酸性基を必要に応じて塩基性化合物を用いて中和してもよい。

【0111】

その他の方法としては、特開平11-49974号、特開2000-273383号、同2000-303014号の各公報等に記載の顔料誘導体をミリング等の処理で顔料粒子表面に吸着させる方法、特開2002-179977号、同2002-201401号の各公報に記載の顔料を顔料誘導体と共に溶媒で溶解した後、貧溶媒中で晶析させる方法等を挙げることができ、いずれの方法でも容易に表面に極性基を有する顔料粒子を得ることができる。

【0112】

本発明のインクジェットインクに使用する顔料分散体の平均粒径は、500nm以下が好ましく200nm以下がより好ましく、10nm以上、200nm以下であることが好ましく、10nm以上、150nm以下がより好ましい。顔料分散体の平均粒径が500nmを越えると、分散が不安定となり。また、顔料分散体の平均粒径が10nm未満になっても顔料分散体の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなる。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 3 】

顔料分散体の粒径測定は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることができる。また、透過型電子顕微鏡による粒子像撮影を少なくとも100粒子以上に対して行い、この像をImage-Pro(メディアサイバネティクス製)等の画像解析ソフトを用いて統計的処理を行うことによっても求めることが可能である。

【 0 1 1 4 】

顔料の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、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、ペイントシェーカー等各種を用いることができる。

10

【 0 1 1 5 】

本発明のインクジェットインクに用いる水に分散あるいは溶解可能な色剤の含有量は、インク全質量に対して1～10質量%であるのが好ましい。

【 0 1 1 6 】

《水溶性溶媒》

本発明に係る溶媒としては水性液媒体が好ましく用いられ、前記水性液媒体としては、水及び水溶性有機溶剤等の混合溶媒が更に好ましく用いられる。

【 0 1 1 7 】

好ましく用いられる水溶性有機溶剤の例としては、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、多価アルコールエーテル類(例えば、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モノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリ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ブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド)等が挙げられる。

20

30

40

【 0 1 1 8 】

界面活性剤

本発明のインクに好ましく使用される界面活性剤としては、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、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、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、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、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類、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、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノキシド等の活性剤、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が挙げられる。

50

【 0 1 1 9 】

これらの界面活性剤は顔料の分散剤としても用いることができ、特にアニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【 0 1 2 0 】

各種添加剤

本発明においては、その他に従来公知の添加剤を含有することができる。例えば、蛍光増白剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤、水溶性多価金属塩、酸塩基、緩衝液等 pH 調整剤、酸化防止剤、表面張力調整剤、非抵抗調整剤、防錆剤、無機顔料等である。

【 0 1 2 1 】

記録用紙

紙には塗工紙、非塗工紙があり、塗工紙としては、 1 m^2 あたりの塗工量が片面 20 g 前後のアート紙、 1 m^2 あたりの塗工量が片面 10 g 前後のコート紙、 1 m^2 あたりの塗工量が片面 5 g 前後の軽量コート紙、微塗工紙、マット調仕上げのマットコート紙、ダル調仕上げのダルコート紙、新聞用紙などを挙げることができる。

【 0 1 2 2 】

非塗工紙としては、化学パルプ 100% 使用の印刷用紙 A、化学パルプ 70% 以上使用の印刷用紙 B、化学パルプ 40% 以上 70% 未満使用の印刷用紙 C、化学パルプ 40% 未満使用の印刷用紙 D、機械パルプを含有しカレンダー処理を行ったグラビア用紙などを挙げることができる。更に詳しくは、「最新紙加工便覧」紙加工便覧編集委員会編、テックタイムス発行、「印刷工学便覧」日本印刷学会編、などに詳細に記載されている。

【 0 1 2 3 】

普通紙とは非塗工用紙、特殊印刷用紙及び情報用紙の一部に属す、 $80\sim 200\mu\text{m}$ の非コート紙が用いられる。本発明で用いられる普通紙としては、例えば、上級印刷紙、中級印刷紙、下級印刷紙、薄様印刷紙、微塗工印刷用紙、色上質紙等特殊印刷用紙、フォーム用紙、PPC 用紙、その他情報用紙等があり、具体的には下記する用紙及びこれらを用いた各種の変性 / 加工用紙があるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

