

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3910979号

(P3910979)

(45) 発行日 平成19年4月25日(2007.4.25)

(24) 登録日 平成19年2月2日(2007.2.2)

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01)

F I

C09D 11/00

請求項の数 10 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2004-222190 (P2004-222190)	(73) 特許権者	000003562
(22) 出願日	平成16年7月29日(2004.7.29)		東芝テック株式会社
(65) 公開番号	特開2006-37022 (P2006-37022A)		東京都品川区東五反田二丁目17番2号
(43) 公開日	平成18年2月9日(2006.2.9)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成16年12月1日(2004.12.1)		弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク組成物およびそれを用いた印刷物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性末端を有する pK_b が4以下である樹脂を吸着した平均粒子径200nm以下の顔料成分と、アリアルスルフォニウムフルオロフォスフェートおよびアリアルヨードニウムフルオロフォスフェートから選択されるオニウム塩を含む光酸発生剤と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒とを含有し、

前記オニウム塩に含まれる多価の塩の含有率は、全オニウム塩総量の20重量部以下であることを特徴とするインクジェットインク組成物。

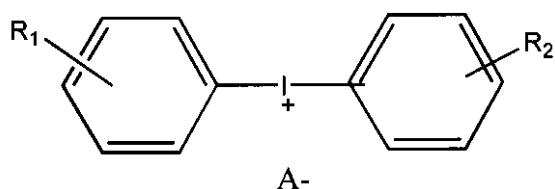
【請求項2】

前記オニウム塩中に含まれるベンゼン環の少なくとも1つには、炭素数1以上20以下の有機基を有す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組成物。

【請求項3】

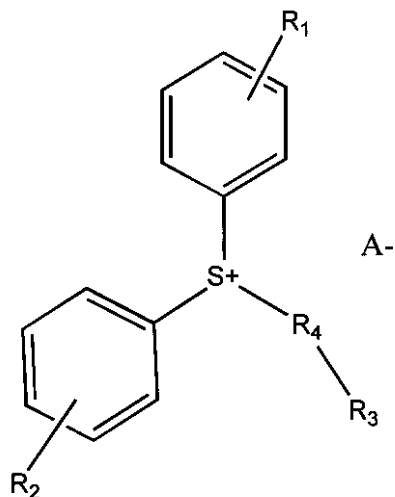
前記オニウム塩は、下記一般式(1)または(2)で表わされる化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のインクジェットインク組成物。

【化1】



(1)

10



(2)

20

(上記一般式中、 A^- はフルオロフォスフェートアニオンであり、 R_1 、 R_2 および R_3 は同一でも異なってもよく、少なくとも1つは炭素数4乃至20の有機基であり、残りは水素原子を含む炭素数1乃至20の有機基であり、 R_4 は2価の芳香族置換基またはVI族原子を構造内に含む2価の芳香族置換基を示す。)

30

【請求項4】

前記光酸発生剤の含有量が、全溶媒に対して2重量部以上4重量部未満であり、増感剤をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項5】

前記光酸発生剤は、スルホン化合物、スルフォネート化合物、スルファミド化合物、および有機ハロゲン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項6】

前記顔料は、キナクリドン骨格を有するマゼンタ顔料であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物。

40

【請求項7】

前記酸の存在下で重合する溶媒は、リモネンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、脂肪族骨格を有する2価のオキセタン化合物、および脂環式骨格を有する2価のビニルエーテル化合物からなる群から選択される少なくとも1種の溶媒を含有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項8】

前記溶媒として含有される前記化合物は、前記脂肪族骨格または前記脂環式骨格中に、

50

酸素原子を含むことを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 9】

光酸発生剤と、顔料成分と、酸の存在下で重合する少なくとも 1 種の溶媒とを含有し、前記光酸発生剤は炭素数 8 ないし 14 のアルキル基を有するジアリールイオドニウムフルオロフォスフェートであることを特徴とするインクジェットインク組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物の硬化物を含むことを特徴とする印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、インクジェットインク組成物およびそれを用いた印刷物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、多様化するニーズに迅速に対応でき、在庫を圧縮することが可能なオンデマンド印刷機が利用されつつある。オンデマンド印刷機としては、トナーや液体トナーを用いた電子写真印刷機や高速で高画質な印刷が可能なインクジェットプリンタが期待されている。インクジェットプリンタでは、溶剤系インクは、被印刷面に吐出するまで閉鎖系で取り扱うことができる。しかも、インクの使用量に無駄が少ないため、雰囲気汚染の問題は軽減される。

20

【0003】

さらに、感光性インクジェットインク、およびそれを用いたインクジェットプリンタシステムが注目され始めている。感光性インクとしては、例えば、ラジカル重合性モノマーと光重合開始剤と顔料とを含有したものが代表的である（例えば、特許文献 1 および特許文献 2 参照）。また、カチオン重合性モノマーと光カチオン発生剤と顔料とを含有した光重合性の感光性インクも提案されている（例えば、特許文献 3、4、5 参照）。こうした技術によれば、光照射によりインク層を瞬時に非流動化することができるので、安全かつ高品質の印刷物を得ることができる。

【0004】

速乾印刷用途に用いられるインクジェット記録装置においては、通常、高速化のために、印字ヘッドを線状に配列し、印字面に対して 1 パスで印刷が行なわれる。吐出上のエラーは、印刷面の線状の印刷不良（抜け）となりうるため、このようなエラーを極力ゼロにすることが不可欠である。すなわち、用いられるインクには、非常に高い印字精度や吐出安定性を達成するための材料の安定性が要求されている。このような要求は、通常、顔料粒子に極度に微小な平均粒子径を用いることと、分散剤と粒子との結合を安定化することにより達成せられる。

30

【0005】

上述したようなカチオン重合タイプのインクは、ラジカル重合型インクの密着性を高めるため、さらには、酸素阻害の理由による低感度などの改良されてきており、今後、需要が増大すると考えられる。しかしながら、これら光硬化型のインクジェットインクには、色剤に顔料を用いた場合、その分散が経時的に不安定であるという問題点があった。この傾向はカラー顔料においてさらに顕著である。

40

【0006】

このような分散性の低下により、インクの粘性、表面張力、弾性力等が変化すると、インクの飛翔形状の乱れ、印字エラーや線状の吐出ぬけ、印字再現性の減少、最悪の場合には吐出不良、インクつまりなどの致命的状態に陥りやすいため、この問題は極めて深刻である。

【特許文献 1】特開平 8 - 62841 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 272529 号公報

【特許文献 3】特公平 2 - 47510 号公報（EUP - 0071345 - A2）

50

【特許文献4】特開平9 - 183928号公報

【特許文献5】特開2001 - 220526号公報

【特許文献6】特開2004 - 2668号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、成分安定で、吐出不良やインクつまりなどが少なく、オンデマンドプリン
ト用UV硬化型インクジェットインクとして好適なインクジェットインク組成物を提供す
ることを目的とする。また本発明は、抜けのない良好な画質を有する印刷物を提供す
ることを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様にかかるインクジェットインク組成物は、塩基性末端を有する pK_b が
4以下である樹脂を吸着した平均粒子径200nm以下の顔料成分と、アリアルスルフォ
ニウムフルオロフォスフェートおよびアリアルヨドニウムフルオロフォスフェートから
選択されるオニウム塩を含む光酸発生剤と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒
とを含有し、

前記オニウム塩に含まれる多価の塩の含有率は、全オニウム塩総量の20重量部以下で
あることを特徴とする。

【0009】

20

本発明の他の態様にかかるインクジェットインク組成物は、顔料成分とオニウム塩を含
む光酸発生剤と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒とを含有し前記光酸発生剤
は炭素数8ないし14のアルキル基を有するジアリアルヨドニウムフルオロフォスフェ
ートであることを特徴とする。

【0010】

本発明の一態様にかかる印刷物は、前述のインクジェットインク組成物の硬化物を含む
ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一態様によれば、吐出不良やインクつまりなどが少なく、オンデマンドプリン
ト用UV硬化型インクジェットインクとして好適なインクジェットインク組成物が提供さ
れる。本発明の他の態様によれば、抜けのない良好な画質を有する印刷物が提供される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0013】

本発明者らは、色剤を含有する光硬化型のインクジェットインクの分散について鋭意検
討した結果、カチオン硬化型インクにおいて光酸発生剤として用いられるオニウム塩系化
合物が顔料の分散性を低下させる傾向があることを見出した。本発明は、こうした知見に
基づいてなされたものである。

40

【0014】

本発明の一実施形態にかかるインクジェットインク組成物は、光照射により酸を発生す
る光酸発生剤と、顔料成分と、酸の存在下で重合する少なくとも1種の溶媒とを含有する
。すなわち、本実施形態にかかるインクは、化学増幅型の感光性組成物である。ここでい
う「インクジェットインク」とは常温で流動性のインクを意味し、具体的には25にお
ける粘度が50cp、より好ましくは30cp以下であるインクを意味する。

【0015】

このようなインクに光を照射すると、光酸発生剤が酸を発生し、この酸は重合性化合物
の架橋反応の触媒として機能する。また、発生した酸はインク層内で拡散する。しかも、
酸の拡散および酸を触媒とした架橋反応は、加熱することにより加速可能であり、この架

50

橋反応はラジカル重合とは異なって、酸素の存在によって阻害されることがない。そのため、1つの光子で複数の架橋反応を生じさせることができ、高い感度と印字濃度を実現することができる。しかも、インク層の深部や吸収性のメディア内部でも架橋反応を速やかに進行させることができる。そのため、得られるインク層は、ラジカル重合系の場合と比較して密着性にも格段に優れる。

【0016】

したがって、このようなインクを用いると、被印刷面に吐出した後に光照射および加熱を行なうことによって、インク層を速やかに非流動化することができる。すなわち、大規模な露光システムを必要とすることなく高品質な印刷物を得ることができる。なお、得られる非流動性の膜は熱可塑性（熱による再流動性であって、性質持続時間は短時間であってもかまわない）を示すものであっても構わない。

10

【0017】

また、このようなインクでは、ラジカル重合を利用するインクとは異なり、発癌性のラジカル発生剤や皮膚刺激や臭気大きなラジカル重合性モノマーを使用する必要がない。そのため、本実施形態にかかるインクは取り扱いが容易である。

【0018】

さらに、本発明の実施形態においては、上述した重合性化合物を溶媒の少なくとも一部として使用し、典型的には、溶媒のほぼ全体を酸重合性の化合物で構成する。そのため、こうした重合性化合物の溶媒全体に対する割合が十分に高ければ、印刷時に有機溶剤が揮発することはほとんどない。したがって、有機溶剤の揮発に起因した雰囲気汚染の問題を防止することができ、排気設備や溶剤回収機構などが不要となる。

20

【0019】

本発明の実施形態に係るインクジェットインクでは、有機溶剤を使用する必要がなく且つインク層を速やかに非流動化することができるため、性質が異なる様々な被印刷面に対して、滲みなどを殆ど生じることなく容易に画像を定着させることができ、しかも、インク層の乾燥に伴う被印刷面の劣化を生じ難い。さらに、本実施形態に係るインクは色成分として顔料を高濃度で含有することができるので、鮮明であり且つ耐候性に優れた印刷パターンを形成することができる。

【0020】

以下、本発明の実施形態にかかるインクジェットインク組成物の各成分を詳細に説明する。

30

【0021】

顔料成分としては、一般に、顔料として知られている色材であって、基本的に溶媒に分散可能なものであれば任意の顔料を用いることができる。特に、カチオン硬化型材料においては、その機構に酸が使用されることから、酸により退色しにくい顔料が望ましい。

【0022】

例えば、光吸収性の顔料を用いることができる。そのような顔料としては、具体的には、カーボンブラック、カーボンリファインド、およびカーボンナノチューブのような炭素系顔料、鉄黒、コバルトブルー、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化クロム、および酸化鉄のような金属酸化物顔料、硫化亜鉛のような硫化物顔料、フタロシアン系顔料、金属の硫酸塩、炭酸塩、ケイ酸塩、およびリン酸塩のような塩からなる顔料、ならびにアルミ粉末、ブロンズ粉末、および亜鉛粉末のような金属粉末からなる顔料を例示することができる。

40

【0023】

また、例えば、染料キレート、ニトロ顔料、アニリンブラック、ナフトールグリーンBのようなニトロソ顔料、ボルドー10B、レーキレッド4Rおよびクロモフタルレッドのようなアゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む。）、ピーコックブルーレーキおよびローダミンレーキのようなレーキ顔料、フタロシアンブルーのようなフタロシアン顔料、多環式顔料（ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサノン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラノン顔料など）、チオインジゴレッドおよびインダトロンプ

50

ルーのようなスレン顔料、キナクリドン顔料、キナクリジン顔料、並びにイソインドリノン顔料のような有機系顔料を使用することもできる。

【0024】

黒インクを得るには、以下のようなカーボンブラック系顔料が好適である。例えば、コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、三菱化学社製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No2200B、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、およびSpecial Black 4などのような顔料を挙げることができる。

10

【0025】

イエローインクとするには、以下のような黄色顔料を用いることができる。例えば、Yellow 128、C.I. Pigment Yellow 129、C.I. Pigment Yellow 151、C.I. Pigment Yellow 154、C.I. Pigment Yellow 1、C.I. Pigment Yellow 2、C.I. Pigment Yellow 3、C.I. Pigment Yellow 12、C.I. Pigment Yellow 13、C.I. Pigment Yellow 14C、C.I. Pigment Yellow 16、C.I. Pigment Yellow 17、C.I. Pigment Yellow 73、C.I. Pigment Yellow 74、C.I. Pigment Yellow 75、C.I. Pigment Yellow 83、C.I. Pigment Yellow 93、C.I. Pigment Yellow 95、C.I. Pigment Yellow 97、C.I. Pigment Yellow 98、C.I. Pigment Yellow 114、Pigment Yellow 139およびPigment Yellow 180等が挙げられる。特にこれらの黄色顔料の中で、酸に対する色劣化が少ないイミダゾロン系顔料が望ましく、なかでもPigment Yellow 139や180が望ましい。