【 0 1 2 4 】

上質紙及び色上質紙、再生紙、複写用紙・色もの、OCR 用紙、ノーカーボン紙・色もの、ユボ 60 、 80 、 110 ミクロン、ユボコート 70 、 90 ミクロン等の合成紙、その他片面アート紙 68 kg 、コート紙 90 kg 、フォームマット紙 70 、 90 、 110 kg 、発泡 PET 38 ミクロン、みつおりくん（以上、小林記録紙製）、OK 上質紙、ニュー OK 上質紙、サンフラワー、フェニックス、OK ロイヤルホワイト、輸出上質紙（NPP、NCP、NWP、ロイヤルホワイト）、OK 書籍用紙、OK クリーム書籍用紙、クリーム上質紙、OK 地図用紙、OK いしかり、きゅうれい、OK フォーム、OK H、NIP-N（以上、新王子製紙製）、金王、東光、輸出上質紙、特需上質紙、書籍用紙、書籍用紙 L、淡クリーム書籍用紙、小理教科書用紙、連続伝票用紙、上質 NIP 用紙、銀環、金陽、金陽（W）、ブリッジ、キャピタル、銀環書籍、ハーブ、ハーブクリーム、SK カラー、証券用紙、オペラクリーム、オペラ、KYP カルテ、シルビア HN、エクセレントフォーム、NPI フォーム DX（以上、日本製紙製）、パール、金菱、ウスクリーム上質紙、特製書籍用紙、スーパー書籍用紙、書籍用紙、ダイヤフォーム、インクジェットフォーム（以上、三菱製紙製）、金毯 V、金毯 SW、白象、高級出版用紙、クリーム金毯、クリーム白象、証券・金券用紙、書籍用紙、地図用紙、複写用紙、HNF（以上、北越製紙製）、しおらい、電話帳表紙、書籍用紙、クリームしおらい、クリームしおらい中ラフ、クリームしおらい大ラフ、DSK（以上、大昭和製紙製）、せんだい MP 上質紙、錦江、雷鳥上質、掛紙、色紙原紙、辞典用紙、クリーム書籍、白色書籍、クリーム上質紙、地図用紙、連続伝票用紙（以上、中越パルプ製）、OP 金桜（チューエツ）、金砂、参考書用紙、交換証用紙（白）、フォーム印刷用紙、KRF、白フォーム、カラーフォーム、（K）NIP、ファイン PPC、紀州インクジェット用紙（以上、紀州製紙製）、たいおう、ブライトフォーム、カント、カントホワイト、ダンテ、CM 用紙、ダンテコミック、ハイン、

10

20

30

40

50

文庫本用紙、ハイネS、ニューAD用紙、ユトリロエクセル、エクセルスーパーA、カントエクセル、エクセルスーパーB、ダンテエクセル、ハイネエクセル、エクセルスーパーC、エクセルスーパーD、ADエクセル、エクセルスーパーE、ニューブライトフォーム、ニューブライトNIP（以上、大王製紙製）、日輪、月輪、雲嶺、銀河、白雲、ワイス、月輪エース、白雲エース、雲岑エース（以上、日本紙業製）、たいおう、ブライトフォーム、ブライトニップ（以上、名古屋パルプ製）、牡丹A、金鳩、特牡丹、白牡丹A、白牡丹C、銀鳩、スーパー白牡丹A、淡クリーム白牡丹、特中質紙、白鳩、スーパー中質紙、青鳩、赤鳩、金鳩Mスノービジョン、スノービジョン、金鳩スノービジョン、白鳩M、スーパーDX、はまなすO、赤鳩M、HKスーパー印刷紙（以上、本州製紙製）、スターリンデン（A・AW）、スターエルム、スターメイプル、スターローレル、スターポブラ、MOP、スターチェリーI、チェリーIスーパー、チェリーIIスーパー、スターチェリーIII、スターチェリーIV、チェリーIIIスーパー、チェリーIVスーパー（以上、丸住製紙製）、SHF（以上、東洋パルプ製）、TRP（以上、東海パルプ製）等が挙げられる。

10

【0125】

各種フィルム

各種フィルムとしては、一般的に使用されているものはすべて使用できる。例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルムなどがある。また、写真用印画紙であるレジンコートペーパーや合成紙であるユボ紙なども使用できる。

【0126】

20

各種インクジェット用記録媒体

各種インクジェット用記録媒体としては、基材に吸収性支持体や非吸収性支持体を用いて、表面にインク受容層が形成されたものである。インク受容層としては、コート層、膨潤層、微細空隙層からなるものがある。膨潤層は水溶性ポリマーからなるインク受容層が膨潤することでインクを吸収する。微細空隙層は2次粒径が20～200nm程度の無機あるいは有機微粒子とバインダーからなり、100nm程度の微細な空隙がインクを吸収する。

【0127】

近年は、紙基材の両面をオレフィン樹脂で被覆したRCペーパーを用いて上記微細空隙層を設けたインクジェット記録媒体が、写真画像の記録媒体として好んで用いられている。

30

【0128】

（本発明のインクジェットインクに用いる材の合成法）

本発明に係る光開始剤を得るためには、光開始剤の前駆体であるベンジル誘導体からケタール化を行い、必要に応じて加水分解等を行うことで目的物を得ることができる。

【0129】

ベンジル誘導体を得る方法は、対照化合物の場合はフェニル化合物とオキザリルクロリドのフリーデルクラフト反応、またはベンゾインを酸化して得る方法など一般に広く知られている。非対称化合物を得る方法もフェニルアセチルクロリドとフェニル化合物フリーデルクラフト反応でベンジルフェニルケトン誘導体を得た後、臭素化、アルコキシドによる脱臭化水素反応でベンジル誘導体を得ることができる。

40

【0130】

続くケタール化反応は、塩化チオニルとメタノール、DMFとナトリウムメトキシドなど酸性条件、塩基性条件での反応が広く知られているが、これらの反応条件では本発明に係る光開始剤の前駆体であるケタール化合物はごく少量しか得られず、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸を用いて、オルトギ酸エステルとアルコールを用いることが必要であった。また、収率の点からトリフルオロメタンスルホン酸を用いるが好ましい。