20

30

【0026】

マゼンタインクで使用可能な顔料としては、例えば、C.I. Pigment Red 123、C.I. Pigment Red 168、C.I. Pigment Red 184、C.I. Pigment Red 202、C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48(Ca)、C.I. Pigment Red 48(Mn)、C.I. Pigment Red 57(Ca)、C.I. Pigment Red 57:1、およびC.I. Pigment Red 112、C.I. Pigment Red 177、C.I. Pigment Red 170、Pigment Red 176、Pigment Red 122、Pigment Violet 19等が挙げられる。特にこれらのマゼンタ顔料の中でも、酸に対する色劣化が少ないキナクリドン系顔料が望ましく、なかでもPigment Red 122、Pigment Violet 19や分散性に優れるPigment Red 57:1が望ましい。

40

【0027】

また、シアンインクで使用可能な顔料としては、例えば、C.I. Pigment Blue 15:3、C.I. Pigment Blue 15:34、C.I. Pigme

50

nt Blue 16、C.I. Pigment Blue 22、C.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 2、C.I. Pigment Blue 3、C.I. Vat Blue 4、およびC.I. Vat Blue 60等が挙げられる。特に、酸に対する色劣化が少ないフタロシアニン系顔料が望ましく、なかでもPigment Blue 15:3が望ましい。

【0028】

さらに、天然クレイ、鉛白や亜鉛華や炭酸マグネシウムなどの金属炭酸化物、バリウムやチタンなどの金属酸化物のような白色顔料も、色成分として有用である。白色顔料を含有したインクジェットインクは、白色印刷に使用可能だけでなく、重ね書きによる印刷訂正や下地補正に使用することができる。

10

【0029】

色成分として利用可能な顔料は、顔料に要求される光学的な発色・着色機能を有するものであれば特に限定されず、任意のものを用いることができる。ここで使用する顔料は、発色・着色性に加えて、磁性、蛍光性、導電性、あるいは誘電性等のような他の性質をさらに示すものであってもよい。この場合には、画像に様々な機能を付与することができる。また、耐熱性や物理的強度を向上させ得る粉体を加えることもできる。

【0030】

蛍光性を示す顔料としては、無機蛍光体および有機蛍光体の何れを使用してもよい。無機蛍光体の材料としては、例えば、 $MgWO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $(Ca, Zn)(PO_4)_2$ ： Ti^+ 、 $Ba_2P_2O_7$ ： Ti 、 $BaSi_2O_5$ ： Pb^{2+} 、 $Sr_2P_2O_7$ ： Sn^{2+} 、 $SrFB_2O_{3.5}$ ： Eu^{2+} 、 $MgAl_{16}O_{27}$ ： Eu^{2+} 、タングステン酸塩、イオウ酸塩のような無機酸塩類を挙げることができる。また、有機蛍光体の材料としては、例えば、アクリジンオレンジ、アミノアクリジン、キナクリン、アニリノナフタレンスルホン酸誘導体、アンシロイルオキシステアリン酸、オーラミンO、クロロテトラサイクリン、メロシアニン、1,1'-ジヘキシル-2,2'-オキサカルボシアニンのようなシアニン系色素、ダンシルスルホアミド、ダンシルコリン、ダンシルガラクシド、ダンシルトリジン、ダンシルクロリドのようなダンシルクロライド誘導体、ジフェニルヘキサトリエン、エオシン、アデノシン、エチジウムプロミド、フルオレセイン、フォーマイシン、4-ベンゾイルアミド-4'-アミノスチルベン-2,2'-スルホン酸、ナフチル3リン酸、オキソノール色素、パリナリン酸誘導体、ペリレン、N-フェニルナフチルアミン、ピレン、サフラニンO、フルオレスカミン、フルオレセインイソシアネート、7-クロロニトロベンゾ-2-オキサ-1,3-ジアゾル、ダンシルアジリジン、5-(ヨードアセトアミドエチル)アミノナフタレン-1-スルホン酸、5-ヨードアセトアミドフルオレセイン、N-(1-アニリノナフチル4)マレイミド、N-(7-ジメチル-4-メチルクマニル)マレイミド、N-(3-ピレン)マレイミド、エオシン-5-ヨードアセトアミド、フルオレセインマーキュリーアセテート、2-(4'-(2''-ヨードアセトアミド))アミノナフタレン-6-スルホン酸、エオシン、ローダミン誘導体、有機EL色素、有機ELポリマーや結晶、 dendrogram 等を挙げることができる。

20

30

【0031】

インク層の耐熱性や物理的強度を向上させ得る粉体としては、例えば、アルミニウムやシリコンの酸化物もしくは窒化物、フィラー、およびシリコンカーバイドなどを挙げることができる。また、インク層に導電性を付与するために、導電性炭素顔料、カーボン繊維、銅、銀、アンチモン、貴金属類などの粉体を添加してもよい。酸化鉄や強磁性粉は磁性の付与に適しており、高誘電率なタンタル、チタン等の金属酸化粉なども配合することができる。

40

【0032】

また、色彩を調整するために、顔料の補助成分として染料を添加してもよい。例えば、アゾイック染料、硫化(建材)染料、分散染料、蛍光増白剤、および油溶染料のような、酸性、塩基性が低く、溶媒に対して溶解性の高い染料が挙げられる。これらのなかでもアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アジン系などの油溶染料が好適に用い

50

られる。例えば、C.I.Solvent Yellow - 2、6、14、15、16、19、21、33、56、61、80など、Diarezin Yellow - A、F、GRN、GGなど、C.I.Solvent Violet - 8、13、14、21、27など、C.I.Disperse Violet - 1、Sumiplast Violet RR、C.I.Solvent Blue - 2、11、12、25、35など、Diarezin Blue - J、A、K、Nなど、Orient Oil Blue - IIN、#603など、Sumiplast Blue BGなどを挙げるができる。

【0033】

上述した顔料(および染料)は吸光性、彩度、色感などを高めるために、単独で使用してもよくあるいは混合して使用することができる。

10

【0034】

かかる顔料は後述の分散剤の結合性を高めるために、適当な官能基で、修飾することができる。例えば代表的分散剤末端であるアミノ基との結合が強いカルボキシル基や、スルホン酸基、燐酸基を顔料表面に部分形成した場合、顔料分散性を飛躍的に高めることが可能なため望ましいものとなる。これらの形成のためには、例えば顔料結晶の表面を適当な酸化剤によって酸化したり、スルホン化剤などを作用させたり、あるいは顔料に対して物理的吸着力が高く、かつ樹脂分散剤との親和力を有する化合物(シナジスト)を顔料表面に吸着してこれを達成することができる。なかでも、顔料を直接スルホン化剤で修飾したものは、顔料と分散剤の結合力や結合点の密度に優れ、安定性が良く好適に用いることができる。

20

【0035】

上述したような顔料は、所定の分散媒に分散して、顔料分散液が調製される。顔料成分の分散液中の含有量は、3重量部以上41重量部以下の量で配合されることが望ましい。3重量部未満の場合には、その後の加工で、色材とした場合の十分な色濃度を確保することが困難となる。一方、41重量部を超えると、安定性が低下するおそれがある。より好ましくは、顔料分散液中における顔料の含有量は4重量部から27重量部の範囲である。顔料を良好に分散させるために、塩基性末端を有する高分子系分散剤が使用される。

【0036】

高分子分散剤は、顔料粒子の間に入り込んで粒子の凝集を妨げるのに加え、分散媒への親和力を高めて顔料粒子が沈降することを阻害するといった作用を有する。基本的には、分散媒に対する親和性が良好で、顔料粒子同士の凝集を阻止する立体的分離性を有する任意の樹脂成分を、高分子分散剤として使用することができる。例えば、ビニル系ポリマーおよびコポリマー、アクリル系ポリマーおよびコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系ポリマー、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、およびエポキシ樹脂等の一種以上を主成分とするものを用いることができる。

30

【0037】

こうした高分子分散剤においては、ポリマー末端は、顔料に対する結合性や親和力を有することが好ましく、一方のポリマ - 主鎖は、溶剤への親和性、さらには他顔料粒子との再凝縮を阻害する物理的斥力または静電的斥力を備えていることが望ましい。例えば、分散媒と同等の($\pm 5 \text{ MPa}^{1/2}$ 程度)溶解度パラメ - ターを有し、分子量数百~数万、重合度10~200程度であって、摂氏10以上200以下のTgを有するポリマーが好ましい。さらに、末端が比較的強い化学結合(共有結合、静電力等)によって、顔料に対する親和力を有することが望まれる。通常、2種ないし数種のモノマーの共重合体とすることによって、このような複合機能を付与することができる。

40

【0038】

ポリマーの末端は、必ずしも単一である必要は必ずしもないが、先端部や、グラフト共重合した櫛形ポリマーの櫛先端部などに導入されうる。これらのポリマーは、結合が強固なうえに、顔料どうしの再凝集が抑えられる立体障害を形成しやすい。

【0039】

50

このようなポリマーを合成するためのモノマーとしては、より具体的には、スチレンおよび置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アミド類、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、イタコン酸およびそのエステル化合物、ヒドロキシスチレンおよびその水素原子置換誘導体などが挙げられる。また、長鎖のアルキルや、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステル鎖などをエステル側鎖に有する場合には、前述の櫛型ポリマーを形成するうえで有利である。

【0040】

また、ポリマーとしては次のものを用いることも可能である。すなわち、poly(oxyphthaloyloxymethylene-1,4-phenylenemethylene)、poly(1,4-cyclohexylenedimethylene succinate)のようなジヒドロキシ化合物とジカルボン酸の脱水縮合によるポリエステル化合物、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンのようなジアミンとジカルボン酸の縮合やε-カプロラクタムのような環状ラク톤の開環によって得られるポリアミド類、ピロメリット酸などのようなテトラカルボン酸と脂肪族ジアミンとが縮合してなるポリアミド類のうち比較的T_gの低いポリマー、イソフォロンジアネートや脂肪族ジイソシアネートとジヒドロキシ化合物が反応したポリウレタン系樹脂、ポリビニルピリジン系化合物、ポリジメチルシロキサンおよびそのラダー形ポリマー、ポリビニルアルコールやビニルエーテル化合物、および比較的リジッドな骨格を有するオキシラン化合物が重合したポリエーテル系重合体等である。これらのポリマーの末端は、アミノ基や、リン酸基などの顔料やシナジストに対して親和力のある官能基を有する化合物でキャップされている。

【0041】

かかる分散剤の末端がさらに塩基性が強く、複数の塩基性基やより強力な塩基性基を有する場合、顔料表面あるいはシナジストの酸性基との静電吸着力が増すため望ましいものとなる。より具体的には、ポリマー末端置換基(1価のアミノ化合物)のpK_bが4以下の置換基を有することがより望ましい。ただしこの場合には、置換基の塩基性は測定することができないため、実際にはここでは概置換基を有するメタン化合物のpK_bによって判断する。そのような置換基として、例えば、炭素数1ないし2のジアルキルアミノ末端を有する基、水素原子を有するアルキルアミノ基、ピペリジン、ピロリジン骨格を有する基、Hunig's baseやジアザピシクロウンデセン(DBU)やproton spongeのような比較的塩基性の強い構造を有する基、グアニジン骨格を有する化合物などが挙げられる。

【0042】

これらの樹脂成分と吸着された顔料の比率は、一般に、顔料重量に対して1乃至50%程度の値を用いることができる。この範囲を逸脱すると、著しく分散安定性を損なうか、分散液が粘調になったり、特にインクジェット用途では吐出安定性が損なわれる。感光性や硬化硬度に影響を与えない範囲であれば、一部の樹脂成分は、顔料に吸着せずに溶媒中に溶解したままでも構わない。より好ましい範囲は、顔料種類によって若干の違いが生じる。

【0043】

例えば、カーボンブラックの場合には、顔料の濃度が少なくとも3重量部以上28重量部以下が望ましく、かつ樹脂分散剤成分の量が顔料重量に対して10%以上30%以下であることが望ましい。また、カラー顔料では、ベンズイミダゾロン系イエロー顔料の場合、顔料の濃度が少なくとも3重量部以上28重量部以下であり、かつ樹脂分散剤成分の量が顔料重量に対して15%以上39%以下が望ましく、フタロシアニン系シアン顔料の場合、顔料の濃度が少なくとも3重量部以上28重量部以下であり、かつ樹脂分散剤成分の量が顔料重量に対して10%以上30%以下が望ましく、キナクリドン系マゼンタ顔料の場合、顔料の濃度が少なくとも3重量部以上28重量部以下であり、かつ樹脂分散剤成分の量が顔料重量に対して20%以上50%以下が望ましい。

【0044】

インクジェットインクにおいては、色成分や粉体の平均粒径は、色材の耐性などを損わない範囲で可能な限り小さいことが望ましい。一般に、通常、インクジェットインクを吐出するノズルの開口径の1/3以下であり、より好ましくは1/10程度である。なお、

10

20

30

40

50

このサイズは典型的には10 μm 以下であり、好ましくは5 μm 以下である。印刷用インクジェットインクとして好適な粒子径は0.35 μm 以下の大きさであり、通常は0.05 ~ 0.2 μm の間の平均粒子径を有する。粒径が、この範囲を越えてあまりに小さすぎる場合は、顔料の耐候性などが劣化するおそれがある。

【0045】

本発明の実施形態にかかるインクジェットインクにおいては、その安定性向上効果は、上述した方法を用いて製造したすべての顔料について効果が認められるが、特にマゼンタ色顔料に対して効果が発揮される。この顔料は、他の色と比較して分散剤の吸着力に乏しく、オニウム塩などの作用によって凝集しやすいことが、本発明者らによって見出された。