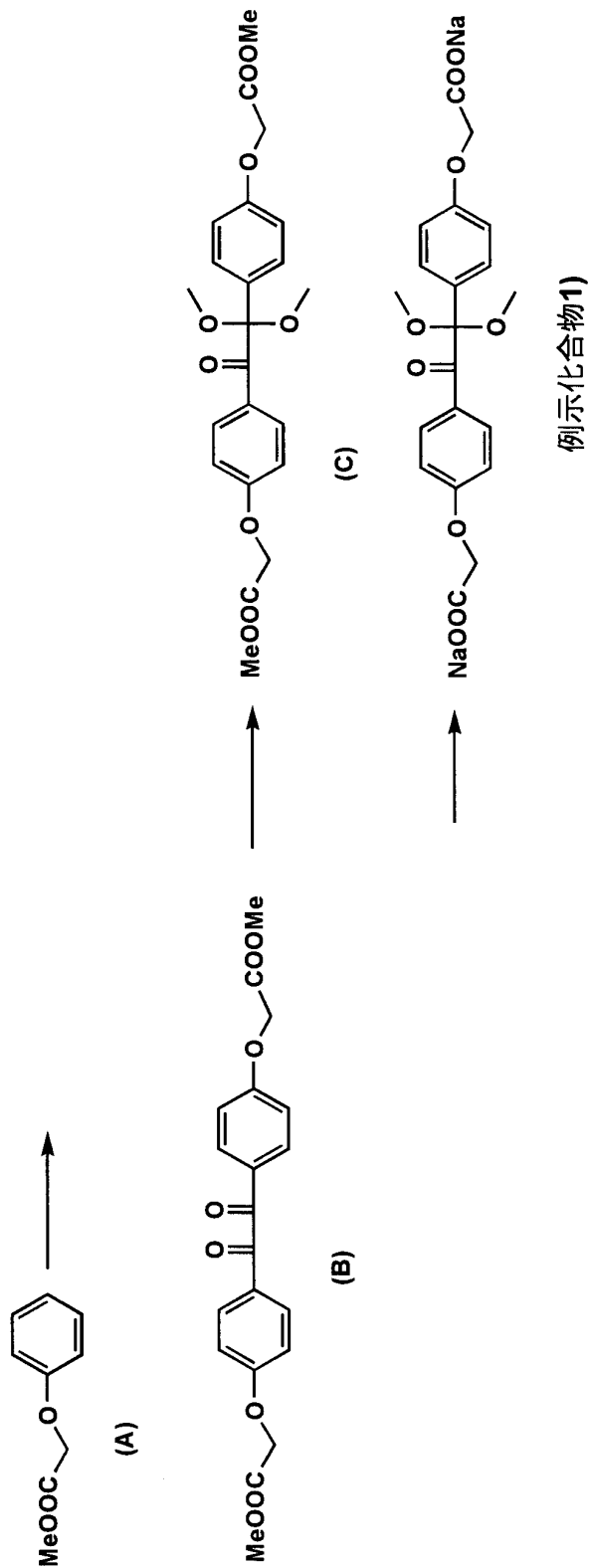
【0131】

例示化合物1)の合成

50

【 0 1 3 2 】

【 化 1 1 】



【 0 1 3 3 】

(化合物 B の合成)

塩化アルミニウム 11.7 g (84 mmol) をジクロロメタン 33 ml に加え、氷冷する。フェノキシ酢酸メチル (化合物 A) 6.6 g (40 mmol) を内温 15 以下で滴下し、次いでオキザリルクロリド 2.8 g (22 mmol) をゆっくり滴下する。盛ん

10

20

30

40

50

に塩化水素ガスが発生する。塩化水素ガスの発生の終了後、反応液を氷水 100 g 中に投入し、酢酸エチル 30 ml を加え攪拌すると結晶が析出してくる。この結晶をろ過洗浄して、化合物 B、2.5 g を白色結晶として得る。

【0134】

(化合物 C の合成)

化合物 B、23.9 g (62 mmol)、オルトギ酸トリメチル 65.6 g (620 mmol)、メタノール 19.8 g (618 mmol)、トルエン 360 ml の混合物を還流する。この液にトリフルオロメタンスルホン酸を 2.8 g (18.6 mmol) を滴下して加え、還流を 5 時間続ける。酢酸エチルと炭酸水素ナトリウム水溶液をかき混ぜた液中に、反応液を投入し、酢酸エチル相を分離エバポレートする。カラムで分離精製して、化合物 C を白色結晶として 18.8 g 得る。

【0135】

(例示化合物 1) の合成)

化合物 C、16.7 g、メタノール 130 ml、水酸化ナトリウムの 30 質量% 水溶液 10 ml を加え、還流を 2 時間行う。黄色物質が析出してくるので、ろ過して取り除いた後、溶媒等を留去する。得られた透明オイルにエタノールを加え、結晶化させる。ろ過、乾燥して、例示化合物 1) を 15.1 g 得る。

【0136】

化合物の確認は¹H-NMR にて行った。

【0137】

((メタ)アクリレートに連結基を介して結合されたポリビニルアルコールポリマー(アクリル基含有ポリビニルアルコール)の合成)

グリシジルメタクリレート 56 g、p-ヒドロキシベンズアルデヒド 48 g、ピリジン 2 g、及び N-ニトロソ-フェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩 1 g を反応容器に入れ、80 度の湯浴中で 8 時間攪拌した。

【0138】

次に、重合度 500、ケン化率 88% のポリ酢酸ビニルケン化物 45 g をイオン交換水 225 g に分散した後、この溶液にリン酸 4.5 g と上記反応で得られた p-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンズアルデヒドをポリビニルアルコールに対して変性率が 3 モル% になるように加え、90 で 6 時間攪拌した。得られた溶液を室温まで冷却した後、塩基性イオン交換樹脂 30 g を加え 1 時間攪拌した。その後イオン交換樹脂を濾過し、イオン交換水にて希釈して濃度 10% のアクリル基含有ポリビニルアルコールを得た。

【実施例】

【0139】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例中で「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

【0140】

実施例 1

(ブラック顔料分散液の調製)

以下の各添加剤を混合し、0.5 mm のジルコニアビーズを体積率で 50% 充填したサンドグラインダーを用いて分散し、水で希釈してブラック顔料の含有量が 10% のブラック顔料分散液を調製した。このブラック顔料分散液に含まれるブラック顔料粒子の平均粒径は 106 nm であった。なお、粒径測定はマルバーン製ゼータサイザ 1000 HS により行った。

【0141】

カーボンブラック

10 部

高分子分散剤 (スチレン/アクリル酸/n-ブチルアクリレートの共重合体、重量平均分子量 15000、ガラス転移点 70)