10

【0046】

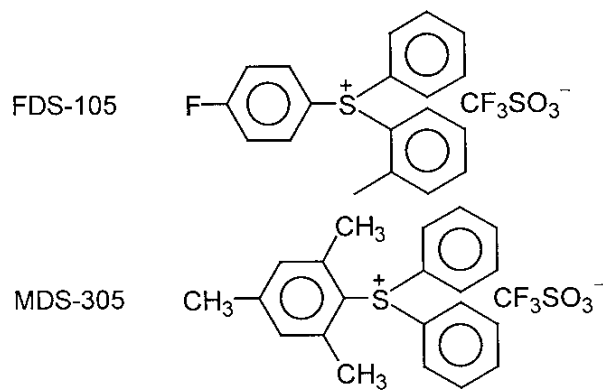
光照射により酸を発生する光酸発生剤は、オニウム塩を含む。使用可能なオニウム塩としては、例えば、フルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、パラトルエンスルホネートアニオン、およびパラニトロトルエンスルホネートアニオンを対イオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、およびイオドニウム塩などを挙げることができる。

【0047】

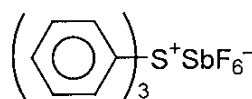
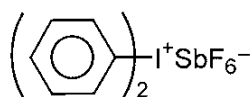
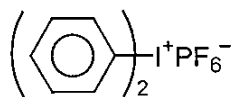
かかるオニウム塩の具体例としては、例えば、下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。

20

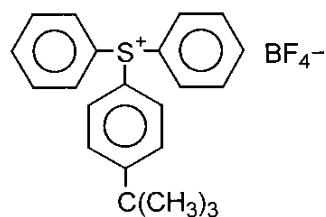
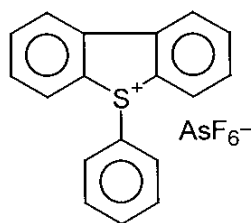
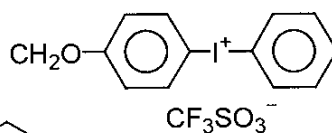
【化 2】



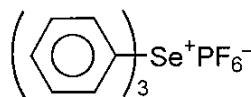
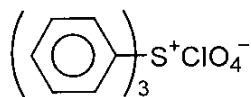
10



20

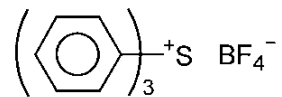
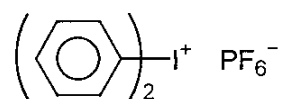
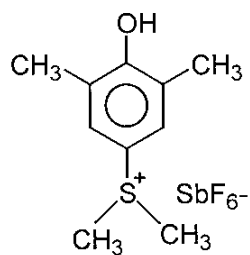
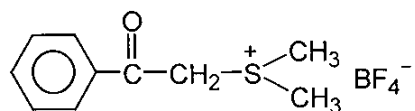


30

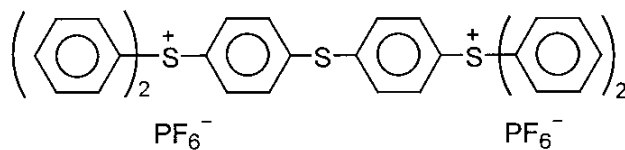
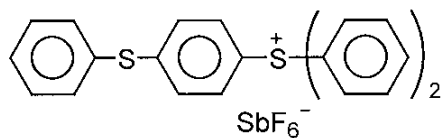


40

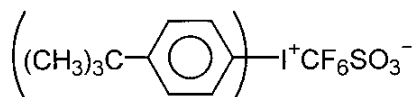
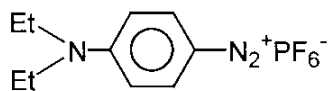
【化3】



10



20

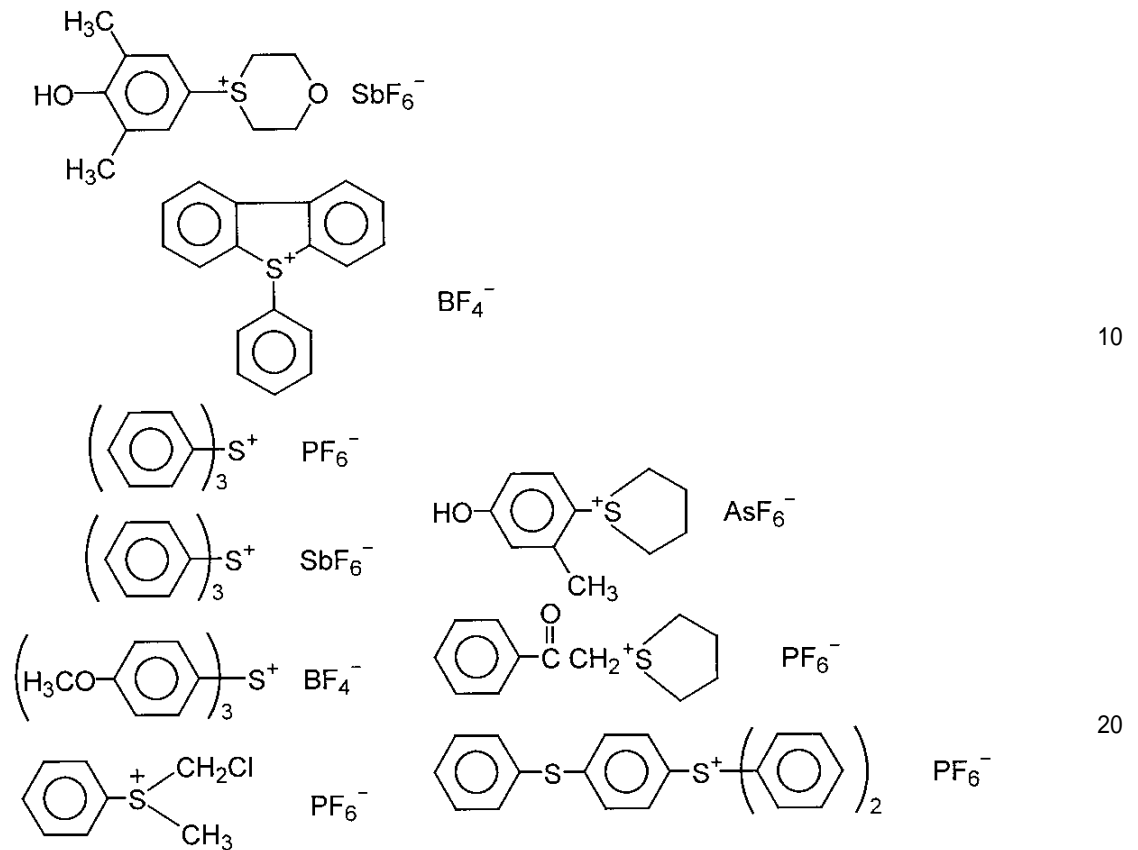


30



【0049】

【化5】



【0051】

市販の化合物としては、例えば、みどり化学社製MPI-103(CAS.NO.(87709-41-9))、みどり化学社製BDS-105(CAS.NO.(145612-66-4))、みどり化学社製NDS-103(CAS.NO.(110098-97-0))、みどり化学社製MDS-203(CAS.NO.(127855-15-5))、みどり化学社製DTS-102(CAS.NO.(75482-18-7))、みどり化学社製DTS-103(CAS.NO.(71449-78-0))、みどり化学社製MDS-103(CAS.NO.(127279-74-7))、みどり化学社製MDS-105(CAS.NO.(116808-67-4))、みどり化学社製MDS-205(CAS.NO.(81416-37-7))、みどり化学社製BMS-105(CAS.NO.(149934-68-9))、みどり化学社製TMS-105(CAS.NO.(127820-38-6))、ダイセルUCB社製UVACURE1591、ダウケミカル社製UVI-6992や6976、ランパーティ社ESACURE-1064などを挙げる事ができる。

【0052】

通常、これらのオニウム塩におけるスルフォニウムやイオドニウム塩は、安定性に優れたもののその製造に起因して、通常、不可避に1価の塩(1価のカチオンと1個のアニオンの塩)と微量~75%程度まで2価以上の塩(例えば2価のカチオンと2個のアニオンの塩)の混合物からなることが知られており、それら、混合物の状態でも市販されている。多価の塩は感光波長が長波長化することから、一般に高感度であることが知られている。こうした利点のために、2価のものが意図的に混入される場合もある。例えば、それら市販品の例としてダイセルUCB社製UVACURE1591、ダウケミカル社製UVI-6992や6976、ランパーティ社ESACURE-1064等などがそれである。本発明者らは、かかる多価の塩が、特に微小粒子を必要とするインクジェット顔料分散液の安定性に対して大きく影響し、これら多価の塩の存在を極力抑えることが、分散安定性およびインクジェットの吐出性能の向上に繋がることを見出した。これは、多価の塩が、顔料粒子および分散剤の間に弱い結合を生じさしめ、ゲルまたは凝集体の生成に寄与するた

10

20

30

40

50

めである。

【0053】

そこで、本発明の実施形態においては、多価の塩の含有率を全オニウム塩総量の20重量部以下に規定した。多価のオニウム塩の含有率は、より好ましくは5重量部以下であり、含まれないことが最も好ましい。

【0054】

かかるオニウム塩化合物の中でも、カラー顔料の凝集安定性に格段に優れることから、さらにアリールスルフォニウムあるいはアリールイオドニウムのフルオロフォスフェート塩が望ましい。また、こうした1価のオニウム塩であっても、分散剤である末端アミン樹脂を経時的に徐々に置換する作用を有するため、極力、顔料表面と分散剤末端との結合部分に近づきにくい構造をとることが望ましい。比較的大きな置換基を構造内に有するオニウム塩化合物を用いることによって、これが可能となる。さらに、顔料表面へのイオン吸着が立体障害により低減されるために、オニウム塩中のベンゼン環は、炭素数1以上20以下の有機基を有することが好ましい。さらに、より好ましくはベンゼン環の50モル%以上が、炭素数4以上20以下の有機基を有することがより好ましい。この場合には、分散安定のほかに、光反応時の空気中への分解物の飛散が抑制されるために安全性が高められる。かかる化合物は、溶媒に対する溶解性が高くなるため、インク中での塩の析出といった現象も抑えることができる。ひいては、吐出不良の原因となりやすい数ミクロンサイズの粒子生成も低減され、大変望ましいものとなる。

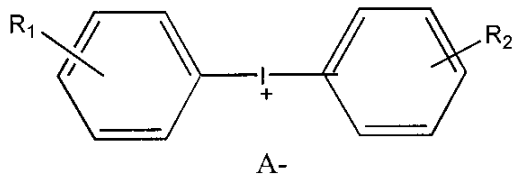
【0055】

1価のオニウム塩を用いるとその感光波長が短波長化するため、感度が低下する傾向がある。VI元素である硫黄や酸素を複素環内や連結基として有する芳香族置換基を構造内に有すると、こうした不都合を回避できるため望ましいものとなる。

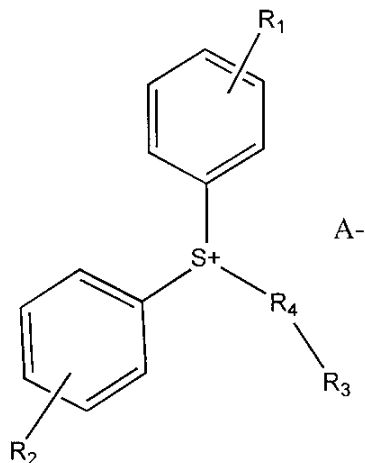
【0056】

より具体的には、下記一般式(1)または(2)に示されるように、比較的大きな有機基を構造内に含むオニウム塩の場合、溶解安性が高く、分散安定性においても性能が良好であるという利点を有する。

【化6】



(1)



(2)

【0057】

ただしここでA⁻はフルオロフォスフェートアニオンであり、R₁、R₂、およびR₃は少なくとも1つは炭素数4乃至20の有機基であり、残りは水素原子を含む炭素数1乃至20の有機基であり、R₄は2価の芳香族置換基あるいはVI原子を構造内に含む2価の芳香族置換基を示す。

【0058】

R₁ないしR₃として導入されうる有機基としては、例えば、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基などの炭素数4~20のアルキル基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デカニルオキシ基などの炭素数4~20のアルキルオキシ基、エチレングリコールが脱水縮合したポリエチレンオキシド骨格を有する炭素数4~20の置換基等が挙げられる。また、R₄として導入され得る2価の芳香族置換基としては、例えばフェニレンやピフェニレンなどフェニレンを有する基、フェニレンサルファイド、フェニレンジサルファイドなど、フェニレンサルファイド骨格を有する基、ベンゾチオフェニレン、チオフェニレン、ピチオフェニレン基などチオフェン骨格を有する基、フラニレン、ベンゾフラニレンなどフラン骨格を有する基等が挙げられる。

10

【0059】

さらに上述したオニウム塩は、光反応の過程で、有害なベンゼンなどの副生成物の生成が押さえられることも知られており、結果として本発明におけるインクジェットインクとして用いることで、環境面・安全面の効果が高く望ましいものとなりうる。

20

【0060】

インクジェットインク中における光酸発生剤の含有量は、使用する光酸発生剤の酸発生効率や添加する色成分の量などに応じて設定すべきであるが、本発明においては、通常、感度の観点から、インクジェット中の酸で重合する全溶媒に100重量部に対して、通常、1重量部乃至10重量部、好ましくは2重量部乃至8重量部、より好ましくは2重量部乃至6重量部の割合で添加される。しかしながら、特に、顔料の分散安定性や、配管、ヘッド部材の腐食性も低減するために、増感剤を同時に具備することによって、光酸発生剤の添加量を2重量部乃至4重量部程度にまで低減することができるため、より望ましいものとなる。

【0061】

かかる増感色素としては、例えば、アクリジン化合物、ベンゾフラビン類、ペリレン類、アントラセン類、チオキサントン化合物類、およびレーザ色素類などを挙げることができる。なかでもジヒドロキシアントラセンの水素原子を有機基で置換した化合物やチオキサントン誘導体などは、具備して効果が高いため望ましいものとなる。かかる増感色素の添加量は、光酸発生剤に対して通常20重量%乃至100重量%であり、より好ましくは30重量%乃至60重量%である。