3 部

グリセリン

15 部

10

20

30

40

50

イオン交換水 6 0 部
 [ブラックインク 1 の調製]
 ブラック顔料分散液 3 0 部
 A - 4 0 0 (新中村化学製、ポリエチレンオキシアクリレート、分子量 5 0 0) 5 部
 U A - W 2 A (新中村化学製、水溶性ウレタンアクリレートオリゴマー) 5 部
 ジエチレングリコール 2 0 部
 光開始剤 (表 2 ~ 5 参照) 1 . 2 部
 オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学製) 0 . 3 部
 純水を加えて 1 0 0 部とした。これをブラックインク 1 とする。

10

【 0 1 4 2 】

[ブラックインク 2 の調製]
 ブラック顔料分散液 3 0 部
 アクリル基含有ポリビニルアルコール (重合度 5 0 0 、変性率 3 %、濃度 1 0 %) 3 0 部
 ジエチレングリコール 3 0 部
 光開始剤 (表 2 ~ 5 参照) 1 . 2 部
 オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学製) 0 . 3 部
 純水を加えて 1 0 0 部とした。これをブラックインク 2 とする。

20

【 0 1 4 3 】

[ブラックインク 3、4、5 の調製]

表 1 に記載の組成でブラックインク 3、4、5 を調製した。なお、表 1 の D E G、E G は各々ジエチレングリコール、エチレングリコールを表す。

【 0 1 4 4 】

【表 1】

ブラックインク	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
ブラック顔料分散液(濃度10%)	30	30	30	30	30
A-400	5			20	10
UA-W2A	5				
アクリル基含有 ポリビニルアルコール(濃度10%)		30	40		10
光開始剤	1.2	1.2	3	20	2.4
水溶性溶媒	DEG	DEG	DEG	EG	EG
	20	30	20	20	20
オルフィンE-1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	残り	残り	残り	残り	残り
pH	6.5	8.3	8.4	7.3	6.8

30

40

【 0 1 4 5 】

[画像形成]

高圧ハロゲンランプを用いる場合

ノズル口径 2 5 μm 、駆動周波数 1 2 k H z、ノズル数 1 2 8、ノズル密度 1 8 0 d p i (d p i は 2 . 5 4 c m 当たりのドット数を表す) であるピエゾ型ヘッドを搭載し、ピエゾ型ヘッドの両端に高圧ハロゲンランプ (ウシオ電機社製) を配置し、最大記録密度が 7 2 0 \times 7 2 0 d p i であるオンデマンド型インクジェットプリンターを用意した。高圧ハロゲンランプを光量 1 0 0 m J / c m² になるように照射しながら、アート紙上に黒のベタ画像を作成し、ドライヤーにより 1 分間温風乾燥した後、2 4 時間自然乾燥した。

【 0 1 4 6 】

50

L E Dランプを用いる場合

高圧ハロゲンランプの代わりに、発光波長 3 6 5 n m の L E D (日亜化学製) を用いた他は同様にを行い、画像を形成した。

【 0 1 4 7 】

〔 画像評価 〕

(インク出射安定性)

上記、インクジェット画像の形成条件により、4 0 、 3 0 % R H、及び 2 0 、 7 0 % R H の環境下でそれぞれアート紙に線画、及びベタ画像を間隔を空けて、連続 9 枚プリントを行い、1 0 分間印字を停止した後、1 0 枚目のプリントを行った。1 0 枚目のプリント時のノズルの出射状態を目視観察し、下記の基準によりインク出射安定性の評価を行った。

10

【 0 1 4 8 】

：全ノズル共に出射状態に変化が見られない

：1、2 個数 % のノズルで斜め出射が見られるが、インク欠がない

：インク欠が 3 ~ 1 0 個数 % 未満のノズルで発生

×：インク欠が 1 0 個数 % 以上のノズルで発生。

【 0 1 4 9 】

(光沢均一性評価)

上記作成した各マゼンタベタ画像の画像部及び非画像部を目視観察し、下記の基準に従って光沢均一性の評価を行った。

20

【 0 1 5 0 】

：印字部、非印字部の間に光沢差がなく、均一性に優れた画像である

：印字部、非印字部の間にやや光沢差が認められるが、ほぼ均一性のある画像である

×：光沢感もしくは凹凸感について、印字部と非印字部の間に違和感があり、不均一な画像である。

【 0 1 5 1 】

(ビーディングの評価)

上記作製した各黒のベタ画像中の濃度が均一か否かを目視で評価し、下記の基準に従って画像均一性の評価を行った。

【 0 1 5 2 】

30

：ベタ画像中の濃度が均一である

：ベタ画像中の濃度が目立たない程度に不均一である

×：ベタ画像中の濃度が明らかに不均一である。

【 0 1 5 3 】

(蛍光灯下でのインク保存性評価)

上記作製した各ブラックインク 2 0 m l を 5 0 m l ビーカーに入れ、上部 5 0 c m より 1 0 0 W に蛍光灯を 2 4 時間照射し、インク保存性の評価を行った。

【 0 1 5 4 】

：インクに変化がない

：表面の一部がゲル化している

×：不溶物がある。

40

【 0 1 5 5 】

【表 2】

光開始剤	インク No.	インク出射 安定性	光沢 均一性	LED光での ビーディング	高圧水銀灯光での ビーディング	室内灯下での インク保存性	備考
1)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	◎	△	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
3)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	◎	△	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
9)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	◎	△	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
7)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	◎	△	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
6)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	◎	△	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	

10

20

30

【 0 1 5 6 】

【表 3】

光開始剤	インク No.	インク出射 安定性	光沢 均一性	LED光での ビーディング	高圧水銀灯光での ビーディング	室内灯下での インク保存性	備考
16)	1	◎	○	△	△	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	◎	○	○	○	○	
	4	◎	○	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
20)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	◎	○	○	○	○	
	4	◎	○	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
23)	1	○	○	△	△	○	本発明
	2	○	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	○	△	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
24)	1	○	○	△	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	◎	○	○	○	○	
	4	◎	○	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
11)	1	○	○	○	○	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	◎	○	○	○	○	
	4	◎	○	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	

10

20

30

【 0 1 5 7 】

【表 4】

光開始剤	インク No.	インク出射 安定性	光沢 均一性	LED光での ビーディング	高圧水銀灯光での ビーディング	室内灯下での インク保存性	備考
26)	1	○	○	△	△	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	◎	○	○	○	○	
	4	◎	○	○	○	○	
	5	○	○	○	○	○	
28)	1	○	△	△	△	○	本発明
	2	◎	○	○	○	○	
	3	○	○	○	○	○	
	4	◎	△	△	△	○	
	5	○	○	△	△	○	

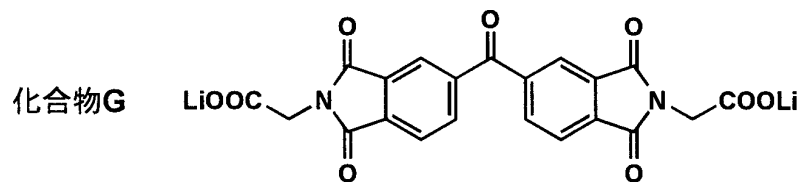
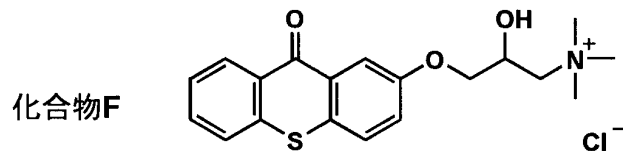
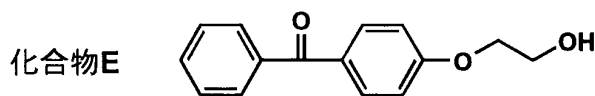
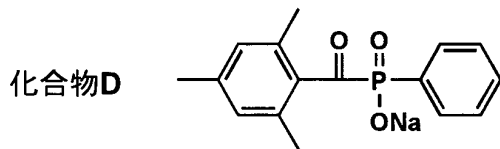
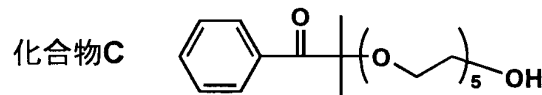
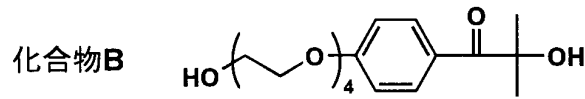
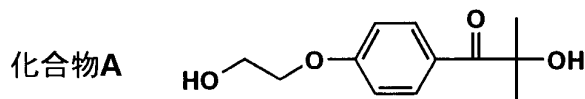
40