30

【0062】

光酸発生剤の溶媒100重量部に対する割合が2重量部未満である場合にはインクジェットインクの感度が低くなる。一方、10重量部を超えると、分散の劣化や溶剤の暗重合のためインクの経時間的増粘が激しくなり塗膜性や光硬化後のインク膜の硬度が低下する。また、記録装置の配管やヘッド部材の腐食が生じることもある。

40

【0063】

上述してきたオニウム塩化合物は、比較的強力な他の酸を発生する非極性光酸発生物を同時に配合して、オニウム塩の添加量を減じ、経時的な凝集をさらに押さえることが可能となる。このような化合物として、スルフォニル化合物、スルフォネート化合物、スルファミド化合物、有機ハロゲン化合物のいずれからか選択される光酸発生剤含有することが望ましい。なかでも、強力なフルオロメタンスルホン酸や、塩酸、臭素酸を発生するような化合物がかかる光酸発生剤として望ましい。

【0064】

こうした光酸発生剤の具体例としては、例えば、トリプロモメチルフェニルスルフォン

50

やスルフォニル化合物や、ポリフルオロメタンスルフォネート化合物、ポリヒドロキシアントラセン等のポリオール、トリフルオロメタンスルホン酸エステルのようなスルフォネート化合物、N-ヒドロキシナフタリイミドのトリフルオロメタンスルホン酸イミドのようなスルファミド化合物、ハロゲン化トリアジン化合物などの有機ハロゲン化合物などが挙げられる。かかるオニウム塩化合物と非極性光酸発生剤の重量比率は、溶媒100重量部に対して0.3乃至2重量部のオニウム塩系化合物と、2乃至10重量部で配合されることが望ましい。

【0065】

次に、酸の存在下で重合する溶媒について詳細に説明する。

酸の存在下で重合する溶媒は、こうした特性を有する重合性化合物から実質的になるものであってもよい。「溶媒は重合性化合物から実質的になる」ことは、「溶媒が重合性化合物のみからなる」ことと、「重合性化合物と不可避免的に混入した微量の不純物とからなる」こととを包含する。また、「不可避免的に混入した微量の不純物」は、全溶媒中に最大で10重量%以下の濃度で存在することができる。好ましくは通常5重量%以下である。これを越えると、実質的に残りの溶剤が空気中に飛散し、安全上の問題が低下したり、硬化物内部に残存したりして、硬化性能が低下するおそれがある。

【0066】

酸の存在下で架橋する重合性化合物は、単独で50以下で100cp(=mPa·s)以下程度の流動性を有していることが望ましい。そのような化合物としては、エポキシ基、オキセタン基、オキソラン基などのような環状エーテル基を有する分子量1000以下の化合物、上述した置換基を側鎖に有するアクリルまたはビニル化合物、カーボネート系化合物、低分子量のメラミン化合物、ビニルエーテル類やビニルカルバゾール類、スチレン誘導体、アルファ-メチルスチレン誘導体、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどのエステル化合物をはじめとするビニルアルコールエステル類など、カチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー類を併せて使用することが挙げられる。

【0067】

また、インクジェットの出射性能を一定に保つうえで、インクの揮発は少ない方が望ましいことから、酸重合性化合物の沸点は150以上であることが望まれる。

【0068】

酸の存在下で架橋する重合性化合物が脂肪族骨格や脂環式骨格を有する場合、こうした重合性化合物に加えて上述した他の成分を添加すると、露光時のインクジェットインクの透明度を高め、硬化後のインク層に適度な熱可塑性や再溶解性を付与することができる。そのため、感度、定着性、メンテナンス性が向上する。特に、重合性化合物が脂環式骨格を有するエポキシ化合物である場合には、反応性に加えて、ある程度の高沸点と低粘度とを両立させることができる。

【0069】

また、少量の添加量であれば、比較的分子量が高く、例えば常温で固体のような粘性が高い化合物が溶媒中にさらに含有されていてもよい。こうした成分が含有されることによって、硬化物の可撓性や顔料の分散性を高めることが可能となる。さらに、価数の大きな反応性の高い化合物を用いた場合には、その硬化物の硬度や溶媒耐性を高めることができる。そのような化合物としては、例えば、長鎖アルキレン基などによって結合されたエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基などのような環状エーテル基を有する分子量5000以下の化合物、上述した置換基を側鎖に有するアクリルまたはビニル化合物、カーボネート系化合物、低分子量のメラミン化合物、ビニルエーテル類やビニルカルバゾール類、スチレン誘導体、アルファ-メチルスチレン誘導体、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどのエステル化合物をはじめとするビニルアルコールエステル類など、カチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー、およびそのモノマー1種以上が重合したオリゴマーが挙げられる。

【0070】

また、溶媒には、上述した化合物に加えて、ビニルアルコールの単独もしくは共重合体

10

20

30

40

50

、カゼイン、セルロースのように酸反応性・脱水縮合性のOH基、COOH基、アセタール基等を有する分子量5000以下の樹脂、分子量5000以下のポリカーボネート樹脂、ポリアミック酸、ポリアミノ酸もしくはアクリル酸と側鎖に酸重合性二重結合を有するビニル化合物との共重合体、ビニルアルコールと側鎖に酸重合性二重結合を有するビニル化合物との共重合体、およびメチロール化されたメラミン化合物からなる群から選択される少なくとも1種がさらに含有されていてもよい。

【0071】

脂環式骨格および/または脂肪族骨格を有する酸重合性化合物を用いることによって、露光時のインクジェットインクの透明性を高めることができる。その結果、硬化後のインク層に適切な熱硬化性や再溶解性を付与することができるため、感度、定着性、メンテナンス性が向上する。特に、脂環式骨格を有するエポキシ化合物の場合には、反応性に加えて、ある程度の高沸点と低粘度とを両立することが可能である。

10

【0072】

酸重合性化合物の粘度が50以下の温度で50mPa・s以下、より好ましくは常温常圧における粘度が50mPa・s以下であることによって、インクジェットインクに十分な流動性を付与することができ、沸点が150以上であることによって、インクジェットインクに含有される揮発性分を極力低減することができる。

【0073】

酸重合性化合物がエポキシ化合物の場合、例えば、炭素数1ないし15程度の2価の脂肪族骨格または脂環式骨格を有する炭化水素基、あるいは、脂肪族鎖または脂環式骨格を一部に有する2価の基の一方あるいは両方に、エポキシ基あるいは脂環式エポキシ基を有する化合物を挙げることができる。

20

【0074】

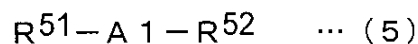
こうした条件を備えたエポキシ化合物は、溶媒中に少なくとも50重量部含有されていれば、その効果を発揮することができる。なお、エポキシ化合物のみで溶媒を構成する場合には、その含有量はインクジェットインク全体に対して30重量部以上であることが好ましく、40重量部以上であることがより好ましい。30重量部未満の場合には、ノズルつまりが生じたり、熱可塑性が低下するおそれがある。

【0075】

上述したような分子骨格に導入されるエポキシ基の数に特に制限はないが、硬化後のインク層に可撓性や再溶解性を付与するには、多くとも2乃至3程度の価数とすることが望ましい。そのようなエポキシ化合物としては、例えば、以下の一般式(5)または(6)で表わされる化合物を挙げることができる。

30

【化7】



【0076】

上記一般式(5)および(6)において、 R^{51} ないし R^{55} はそれぞれエポキシ基または脂環骨格を有するエポキシ基を示し、A1およびA2は官能基を示している。

40

一般式(5)または(6)で表わされる化合物は、通常、粘度が1cPないし30cP程度である。したがって、これら化合物の使用は、インクジェットインクを十分に低粘度とするのに有効である。低粘度のエポキシ化合物の含有量は、溶媒全量中50重量部以上であれば、その効果を発揮することができる。ただし、過剰に含有されると、インクジェットの吐出が乱れたり、揮発性が増大するおそれがあるので、その含有量の上限は90重量部にとどめることが望まれる。

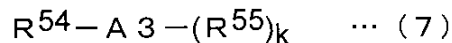
【0077】

前記一般式(5)または(6)で表わされるエポキシ化合物は、下記一般式(7)で表わされるエポキシ化合物とともに用いられることが好ましい。下記一般式(7)に示す脂環式エポキシ化合物は、通常、粘度が20cPないし500cP程度の高粘度化合物であ

50

る。したがって、この化合物の使用は、硬化後のインク層に可撓性、あるいは逆に硬度などを付与するのに有効である。

【化 8】



【0078】

上記一般式(7)において、 R^{54} および R^{55} はそれぞれエポキシ基または脂環骨格を有するエポキシ基を示し、 A_3 はアルキレン基および/または脂環式骨格とを少なくともも有する $k+1$ 個の官能基 (k は自然数) を示している。

【0079】

例えば、インクジェットインク 100 重量部に対して、低粘度エポキシ化合物を 50 重量部ないし 90 重量部、高粘度エポキシ化合物を 10 重量部ないし 40 重量部の割合で添加した場合、吐出に必要な最低限の流動性 (50 で 30 cP 以下の粘度) を実現するうえで有利である。特に、低粘度エポキシ化合物と高粘度化合物との重量比を、ほぼ 1:1 ないし 10:1 とすることが好ましい。低粘度エポキシ化合物と高粘度エポキシ化合物とをこのように組み合わせる場合には、光酸発生剤としては、上述した一般式(1)または(2)で表わされる化合物を用い、顔料の配合量は 1 重量部以上 25 重量部以下とすることが望ましい。これによって、吐出に適切な粘度、光硬化性、熱可塑性、および再溶解性という特性を全て備えたインクジェットインクが得られる。

【0080】

また、下記一般式(8)で表わされるエポキシ化合物を脂環式エポキシ化合物と併用して用いた場合には、インクジェットインクの硬化性能のなかでも、密着性および硬化性を特に向上させることができる。

【化 9】



【0081】

上記一般式(8)中、 R^{11} はグリシジルエーテル基、 R^{12} は炭素数 1 ないし 6 のアルキレン基または水酸基置換アルキレン基、または炭素数 6 ないし 15 の脂環式骨格または水酸基置換の脂環式骨格を有するアルキレン基であり、 j は 1 ないし 3 である。

【0082】

そのようなエポキシ化合物としては、例えば、ダイセル化学社製のセロキサイド 2021、セロキサイド 2021A、セロキサイド 2021P、セロキサイド 2081、セロキサイド 2000、セロキサイド 3000 (リモネンジオキサイド) に例示される脂環式エポキシ、エポキシ基を有する (メタ) アクリレート化合物であるサイクロマー A200、サイクロマー M100、MGMA のようなメチルグリシジル基を有するメタクリレート、低分子エポキシ化合物であるグリシドール、 α -メチルエピコロールヒドリン、 α -ピネンオキサイド、C12~C14 の α -オレフィンモノエポキシド、C16~C18 の α -オレフィンモノエポキシド、ダイマックス-300K のようなエポキシ化大豆油、ダイマックス L-500 のようなエポキシ化亜麻仁油、エポリード GT301、エポリード GT401 のような多官能エポキシなどを挙げることができる。さらに、サイラキュアのような米国ダウケミカル社の脂環式エポキシや、水素添加するとともに脂肪族化した低分子フェノール化合物の水酸基末端をエポキシを有する基で置換した化合物、エチレングリコールやグリセリン、ネオペンチルアルコールやヘキサンジオール、トリメチロールプロパンなどの多価脂肪族アルコール/脂環アルコールなどのグリシジルエーテル化合物、ヘキサヒドロフタル酸や、水添芳香族の多価カルボン酸のグリシジルエステルなどを使用することができる。

【0083】

上限を越えて粘度を上昇させない添加量であれば、高耐候性および高 Tg を有する透明液状エポキシ樹脂等が含有されてもよい。例えば、ダイセル化学社製エポリード PB36

10

20

30

40

50

00、PB3600Mなどのエポキシ化ポリブタジエン、EHPE3150、EHPE3150CEなどである。こうした化合物を配合することによって、画像の耐薬品性を向上させることができる。さらに、例えば、ダイセル社製プラクセルGL61、GL62、G101、G102、G105、G401、G402、G403Xなどのラクトン変性脂環エポキシ樹脂を加えてもよい。

【0084】

上述した脂環式エポキシ化合物のなかでも、セロキサイド2000、セロキサイド3000、 β -ピネンオキサイドエチレングリコールやグリセリン、ネオペンチルアルコールやヘキサンジオールアルコールをグリシジルエーテルに変性した化合物が、粘度、揮発性の観点から望ましい。

10

【0085】

特に、以下のように選択された成分を所定の割合で配合した場合には、感光性能に加え、硬化後のインク層の硬度、密着性等申し分ないものとなる。具体的には、酸の存在下で重合する化合物の組み合わせとしてテルペノイド骨格またはノルボルナン骨格を有する脂環エポキシ化合物を30重量部ないし70重量部、および2個以上のグリシジルエーテル基が炭素数6以内の脂肪族骨格を有するエポキシ化合物を30重量部ないし70重量部、光酸発生剤として、フェニルスルフォニウム骨格を有するヘキサフルオロフォスフェート化合物を1重量部ないし6重量部、および色成分として顔料を1重量部ないし10重量部の割合で配合した場合である。

【0086】

20

かかる脂環エポキシ化合物としては、例えば、リモネン(ジ)オキサイド、(ジ)オキサビシクロヘプタンおよびその置換化合物が挙げられ、炭素数6以内の脂肪族骨格を有するエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジ(トリ)グリシジルエーテル、および1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのなかでも、リモネンジオキサイドとネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルとの組み合わせが最も好適である。なお、炭素数が6を越えた場合には、硬化後のインク層の硬度や密着性が低下するおそれがある。なお、炭素数が6を越えた場合であっても脂環式骨格を構造内に含めば、硬化後のインクの硬度は維持することができ、最大炭素数15程度までは同様な性状を得ることができる。例えばこのような化合物としては、水添ビスフェノールAや、ピフェノールのグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。ただし、これらの化合物は一般に粘度が高いため、実質的に前者の炭素数6以下のエポキシ化合物を用いることが望ましい。