【 0 1 5 8 】

【表 5】

光開始剤	インク No.	インク出射 安定性	光沢 均一性	LED光での ビーディング	高圧水銀灯光での ビーディング	室内灯下での インク保存性	備考
化合物 A	1	○	△	×	×	○	比較例
	2	◎	△	×	△	○	
	3	○	△	×	×	○	
	4	○	×	×	△	○	
	5	○	△	△	△	○	
化合物 B	1	○	×	×	×	○	比較例 特開 2000－ 186243号
	2	◎	△	×	×	○	
	3	○	△	×	×	○	
	4	○	×	×	×	○	
	5	○	×	×	×	○	
化合物 C	1	○	×	×	×	○	比較例 特開 2003－ 192712号
	2	○	×	×	×	○	
	3	○	×	×	×	○	
	4	○	×	×	×	○	
	5	○	×	×	×	○	
化合物 D	1	○	○	△	○	×	比較例 特開 2005－ 307199号
	2	○	○	○	○	×	
	3	○	○	○	○	×	
	4	○	○	△	○	×	
	5	○	○	△	○	×	
化合物 E	1	○	×	×	×	○	比較例 特開平 06－ 228218号
	2	○	×	×	×	○	
	3	○	×	×	×	○	
	4	○	×	×	×	○	
	5	○	×	×	×	○	
化合物 F	1	×	×	×	×	×	比較例
	2	×	×	×	×	×	
	3	×	×	×	×	×	
	4	×	×	×	×	×	
	5	×	×	×	×	×	
化合物 G	1	○	×	×	×	○	比較例 特開 2002－ 030024号
	2	○	×	×	×	○	
	3	○	×	×	×	○	
	4	○	×	×	×	○	
	5	○	×	×	×	○	

【化 1 2】



【 0 1 6 0 】

表 2、3、4、5 より、本発明のインクジェットインクを用いればインク出射性が良好で、ピーディングがなく、光沢が均一な画像が得られるとともに蛍光灯下でのインクの保存性も良好であることがわかる。