30

【0087】

上述したようにエポキシ化合物を組み合わせた場合、硬化後のインク層は、最低50、好ましくは80程度の温度から再流動化するため、定着や転写等を良好に行なうことができる。さらに、この場合、硬化後のインク層がインクジェットインク中に再溶解したり、あるいは、比較的 안전한エタノールなどの低級アルコールやイソパーなどの低沸点石油成分からなる有機溶媒にも可溶となる。したがって、ノズルつまりが発生するのを抑制することができ、また、ノズルのつまりを生じたとしても容易にノズルつまりを解消可能となる。すなわち、ヘッドメンテナンス性が格段に向上する。

40

【0088】

なお、印刷物に要求される特性は、その用途に応じて異なる。例えば、印刷物を缶やペットボトルの外装や油性材料からなる容器の外装などに使用する場合には、印字画像の溶剤耐性が要求される。さらに、より高速な印字にも対応するため、高い効果速度が要求される場合がある。

【0089】

こうした場合、上述の脂環・脂肪族エポキシ化合物に加えて、上限を越えて粘度を高めない添加量で、分散媒に前述のようにフェノール性水酸基を有する化合物、例えばビスフェノールAのグリシジルエーテル化合物や、フェノールノボラックやポリヒドロキシスチ

50

レンをはじめとするフェノール系オリゴマーのグリシジルエーテル化合物や、スチレンオキサイドのような、一般の芳香族エポキシ化合物を添加してもよい。

【0090】

さらに、例えば数十m毎分という高速な印字が求められる場合や、溶剤への耐性が要求される場合には、酸で重合する溶媒として、オキセタン化合物を使用することによりこれを達成することができる。しかしながら、オキセタン化合物を主成分として含有する場合、通常粘度が上昇するため、脂肪族または脂環式エポキシ化合物および/または2価以上の脂肪族または脂環式オキセタン化合物を用いることが望ましい。かかる脂環・脂肪族オキセタン化合物は、構造内に一部エーテル結合を含有した場合、表面張力が上昇し、顔料の分散性も増大する。かかる化合物の混合組成比として望ましいのは、脂肪族または脂環式オキセタン化合物が0～50重量部の範囲であり、溶剤耐性を鑑みれば脂肪族または脂環式エポキシ化合物が50重量部以下である。これらの範囲を逸脱すると、硬化速度、吐出性能、溶剤耐性のいずれかが損なわれるおそれがある。

10

【0091】

2価以上の脂肪族または脂環式オキセタン化合物としては、例えば、(ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]シクロヘキサン、ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]シクロヘキサンや、ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ノルボルナンなどの脂環に1以上のオキセタン含有基が導入された化合物、エチレングリコールやプロピレングリコール、ネオペンチルアルコールなど脂肪族多価アルコールに、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのようなオキセタン含有アルコールを脱水縮合させたエーテル化合物)などが挙げられる。上述した脂肪族あるいは脂環式オキセタン化合物は、該当する脂環または脂肪族アルコールのアルカリ金属塩に、ハロゲンを有するオキセタン化合物などを脱塩縮合させて好適に用いることができる。

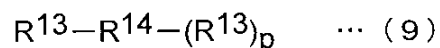
20

【0092】

硬化速度の向上や印字画像の溶剤耐性に加えて、よりいっそうの粘度の低下および硬化硬度の向上が要求される場合には、分散媒の一部として下記一般式(9)で表わされるビニルエーテル化合物を用いることが好ましい。かかるビニルエーテル化合物は、単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。なお、ビニルエーテル化合物としては、脂肪族グリコール誘導体やシクロヘキサジメタノールなどのメチレン基に結合したものが、通常よく知られている。こうしたビニルエーテル化合物は、顔料による重合阻害が顕著なため、これまでインクとして使用することが難しかった。これに対して、下記一般式(9)で示される、脂環式骨格や芳香族骨格に直接ビニルエーテル基を有する化合物は、顔料と同時に存在しても硬化性能に優れる。かかる化合物の配合量は、熱可塑性を維持するためにはインクジェットインク全体に対して50重量部以下の割合とすることが望ましいが、熱可塑性を損なってもより高い溶剤耐性と硬度が要求される場合はさらに酸で硬化する溶剤の全量まで増加しても構わない。

30

【化10】



40

【0093】

上記一般式(9)中、 R^{13} はビニルエーテル基および水酸基から選択され、その少なくともひとつはビニルエーテル基またはプロペニルエーテル基である。 R^{14} は、脂環式骨格および芳香環を有する骨格から選択される($p+1$)価の環式基であり、 p は0を含む正の整数である。ただしここで、脂環式骨格上の一部の炭素原子が-(C=O)-、酸素原子などに置換されていてもかまわず、さらに環状の水素原子がヒドロキシ基またはアルコキシ基などに置換されている場合、顔料の分散性や、沸点低下などの性状が得られるため望ましいものとなる。

【0094】

50

($p + 1$) 価の環式基 R^{14} としては、例えば、ベンゼン環やナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環を含む ($p + 1$) 価の基、シクロアルカン骨格や、ノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン骨格、テルペノイド骨格、およびコレステロール骨格などの誘導される ($p + 1$) 価の基などが挙げられる。

【0095】

より具体的には、 R^{14} としては、シクロヘキサン(ポリ)オール、ノルボルナン(ポリ)オール、トリシクロデカン(ポリ)オール、アダマンタン(ポリ)オール、ベンゼン(ポリ)オール、ナフタレン(ポリ)オール、アントラセン(ポリ)オール、ビフェニル(ポリ)オールなどの脂環ポリオールやフェノール誘導体における水酸基の水素原子が、ビニル基に置換された化合物などが挙げられる。また、ポリビニルフェノールやフェノールノボラックなどのポリフェノール化合物における水酸基の水素原子が、ビニル基に置換された化合物などを用いることもできる。上述したような化合物は、水酸基の一部が残留していてもよく、脂環式骨格の一部のメチレン原子が、ケトン基や酸素原子などに置換されていてもよい。こうした場合には、揮発性が低減するため望ましいものとなる。

10

【0096】

特に、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物は揮発性に富むため、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物が用いられる場合は、シクロヘキサン環は少なくともシクロヘキサノン環に酸化されているか、ヒドロキシ基やアルコキシ基を有することが望ましい。かかるビニルエーテル化合物は、例えば、*J. Am. Chem. Soc. Vol 124, No 8, 1590 - 1591 (2002)* に報告された合成方法などによって、原料となるヒドロキシ化合物から好適に得ることができる。

20

【0097】

上述した種々の酸重合性化合物に含まれる脂環式骨格は、テルペノイド骨格を有することが好ましい。この場合には、インクジェットインクまたは硬化後のインク層の人体や環境に対する安全性を高めることができる。そのようなエポキシ化合物としては、例えば、ミルセン、オシメン、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトロレノール、シトラール、メンテン、リモネン、ジペンテン、テルピノレン、テルピネン、フェランドレン、シルベストレン、ピペリトール、テルピネオール、テルピネオール、メンテンモノオール、イソプレゴール、ペラリアルデヒド、ピペリトン、ジヒドロカルボン、カルボン、ピノール、アスカリドール、ザビネン、カレン、ピメン、ボルネン、フェンケン、カンフェン、カルベオール、セスキテルペン類、ジテルペン類、トリテルペン類などの誘導体で、不飽和結合を有するテルペン系化合物を出発物質とし、その不飽和結合を酸化してエポキシ化したような化合物が挙げられる。また、上述したような骨格を有するアルコールを、オキセタン骨格を有するアルコールと脱水縮合してエーテル結合させた脂環オキセタン化合物、上記骨格を有するアルコールの水素原子をビニル基で置換させたようなビニルエーテル化合物なども好適である。一方、天然に多く存在するノルボルネン骨格を有するエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物は、コストの面で良好である。テルペノイド骨格を有する化合物は、30重量%以上含有されていれば、その効果を十分に発揮することができる。

30

40

【0098】

エポキシへの酸化には、例えば過酢酸のような酸化剤を作用させるなどの多くの酸化手法を採用することができる。特に、Nヒドロキシフタルイミドと希土類の触媒とを用いた空気酸化法が最も好適に用いられる。

【0099】

本発明の実施形態にかかるインクジェットインクは、露光後、加熱を必要とする感光性インクであるため、安全性や臭気の観点からインクの揮発性は低いことが望まれる。具体的には、露光後、かつ80における揮発速度が、 $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下であることが望ましい。ここでの揮発量は、例えば開口面積 10 cm^2 の容器を加熱した場合、毎分あたりの揮発量 (mg) を示す。この値は、容器の開口に依存するが、通常6cm

50

直径のシャーレに4gのインクを収容して常圧下、加熱した際の値と定義している。この範囲を逸脱した組成のインクは、加熱時の揮発速度が大きすぎて安全性が損なわれるとともに、臭気の問題が著しいものとなる。一方、揮発性が著しく乏しい、例えば $0.00001 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下のインクでは、通常は粘度が高くなってインクジェット吐出が困難である場合が多い。

【0100】

本発明の実施形態にかかるインクジェットインクは、少なくとも $30 \text{ cP} (= \text{mPa} \cdot \text{s})$ の流動性を有していることが望まれる。こうした性能を達成するため、上述してきたようなn種の酸重合性化合物が混合して含有される場合、下記数式(1)式で表わされる η_t が $3 (\text{mPa} \cdot \text{s})$ 以上 $30 (\text{mPa} \cdot \text{s})$ 以下であることが好ましく、 $5 (\text{mPa} \cdot \text{s})$ 以上 $25 (\text{mPa} \cdot \text{s})$ 以下の範囲内の組成であることがより望ましい。この範囲を逸脱すると、インクの吐出が著しく困難になるか、吐出の乱れによる像の乱れが生じやすい。

【数1】

$$\eta_t = \exp(\chi_1 \cdot \ln(\eta_1) + \chi_2 \cdot \ln(\eta_2) + \chi_3 \cdot \ln(\eta_3) + \dots + \chi_n \cdot \ln(\eta_n)) \quad \text{数式(1)}$$

【0101】

$\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots, \chi_n$ は、各成分の重量組成比率であり、 $\eta_1, \eta_2, \eta_3, \dots, \eta_n$ は、各成分単独の常温常圧での粘度である。

【0102】

本発明の実施形態にかかるインクジェットインクは、記録媒体上に形成したインク層に光照射および加熱を行なうことにより硬化または予備硬化させ、さらに、このインク層に熱を加えることによって本硬化させて記録媒体上に定着させることも可能である。

【0103】

本発明の実施形態にかかる分散液やインクジェットインクは、インクジェット吐出の安定性が高いことが望まれるものの、一般に、経時的粘度増加が高い傾向にあり、そのままでは短期間しか性能を維持できない。そこで、塩基性化合物および塩基性を発現する化合物の少なくとも一方を、粘度安定化剤としてさらに含有することが望ましい。色成分としてカーボンブラックが用いられる場合、こうした粘度安定化剤の効果はさらに顕著に発揮される。しかも、かかる塩基性化合物は、記録装置のインクジェットヘッド内部や、インク配管の金属部分の酸からの腐食を著しく低減させる効果も有している。このため塩基性化合物は、本発明の実施形態にかかるインクジェットインク全般に用いて好ましいものとなる。

【0104】

塩基性化合物としては、上述したような酸で重合する化合物中に溶解可能な任意の無機塩基および有機塩基を使用することができるが、その溶解性から有機塩基がより望ましい。有機塩基としては、アンモニアやアンモニウム化合物、置換または非置換アルキルアミン、置換または非置換の芳香族アミン、ピリジン、ピリミジン、およびイミダゾールなどのヘテロ環骨格を有する有機アミンが挙げられる。より具体的には、n-ヘキシルアミン、ドデシルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデカン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ルチジン、2,6-ジ-t-ブチルピリジン、4-メチルベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、および1,3-ベンゼンジスルホニルヒドラジドのようなスルホニルヒドラジドなどが挙げられる。

【0105】

塩基性化合物としては、アンモニウム化合物を用いることもできる。好ましいアンモニウム化合物は、第四級アンモニウム塩である。例えば、アンモニウム原子の置換基として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ドデシル、フェニル、ベンジルなどであり、対イオンが水酸イオン、 ^-OR であって(RはC1~C4アルキル基)、 ^-OC

10

20

30

40

50

OR' (R' はアルキル、アリール、アルキルアリール)、OCO⁻、OSO⁻ で表わされるアニオンが好ましく用いられる。特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、および水酸化テトラブチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらの塩基性化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0106】

イミダゾールをはじめとするあまりに強力な塩基性化合物を使用した場合には、例えば逆に経時重合を生じたり、あるいは光酸発生剤の分解などの副反応を生じやすくなるおそれがある。一方、あまりに塩基性の低い化合物は、添加による粘度安定化の効果を十分に得ることが困難になる。例えば、好適な水溶液の状態での温度25における塩基解離定数pK_bが4以上の塩基性化合物が望ましく、pK_bが11を越える化合物では殆ど効果がみられない。そのような条件を満たす化合物としては、例えば、ピリジン誘導体、アニリン誘導体、アミノナフタレン誘導体、その他の含窒素ヘテロ環化合物およびその誘導体が好適である。

10

【0107】

ピリジン誘導体としては、例えば、2-フルオロピリジン、3-フルオロピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、3-フェニルピリジン、2-ベンジルピリジン、2-ホルミルピリジン、2-(2-ピリジル)ピリジン、3-アセチルピリジン、2-プロモピリジン、3-プロモピリジン、2-ヨードピリジン、3-ヨードピリジン、および2,6-ジ-tert-ブチルピリジン等を挙げることができる。

【0108】

アニリン誘導体としては、例えば、アニリン、4-(p-アミノベンゾイル)アニリン、4-ベンジルアニリン、4-クロロ-N,N-ジメチルアニリン、3-5-ジブromoアニリン、2,4-ジクロロアニリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-3-ニトロアニリン、N-エチルアニリン、2-フルオロアニリン、3-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、2-ヨードアニリン、N-メチルアニリン、4-メチルチオアニリン、2-ブromoアニリン、3-ブromoアニリン、4-ブromoアニリン、4-ブromo-N,N-ジメチルアニリン、2-クロロアニリン、3-クロロアニリン、4-クロロアニリン、3-クロロ-N,N-ジメチルアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、ジフェニルアミン、2-ビフェニルアミン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、および4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン等を挙げることができる。

20

30

【0109】

アミノナフタレン誘導体としては、例えば、1-アミノ-6-ヒドロキシナフタレン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジエチルアミノナフタレン、および、N-メチル-1-ナフチルアミン等を挙げることができる。

【0110】

その他の窒素ヘテロ環化合物およびその誘導体としては、例えば、シノリン、3-アセチルピペリジン、ピラジン、2-メチルピラジン、メチルアミノピラジン、ピリダジン、2-アミノピリミジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリミジン、2-アミノ-5-ニトロピリミジン、2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン、ピロール、ピラゾール、1-メチルピラゾール、1,2,4-トリアゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、キナゾリン、キノリン、3-アミノキノリン、3-プロモキノリン、8-カルボキシキノリン、3-ヒドロキシキノリン、6-メトキシキノリン、5-メチルキノリン、キノキサリン、チアゾール、2-アミノチアゾール、3,4-ジアザインドール、プリン、8-アザプリン、インドール、およびインドリジン等を挙げることができる。

40

【0111】

これらの中でも、かかる塩基性化合物が、アニリン誘導体である場合には、粘度安定性、揮発性、塩基性、さらに低副反応性の点で特に望ましいものとなる。

【0112】

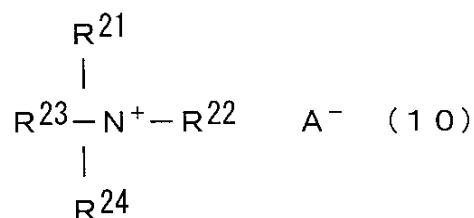
50

ただし、上述のアニリン化合物は、塩基性が低いために、一般に化合物そのものが塩基性を有するオキセタン化合物との組み合わせでは望ましくない。オキセタン化合物は、2.5 での pK_b が 7 以下 3 以上であるようなより塩基性の高い化合物が望ましい。例えば、脂肪族骨格を有するアミンや脂環骨格を有するアミンのような塩基性化合物を好適に用いることができる。

【0113】

また、上述した塩基性化合物が、下記一般式(10)で表わされるようなアニオンと塩を形成し、しかもアニオンの酸性度が低い場合には、化合物自体が弱い塩基としての作用があるので、同様に用いることができる。

【化11】



10

【0114】

上記一般式(10)中、 A^- はスルフォネートアニオンまたはカルボキシルアニオンを有する化合物、 R^{21} ないし R^{24} は同一であっても異なってもよく、置換または非置換の芳香族基、水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換の芳香族基、置換または非置換のアルキル基である。

20

【0115】

かかる塩基性化合物は、本インクが露光後加熱される場合があることから、その揮発性は極力低いことが望ましい。具体的には、その沸点は常温で150 以上、より好ましくは180 以上であることが望ましい。

【0116】

塩基性化合物あるいは塩基性を発現する化合物の配合量は、光酸発生剤の総モル量に対して、30モル%以下1モル%以上の割合とすることが望ましい。より好ましくは、光酸発生剤の総モル数に対して15モル%以下2モル%以上である。この範囲を逸脱すると、感度が著しく低下するかあるいは粘度の安定化効果を得られないおそれがある。

30

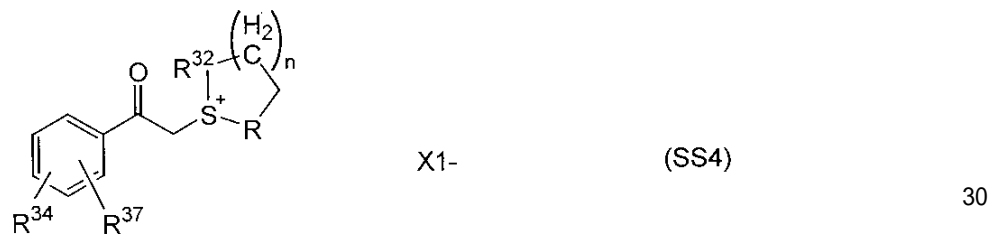
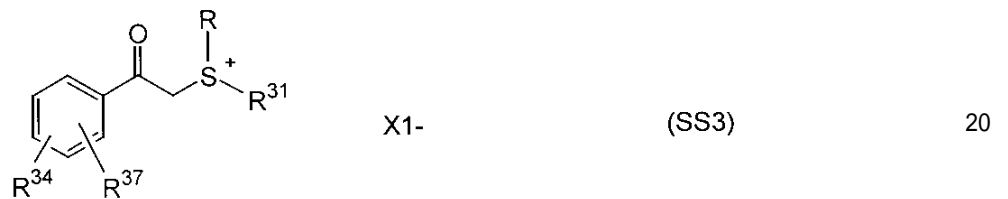
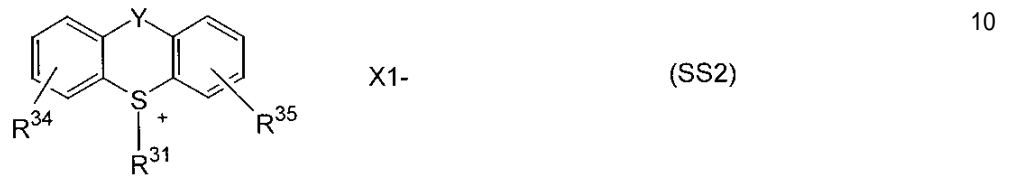
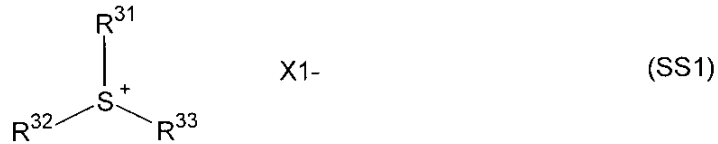
【0117】

光または放射線の照射により分解される感光性塩基性化合物を用いた場合には、塩基添加に伴う感度の低下を低減することができるため望ましいものとなる。

【0118】

感光性塩基性化合物としては、スルホニウム化合物あるいはヨードニウム化合物を好適に用いることができる。例えばスルホニウム化合物としては、下記一般式(SS1)~(SS4)で示される化合物が例示される。

【化12】



【0119】

(式中、 R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} は、それぞれアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、あるいはアルキル基、アルキルアリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール基、フェニルスルホニル基またはフェニルスルフェニル基により置換されたアリール基であり、 Y は、 CH_2 、 O または S である。 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} は、おのおのアルキル基、アルコキシ基、またはハロゲン原子であり、 $X1^-$ は、塩基性陰イオンを表わす。)

R^{31} 、 R^{32} 、および R^{33} としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、ブチルオキシフェニル基、*tert*-ブチルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、およびフェニルスルホニルフェニル基が挙げられる。

【0120】

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、および R^{37} としては、好ましくはアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子または臭素原子が挙げられる。

【0121】

$X1^-$ としては、水酸イオン、 OR は $C1 \sim C4$ アルキル基本、 $OCOR'$ (R' はアルキル基、アリール基またはアルキルアリール基)、 $OCOO^-$ 、 $OSOO^-$ で表わされる

アニオンが挙げられる。

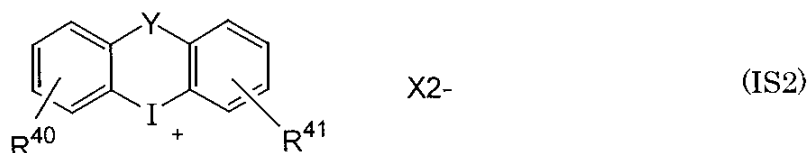
【 0 1 2 2 】

ヨードニウム化合物としては、下記一般式 (I S 1) - (I S 4) で示される化合物が好ましい。

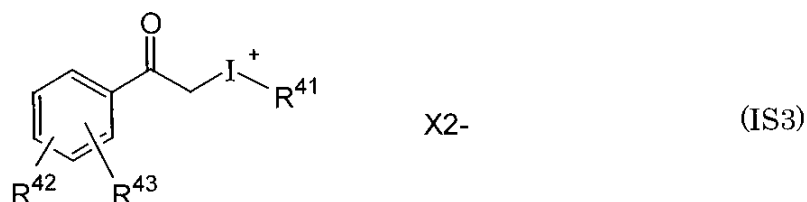
【 化 1 3 】



10



20



【 0 1 2 3 】

上記一般式中、 R^{38} 、 R^{39} は、おのおのアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、あるいはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール基、フェニルスルホニル基またはフェニルスルフェニル基によりモノ、ジまたはトリ置換されたアリール基である。 Y は CH_2 、 O または S であり、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} は、おのおのアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、 n は5または6であり、 X^{2-} は、塩基性陰イオンである。

30

【 0 1 2 4 】

R^{38} 、 R^{39} としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、フェニル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、ブチルオキシフェニル基、tert-ブチルオキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、フェノキシフェニル基、チオフェノキシフェニル基、およびフェニルスルホニルフェニル基が挙げられる。

40

【 0 1 2 5 】

R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、および R^{43} としては、好ましくはアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子または臭素原子が挙げられる。

【 0 1 2 6 】

X^{2-} としては、好ましくは水酸イオン、 OR は $\text{C}1\sim\text{C}4$ アルキル基本、 OCOR (R はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基)、 OCOO^- 、 OSO_3^- で表わされるアニオンが挙げられる。

【 0 1 2 7 】

スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物として特に好ましいものとしては、例えば、

50

トリフェニルスルフォニウムアセテート、水酸化トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムフェノレート、水酸化トリス - (4 - メチルフェニル)スルホニウム、トリス - (4 - メチルフェニル)スルホニウムアセテート、トリス - (4 - メチルフェニル)スルホニウムフェノレート、水酸化ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウムアセテート、ジフェニルヨードニウムフェノレート、水酸化ビス - (4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス - (4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス - (4 - t - ブチルフェニル)ヨードニウムフェノレート、チオフェニル置換されたトリフェニルスルフォニウムアセテートや、チオフェニル置換されたトリフェニルスルフォニウムヒドロキサイドなどが挙げられる。

【0128】

上述の塩基性化合物に加えて、他の塩基性化合物を添加することもできる。また、感度、保存安定性の点で良好な結果を得るには、光酸発生剤および塩基性化合物がいずれもスルホニウム系化合物やヨードニウム系化合物のように、同種の化合物であることが好ましい。

【0129】

あるいは、本来は塩基性でない化合物が経時的に分解して塩基性化合物が生成される場合も、徐々に発生される酸を中和することができるため望ましいものとなる。このような化合物としては、熱で塩基を発生する化合物が使用可能であり、例えば、NBC - 101 (商品名：みどり化学株式会社製)、
、
 - ジメチル - 3, 5 - ジメトキシベンジルカルバメートなどのカルバメート化合物などを例示することができる。

【0130】

さらに、本発明の実施形態に係るインクジェットインクには、顔料などの分散性を高めるために、少量のノニオン系またはイオン系界面活性剤や帯電剤のような分散剤を添加することができる。同様な性質を有するアクリルやビニルアルコールのような高分子系分散剤もまた、好適に使用される。ただし、分散剤としてカチオン系分散剤を使用する場合、酸性度がカルボン酸より低い化合物を選択することが望ましい。これは、カチオン系分散剤のなかにはインクの硬化暗反応を促進するものもあるからである。また、強い塩基性を有する分散剤や色素なども、インクの感度を低下させるのみならず、同様に硬化暗反応を促進することがあるため、これら分散剤は中性に近いものやノニオン系が望ましい。

【0131】

被印刷面が強い塩基性である場合、あるいは顔料や被印刷面が酸によって影響を受けやすい場合には、本発明の実施形態にかかるインクジェットインクに、例えばラジカル重合性化合物をさらに配合することによって、その影響を低減することができる。ラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリルまたはメタクリル系モノマー、スチレン系モノマー、それらのビニル系の重合性基を複数有する化合物などを挙げることができる。また、ビニルエーテル系化合物を含有する場合、アクリル系モノマーと組み合わせるか、さらに単独でもラジカル重合できる。同様に、ダイセル化学製CEL2000、グリシジルメタクリレート、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどのエステル化合物のように、カチオン重合性とラジカル重合性との双方の特性を有する化合物をさらに添加した場合には、ラジカル重合性およびカチオン重合性の利点が得られる。この場合、商品名イルガキュアで知られるミヒラーケトンやベンゾフェノンのような光ラジカル重合開始剤、およびピスアジドのような光架橋型ラジカル発生剤を同時に含有させることができる。こうした手法は、硬化後のインク層により高い耐薬品性を付与させたい場合にも適用することができる。

【0132】

本実施形態に係るインクジェットインクは、通常、水または有機溶剤のような揮発成分を極力含まないように調製することが望まれる。しかしながら、例えばメチルエチルケトン、プロピレングリコール系溶媒、乳酸エチルのように原材料の調製時に使用する有機溶剤は、不可避免的に混入していてもよい。また、例えば排気機構や溶媒回収機構を設けた場合には、所望の印刷物を得る目的などで、少量の有機溶媒を含有させてもよい。この場合

10

20

30

40

50

、安全性の観点からは、水、エタノールやプロパノール類のようなアルコール類、アイソパーやテルペンのような石油成分を使用することが望ましい。

【0133】

本実施形態に係るインクジェットインクは、上述したように、その像形成能力を化学増幅機構に依存している。すなわち、露光によって光酸発生剤から酸が発生し、この酸が加熱によって拡散して架橋反応もしくは分解反応の触媒として機能する。このため、このインクジェットインクでは、著しい塩基性イオンの存在は感度低下の要因となる。したがって、インクジェットインクの調製過程はもちろん、構成成分のそれぞれの製造過程でも大量の塩基性イオンが混入しないよう留意することが望ましい。