【 0 1 6 1 】

実施例 2

本実施例は、本発明のインクジェットインクに適するエチレン性不飽和基を有する化合物を示すことにある。

【 0 1 6 2 】

実施例 1 のブラック顔料分散液（濃度 10 %）を用い、表 6 の組成のブラックインク 6 ~ 19 を調製した。表 6 に使用する材料は以下の通りである。

【 0 1 6 3 】

A - 400 : 新中村化学製、ポリエチレンオキシドジアクリレート、分子量 500

A - 900 : 新中村化学製、ポリエチレンオキシドジアクリレート、分子量 1000

A - G l y - 9 E : 新中村化学製、エトキシ化グリセリントリアクリレート、分子量 5000

10

20

30

40

50

A - G l y - 2 0 E : 新中村化学製、エトキシ化グリセリントリアクリレート、分子量
1 0 0 0 0

アクリル基含有ポリビニルアルコール（重合度 2 0 0、変性率 3 %、濃度 1 0 %）

アクリル基含有ポリビニルアルコール（重合度 3 0 0、変性率 3 %、濃度 1 0 %）

アクリル基含有ポリビニルアルコール（重合度 5 0 0、変性率 3 %、濃度 1 0 %）

U A - W 2 A : 新中村化学製、水溶性ウレタンアクリレートオリゴマー

E G : エチレングリコール

D E G : ジエチレングリコール

オルフィン E 1 0 1 0 : 日信化学製。

【 0 1 6 4 】

10

評価は実施例 1 に記載の方法を用いて行った。結果を表 6 に示す。

【 0 1 6 5 】

【表 6】

	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19
ブラックインク														
ブラック顔料分散液 (濃度10%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
A-400	5											5		
A-900		10	10	10										
A-Gly-9E					10								3	
A-Gly-20E						10								
アクリル基含有ポリビニルアルコール (重合度200、変性率3mol%、濃度10%)							40	40						
アクリル基含有ポリビニルアルコール (重合度300、変性率3mol%、濃度10%)									40			40	40	40
UA-W2A										8				
アクリル基含有ポリビニルアルコール (重合度500、変性率3mol%、濃度10%)											30			
光開始剤1)	1.2	1.2			1.2	1.2	1.2			1.2	1.2		0.6	
光開始剤16)			1.2					1.2				1.2		
光開始剤化合物A				1.2					1.2				0.6	1.2
溶媒	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG	DEG
	20	30	30	30	20	20	20	20	20	20	30	20	20	20
オルフィンE-1010	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り
pH	6.5	8.3	8.3	8.3	8.4	7.3	6.8	8.3	7.6	7.4	8.5	6.3	8.4	6.8
光沢均一性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
LED光でのビーディング	△	△	△	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×

【0166】

表6より、本発明のインクジェットインクに用いるエチレン性不飽和基を有する化合物は、分子量6000を超えるとビーディング防止が向上するとともに、更に側鎖にエチレン性不飽和基を有する高分子を用いると、更に一段とビーディング防止が向上することがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 7 】

実施例 3

《インクセットの調製》

〔イエロー顔料分散液、マゼンタ顔料分散液、シアン顔料分散液、ブラック顔料分散液の調製〕

実施例 1 のブラック顔料分散液の調製において、カーボンブラックに代えて C . I . ピグメントイエロー 1 2 8、C . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 を用いた以外は同様にして、各濃度 1 0 % のイエロー顔料分散液、マゼンタ顔料分散液、シアン顔料分散液を調製した。ここで調製したイエロー顔料分散液、マゼンタ顔料分散液、シアン顔料分散液とブラック顔料分散液について、実施例 1 のブラックインク 2 と同じ組成の各インクを調製した。

10

【 0 1 6 8 】

使用した光開始剤は表 7 に記載の通りである。また、各インクから表 7 に示すインクセット 1 ~ 5 を作製した。

【 0 1 6 9 】

〔画像形成及び画像評価〕

上記作製した各インクセットについて、実施例 1 に記載の方法と同様にして各色カラー画像を形成し、実施例 1 で蛍光灯下でのインク保存性評価の他に更に形成画像のブリード耐性の評価を行った。

【 0 1 7 0 】

20

(ブリード耐性の評価)

上記作成した各マゼンタ細線画像を目視観察し、下記の基準に従ってブリード耐性の評価を行った。

【 0 1 7 1 】

：細線と非画像部の境界線がはっきりしている

：境界部にややにじみが認められるが、実用上許容限界内の品質である

×：境界部で明らかなにじみの発生が認められ、線幅が 1 . 5 倍ほどとなり、実用上問題となる品質である。

【 0 1 7 2 】

【表 7】

	インク色	光開始剤	ブリード性能		蛍光灯下での 保存性	備 考
			高圧水銀灯	LED		
インクセット 1	イエロー	化合物A			○	比 較
	マゼンタ	化合物A	×	×	○	
	シアン	化合物A			○	
	ブラック	化合物A			○	
インクセット 2	イエロー	化合物A			○	比 較
	マゼンタ	化合物A	○	○	○	
	シアン	1)			○	
	ブラック	1)			○	
インクセット 3	イエロー	1)			○	本発明
	マゼンタ	1)	○	○	○	
	シアン	1)			○	
	ブラック	1)			○	
インクセット 4	イエロー	24)			○	本発明
	マゼンタ	24)	○	○	○	
	シアン	24)			○	
	ブラック	24)			○	
インクセット 5	イエロー	化合物D			×	比 較
	マゼンタ	化合物D	○	○	×	
	シアン	化合物D			×	
	ブラック	化合物D			×	

【 0 1 7 3 】

表 7 より、本発明のインクジェットインクを用いたインクセットを用いて画像を形成すると、インク出射性が良好でビーディングがなく、光沢が均一な画像が得られるとともに、蛍光灯下でのインクの保存性も良好であることがわかる。また、ブラックインク、シアンインクに用いると更に効果的なことがわかる。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-224241(JP,A)
特開平01-096145(JP,A)
特表2006-522839(JP,A)
特表2007-501289(JP,A)
特開平05-310635(JP,A)
特開昭63-010602(JP,A)
特開昭62-090648(JP,A)
特表2007-533811(JP,A)
特開平10-175908(JP,A)
特開昭54-099185(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00
CA/REGISTRY(STN)