【0134】

次に、図面を参照して、本発明の実施形態にかかるインクジェット記録方法を説明する。

【0135】

図1は、本発明の一実施形態に係る方法によりインクジェットの記録を行なうための典型的な記録装置の概略的に示す図である。図示するインクジェット記録装置1は、記録媒体2を搬送する搬送機構3を備えている。搬送機構3の移動方向に沿って上流側から下流側には、インクジェット式の記録ヘッド4、光源5、および加熱機構6としてのヒーターが順次配置されている。

【0136】

記録媒体(あるいは、被印刷物)2は、印刷可能な媒体であれば特に限定されるものではない。記録媒体2としては、例えば、紙、OHPシート、樹脂フィルム、不織布、多孔質膜、プラスチック板、回路基板、および金属基板などを使用することができる。

【0137】

搬送機構3は、例えば、記録媒体2が記録ヘッド4、光源5、およびヒーター6の正面を順次通過するように媒体2を搬送する。ここでは、搬送機構3は、記録媒体2を、図中、右側から左側へ向けて搬送する。搬送機構3は、例えば、記録媒体2を移動させるベルトおよび/またはローラと、それを駆動する駆動機構とによって構成することができる。また、搬送機構3には、記録媒体2の移動を補助するガイド部材などをさらに設けてもよい。

【0138】

記録ヘッド4は、画像信号に対応して記録媒体2上に液体インクを吐出し、インク層を形成する。記録ヘッド4としては、例えば、キャリアッジに搭載されたシリアル走査型ヘッドや、記録媒体2の幅以上の幅を有するライン走査型ヘッドを使用することができる。高速印刷の観点では、通常、後者のほうが前者に比べて有利である。記録ヘッド4から液体インクを吐出する方法には、特に制限はない。例えば、発熱体の熱により発生する蒸気の圧力を利用してインク滴を飛翔させることができる。あるいは、圧電素子によって発生する機械的な圧力パルスを利用して、インク滴を飛翔させてもよい。

【0139】

光源5は、記録媒体2上のインク層に光を照射して、インク層中に酸を発生させる。光源5としては、例えば、低、中、高圧水銀ランプのような水銀ランプ、タングステンランプ、アーク灯、エキシマランプ、エキシマレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、レーザと非線形光学結晶とを組み合わせたレーザシステム、高周波誘起紫外線発生装置、電子線照射装置、X線照射装置などを使用することができる。これらのなかでも、システムを簡便化できるため、高周波誘起紫外線発生装置、高・低圧水銀ランプや半導体レーザなどを使用することが望ましい。光源5には、集光用ミラーや走引光学系を設けてもよい。

【0140】

加熱機構6としてのヒーターは、記録媒体2上のインク層を加熱して、酸を触媒とした架橋反応を促進する。具体的には、ヒーターとしては、例えば、赤外ランプ、発熱体を内蔵したローラ(熱ローラ)、温風または熱風を吹き出すブロワなどを使用することができる。

10

20

30

40

50

【0141】

こうした装置1を用いて、例えば以下のような方法により記録媒体に印刷を行なうことができる。

【0142】

まず、搬送機構3により記録媒体2を、図中、右側から左側へ向けて搬送する。記録媒体2の搬送速度は、例えば、 0.1 m/min 乃至数 100 m/min の範囲内とすることができる。

【0143】

記録媒体2が記録ヘッド4の正面まで搬送されると、記録ヘッド4は画像信号に対応して、上記の液体インクを吐出する。これにより、記録媒体2上に所定のインク層（図示せず）が形成される。

10

【0144】

インク層を有する記録媒体2は、光源5の正面へ搬送される。記録媒体2が光源5の正面を通過する際、光源5は記録媒体2上に形成されたインク層に向けて光を照射して、インク層中に酸を発生させる。なお、インク層表面の位置における照射光強度は、使用する光源の波長などに応じて異なるが、通常、 mW/cm^2 乃至 1 KW/cm^2 の範囲内とすることができる。インク層への露光量は、液体インクの感度や被印刷面の移動速度（記録媒体2の搬送速度）などに応じて、適宜設定することができる。

【0145】

続いて、記録媒体2は、ヒーター6内あるいはその近傍へ搬送される。記録媒体2がヒーター6内あるいはその近傍を通過する際、ヒーター6は記録媒体2上に形成されたインク層を加熱して、インク層中での架橋反応を促進する。なお、図1に示す装置1においては、通常、ヒーター6による加熱時間は数秒乃至数10秒程度と比較的短い。したがって、ヒーター6によりインク層の硬化をほぼ完全に進行させる場合は、最高到達温度が例えば 200 程度以下、望ましくは 60 乃至 200 あるいは 80 乃至 180 程度の比較的高い温度となるように加熱を行なう。

20

【0146】

その後、記録媒体2は図示しないストッカー（あるいは、容器）内へと搬送される。これにより、印刷が完了する。

【0147】

インク層を加熱するための加熱機構は、図1に示したように光源の下流に配置されたヒーター6に限定されるものではない。例えば、インク層への露光の際、被印刷面を損なわない程度に光源5を記録媒体2に近づけることによって、光源5を熱源としても利用することができる。コールドミラーのような除熱機構を光源に設けないことによって、同様に光源を熱源として利用してもよい。数百ワットの高出力バルブの場合には、冷却機構を同時に有しているので、その排熱機構の一部を変更して、意図的にその熱を紙面に還元する機構を設ければよい。これによって、光源から発生する熱によって、インク層を加熱することができる。

30

【0148】

例えば、光源を冷却した気流を紙面や搬送/保持機構内に再導入して、加熱に用いる機構を有する 百w 以上の出力の光源が該当する。光源の熱の還元による記録媒体の到達温度は、上述したヒーターによる加熱と同程度の効果が得られる温度とすればよい。好ましい温度は、加熱時間に依存するが、通常少なくとも 60 以上、より好ましくは 80 から 100 である。また、露光速度が 数m/秒 と高速な場合には、瞬間的に加熱されるために 180 程度の高温としてもよい。

40

【0149】

光源5として、例えば可視光に加えて赤外光を発生し得るものを使用した場合には、光照射と同時に加熱を行なうことができる。この場合には、硬化を促進させることができるので好ましい。

【0150】

50

インク層に光を照射すると、光源 5 から発生する熱によってインク層が加熱されるため、加熱機構は、ヒーター 6 のように必ずしも独立した部材として設ける必要はない。しかしながら、光源 5 からの熱のみで常温で放置してインク層を完全に硬化させるには長時間を要する。したがって、常温放置は、完全硬化までに十分に長い時間を確保できる用途に適用することが望まれる。例えば、翌日に配布される新聞公告のような印刷物は、硬化までに要する時間を一昼夜程度と長く確保することができるので、常温放置でも完全硬化させることができる。

【 0 1 5 1 】

このような記録方法とインクにより形成された画像は、印字品質のみならず、硬化性能も高く、硬度、密着性、耐光性、安全性の 3 点から優れたものとなりうる。硬化後の印字は有害物の輻射がほとんどないことに加え、露光中の重量減においても、10%以内に抑えられるため、印刷雰囲気飛散物の飛散物も極力抑えられ望ましいものとなる。

10

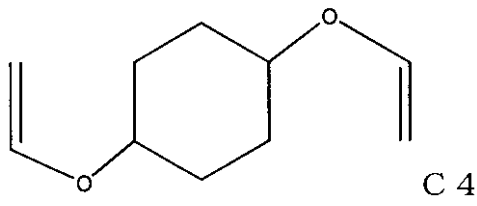
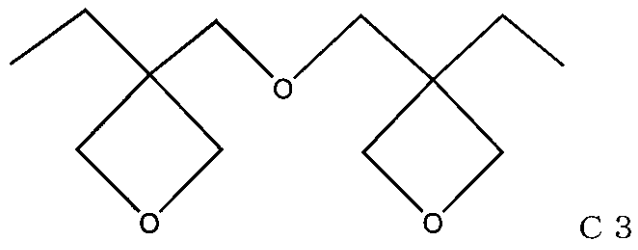
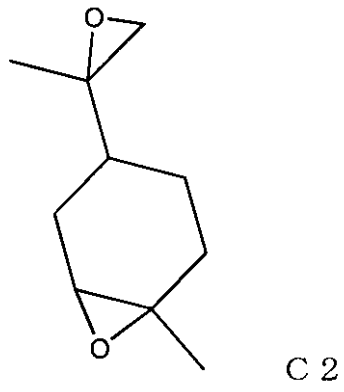
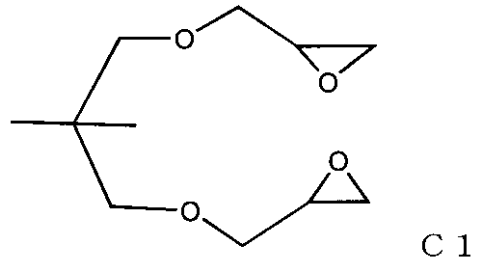
【 0 1 5 2 】

以下、具体例を示して本発明の実施形態を詳細に説明する。

(参考例 I)

まず、酸重合性化合物(溶媒)として、下記化学式(C1)乃至(C4)で表わされる化合物を用いて、下記表1に示す処方顔料分散組成物を調製した。

【化 1 4】



10

20

30

【 0 1 5 3 】

【表 1】

表 1

分散液	溶媒	顔料	シナジスト添加剤 (重量%)	分散剤 (重量%)
C1(Bk)	C1	PB7	A(0.22)	3.42
C1(Y)		PY180	B(0.31)	3.42
C1(C)		PB15:3	A(0.31)	3.43
C1(M)		PV19		5
C2(Y)	C2	PY180	B(0.31)	3.42
C2(C)		PB15:3	A(0.31)	3.43
C2(M)		PV19		5
C3(Y)	C3	PY180	B(0.31)	3.42
C3(C)		PB15:3	A(0.31)	3.43
C3(M)		PV19		5
C4(Y)	C4	PY180	B(0.31)	3.42
C4(C)		PB15:3	A(0.31)	3.43
C4(M)		PV19		5

10

【0154】

なお、黒色、イエロー、シアン、およびマゼンタの顔料としては、Pigment Black 7 (PB7)、C.I. Pigment Yellow 180 (PY180)、C.I. Pigment Blue 15:3 (PB13:3)、およびC.I. Pigment Violet 19 (PV19)を用い、いずれも全溶媒に対して10重量%の濃度で配合した。

20

【0155】

シナジスト添加剤としては、フタロシアニンプルーにスルホン酸基を有する化合物(A)、およびベンズイミダゾロンにスルホン酸基を有する化合物(B)の2種類を用意し、必要に応じて配合した。表中の配合量は、全溶媒に対する重量%である。

【0156】

それぞれの処方にしたがって酸重合性化合物に顔料およびシナジスト添加剤を加え、さらに、分散剤として末端がブチルアミノ(pKb = 4.22)構造を有する基であるポリエステル樹脂を混合して攪拌した。その後、0.1ミリ径のジルコニアビーズを80%充填した横型分散ミル装置を用い、周速8m/secで循環方式で30分間分散を行なって、塩基性末端を有す樹脂の吸着した顔料が酸重合性化合物に分散してなる分散組成物C1(Bk)乃至C4(M)を得た。

30

【0157】

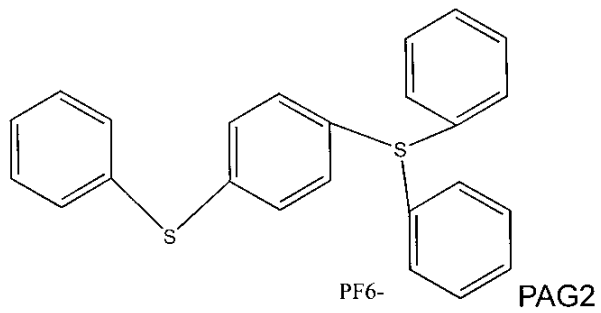
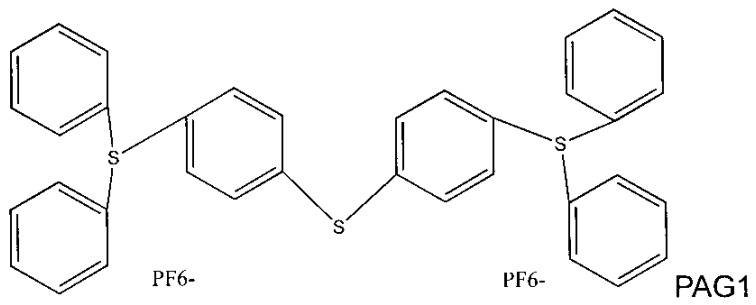
得られた分散液25重量%に対し、下記表2に示すような処方で酸重合性化合物や光酸発生剤等の成分を配合して、インクジェットインクを調製した。光酸発生剤としては、以下に示すPAG1およびPAG2を50重量%の炭酸プロピレン溶液として用いた。したがって、表2中における光酸発生剤の配合量は正味重量%であり、等量の炭酸プロピレンが加わっている。なお、PAG1は多価の光酸発生剤であり、PAG2は1価の光酸発生剤である。比較のために、PAG2におけるヘキサフルオロフォスフェートアニオンを、それぞれSBF₆⁻、ASF₆⁻、CF₃SO₃⁻、パラトルエンスルホン酸アニオンに変更した化合物も用いた。

40

【0158】

また、必要に応じて非イオン性光酸発生剤であるメチルスルホン化合物NIP1(みどり化学製:NAI-100)を配合した。さらに、No.19,20を除く全てのインクジェットインクには、増感剤としてPI1(ジブトキシアントラセン)を、光酸発生剤に対して20重量%の割合で加えた。

【化 1 5】



【 0 1 5 9】

【表 2】

表 2

インク No.	分散液	酸重合性化合物 (重量%)		光酸発生剤 (対溶媒重量%)
		1	2	
1	C1(Bk)	C1(25)	C2(50)	PAG2(3%)
2	C1(Y)	C1(25)	C2(50)	PAG2(3%)
3	C1(C)	C1(25)	C2(50)	PAG2(3%)
4	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(3%)
5	C2(Y)	C2(25)	C3(50)	PAG2(3%)
6	C2(C)	C2(25)	C3(50)	PAG2(3%)
7	C2(M)	C2(25)	C3(50)	PAG2(3%)
8	C3(Y)	C3(25)	C1(50)	PAG2(3%)
9	C3(C)	C3(25)	C1(50)	PAG2(3%)
10	C3(M)	C3(25)	C1(50)	PAG2(3%)
11	C4(Y)	C4(75)	—	PAG2(3%)
12	C4(C)	C4(75)	—	PAG2(3%)
13	C4(M)	C4(75)	—	PAG2(3%)
14	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(2.7%)+PAG1(0.3%)
15	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(2.4%)+PAG1(0.6%)
16	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(2.1%)+PAG1(0.9%)
17	C3(C)	C1(25)	C2(50)	PAG2(2.1%)+PAG1(0.9%)
18	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(3%)+NIP1(5%)
19	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(4%)
20	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG2(5%)
21	C1(M)	C1(25)	C2(50)	SbF ₆ ⁻ 塩(3%)
22	C1(M)	C1(25)	C2(50)	AsF ₆ ⁻ 塩(3%)
23	C1(M)	C1(25)	C2(50)	CF ₃ SO ₃ ⁻ 塩(3%)
24	C1(M)	C1(25)	C2(50)	パ ^ラ トリルスルホン酸塩(3%)

10

20

30

【0160】

インクジェットインクの調製に当たっては、まず、各成分が配合された混合物をそれぞれローターで30分攪拌した。さらに、5 μmのPTFEフィルタで濾過することによって、No. 1～24のインクジェットインクを得た。これらのうち、No. 19および20のインクジェットインクは、光酸発生剤の添加量が多く比較例に相当し、No. 21～24は、フルオロフォスフェート塩でないので比較例に相当する。また、No. 16および17のインクは、多価の光酸発生剤の含有率がオニウム塩全体の20重量%を越えているので、比較例に相当する。

40

【0161】

各インクジェットインクをそれぞれ常温で3ヶ月保管し、顔料粒子の平均粒子径を測定した。その結果を、初期粒子径とともに下記表3にまとめる。なお、平均粒子径はマルバーン社のHPPS動的光散乱粒径測定装置により求めた。平均粒子径の増加は、30%程

50

度までであれば許容される。

【表 3】

表 3

インク No.	平均粒子径(nm)	
	初期	3ヶ月後
1	112	121
2	150	169
3	120	139
4	145	160
5	145	157
6	120	141
7	139	161
8	145	159
9	122	145
10	142	168
11	151	167
12	125	140
13	147	166
14	143	166
15	145	186
16	149	356
17	119	368
18	145	152
19	151	252
20	155	359
21	142	668
22	147	756
23	182	255
24	143	221

10

20

【0162】

表3に示されるように、色顔料を用いて、ヘキサフルオロフォスフェート以外のオニウム塩を用いたインクジェットインク（No. 21～24）、多価の光酸発生剤の多いインクジェットインク（No. 16, 17）は、顔料の平均粒子径の増加が大きい。増感剤や非イオン性光酸発生剤を含まないために光酸発生剤の量の多い場合（No. 19, 20）もまた、粒子径の変化が大きく分散安定性が乏しいことがわかる。

30

【0163】

これに対して、ヘキサフルオロフォスフェートでかつ多価の光酸発生剤の含有量が光酸発生剤全体の20重量%以下で、かつトータルの光酸発生剤の添加量が4%未満のインク（No. 1～15, 18）は粒子径の変化が少ないことが表3の結果からわかる。

【0164】

次に、各インクジェットインクの吐出試験を行なった。具体的には、図1に示すインクジェット記録装置1を用いて、各インクジェットインクを連続給紙しながら印字し、発生した印字エラー（抜けと吐出むら）の回数をチェックした。

40

【0165】

記録媒体2としては通常の連続光沢紙を使用し、光源5としては出力500Wの超高圧水銀ランプを用いた。露光量は一律1000mJ/cm²、吐出ヘッドの温度は45℃、加熱工程は100～2秒とした。1時間当たりのエラー頻度を、下記表4にまとめる。エラー頻度は、5以下であることが望まれる。

【表 4】

表 4

例 No.	エラー頻度	備考
1	0.5	
2	0.2	
3	0.7	
4	1.0	
5	0.2	
6	0.5	
7	1.1	
8	0.3	
9	0.8	
10	1.1	
11	0.3	
12	0.5	
13	1.0	
14	1.2	
15	4.5	
16	125	途中から不吐出
17	36	
18	1.1	
19	11	
20	258	途中から不吐出
21	375	途中から不吐出
22	278	途中から不吐出
23	27	
24	32	

10

20

30

【0166】

表4に示されるように、ヘキサフルオロフォスフェート以外のオニウム塩や多価の光酸発生剤を用いたインクジェットインクや、光酸発生剤の量の多いインクを使用した場合には、エラーの頻度が大きく問題があることがわかる。

【0167】

これに対して、ヘキサフルオロフォスフェートでかつ1価の光酸発生剤の比率が多いインク、および1価の光酸発生剤単独で含有されたインクはエラーの頻度が少ないことがわかる。

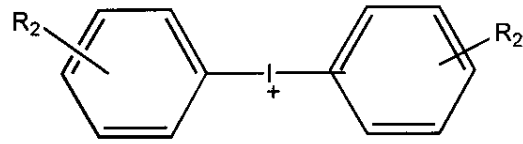
【0168】

(参考例II)

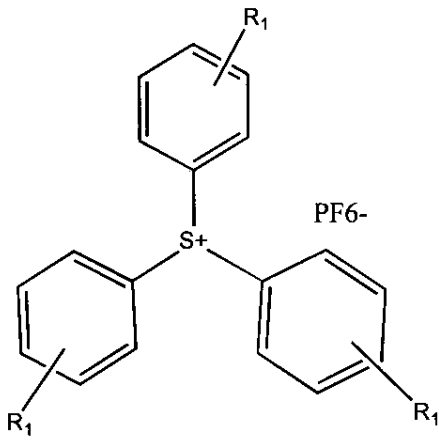
参考例Iで得られた分散液25重量%に対し、下記表5に示すような処方での他の酸重合性化合物や光酸発生剤等の成分を配合して、インクジェットインクを調製した。光酸発生剤としては、以下に示すPAG3ないしPAG6を50重量%の炭酸プロピレン溶液として用いた。したがって、表5中における光酸発生剤の配合量は溶液の正味重量%であり、等量の炭酸プロピレンが加わっている。ここで用いたPAG3乃至PAG6は、いずれも置換基を有する化合物である。また、全てのインクジェットインクには、増感剤としてPI1(ジブトキシアントラセン)を、光酸発生剤に対して20重量%の割合で加えた。

40

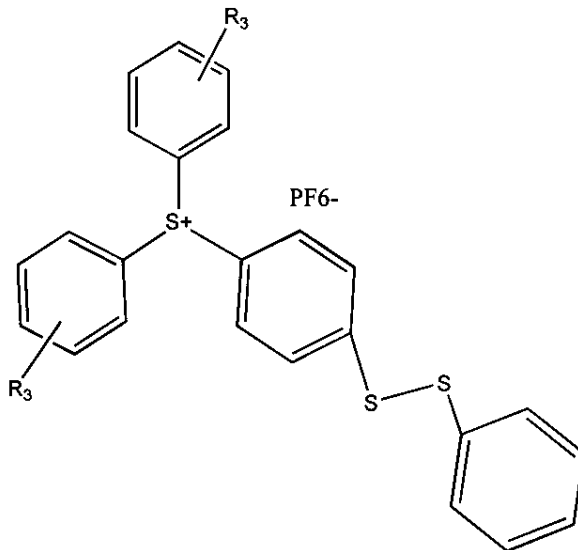
【化16】



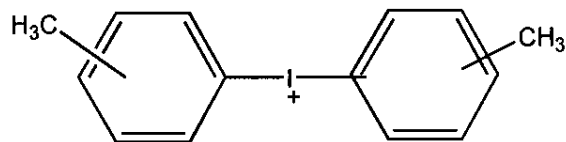
PF6- PAG3
R₂は炭素数8-14のアルキル基（混合物）



PAG4 R₁はOC₄H₁₀



PAG5 R₃はC₆H₁₃



PF6- PAG6

【0169】

10

20

30

40

【表5】

表 5

インク No.	分散液	酸重合性化合物 (重量%)		光酸発生剤 (対溶媒重量%)
		1	2	
25	C1(BK)	C1(25)	C2(50)	PAG3(3%)
26	C1(Y)	C1(25)	C2(50)	PAG3(3%)
27	C1(C)	C1(25)	C2(50)	PAG3(3%)
28	C1(M)	C1(25)	C2(50)	PAG3(3%)
29	C2(Y)	C2(25)	C3(50)	PAG4(3%)
30	C2(C)	C2(25)	C3(50)	PAG4(3%)
31	C2(M)	C2(25)	C3(50)	PAG4(3%)
32	C3(Y)	C3(25)	C1(50)	PAG5(3%)
33	C3(C)	C3(25)	C1(50)	PAG5(3%)
34	C3(M)	C3(25)	C1(50)	PAG5(3%)
35	C4(Y)	C4(75)	—	PAG6(3%)
36	C4(C)	C4(75)	—	PAG6(3%)
37	C4(M)	C4(75)	—	PAG6(3%)

10

20

【0170】

インクジェットインクの調製に当たっては、まず、各成分が配合された混合物をそれぞれローターで30分攪拌した。さらに、5 μ mのPTFEフィルタで濾過することによって、No. 25~37のインクジェットインクを得た。これらのインクジェットインクは、光酸発生剤を変更した以外は、参考例IのNo. 1~13と同様の組成である。

【0171】

各インクジェットインクをそれぞれ常温で3ヶ月保管し、顔料粒子の平均粒子径を測定した。その結果を、初期粒子径とともに下記表6にまとめる。

30

【表6】

表 6

インク No.	平均粒子径(nm)	
	初期	3ヶ月後
25	102	112
26	142	152
27	115	125
28	137	144
29	141	150
30	116	130
31	129	142
32	137	145
33	120	132
34	139	148
35	142	162
36	122	139
37	146	160

40

【0172】

表6と表3の結果との比較から、置換基を有する光酸発生剤を用いたインク(No. 2

50

5～37)は粒子径の変化が少ないことがわかる。

【0173】

各インクジェットインクについて、前述の参考例1と同様の条件で吐出試験を行ない、発生したエラー(抜けと吐出むら)の回数をチェックした。1時間当たりのエラー頻度を下記表7にまとめる。

【0174】

さらに、印字機内部からガスを採取し、ガスクロマトグラフィーにより有害なベンゼンの発生量を調べ、その結果も下記表7に示した。下記表7中、インクNo.38および39は比較例のインクに相当する。具体的には、No.38の組成は、No.4と同じ組成であり、No.39の組成はNo.21と同じ組成である。

【表7】

表 7

インク No.	エラー頻度	備考	ベンゼン濃度 (ppm)
25	0.4		検出されず
26	0.2		検出されず
27	0.4		検出されず
28	0.2		検出されず
29	0.1		検出されず
30	0.2		検出されず
31	0.3		検出されず
32	0.1		検出されず
33	0.3		検出されず
34	0.3		検出されず
35	0.3		0.2
36	0.4		0.5
37	1.1		0.7
38	—	—	5
39	—	—	12

【0175】

表7の結果から、炭素数1以上(No.25～37)、特に炭素数4以上の大きな置換基を有する光酸発生剤を用いたインクジェットインク(No.25～34)を使用した場合には、エラー頻度が減少することがわかる。また、有害なベンゼンの発生も、ほとんど観測されなくなることがわかった。また、比較例のインク(No.38,39)のインクの吐出直後の印字における、露光前後の重量減を測定したところ10%程度の重量減があり、ベンゼン以外にも露光中に大量の飛散物が発生していることが示唆された。これに対して、No.25～37のインクの重量減は0～最大5%程度であり、印字装置内部への飛散物も少ない印字物であることが確認された。

【0176】

さらに硬化後のこれらの連続印字物を裁断し、1000枚程度を60の閉鎖ストッカーで2時間加熱した後、同様にしてガスクロ分析を行なった。比較例のインク(No.38,39)を用いた印刷物では微量のベンゼンが検出されたのに対し、本発明の実施形態にかかるインク(No.25～37)を用いた印刷物では、ストッカー内にもベンゼンが検出されることがなく、安全な印刷物であることが確認された。

【0177】

また、本発明のインクを用いて得られた印刷物は、エラーが少ないために鮮明・正確で

あった。

【0178】

(実施例III)

まず、分散剤として、シクロヘキシルアミン骨格を末端に有するポリエステル樹脂を用いた以外は参考例IのC1(M)と同様の処方により、分散液C5(M)を調製した。シクロヘキシルアミンは $pK_b = 3.34$ であり、塩基性度が高い。

【0179】

この分散液C5(M)を用いた以外は、No.4のインクと同様の処方によりNo.40のインクを得、同様の評価を行なった。その結果、末端の塩基性の強い分散剤を用いて分散したインクは、粒子径の増加が+12nm程度と半減し、エラー頻度も1時間あたり0.6回程度にまで低下することが確認された。

10

【図面の簡単な説明】

【0180】

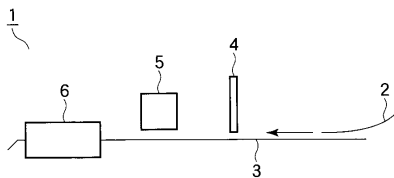
【図1】本発明の実施形態にかかるインクジェットインクを用いるインクジェット記録装置の概略図。

【符号の説明】

【0181】

- 1...インクジェット記録装置； 2...記録媒体； 3...搬送機構
4...インクジェット式記録ヘッド； 5...光源； 6...加熱機構。

【図1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
- (72)発明者 後河内 透
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 大津 和彦
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 石橋 充
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 秋山 良造
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 廣木 正士
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

審査官 油科 壮一

- (56)参考文献 特開2004-131539(JP,A)
特開2004-051923(JP,A)
特開2005-239808(JP,A)
特開2005-263898(JP,A)
特開2000-119306(JP,A)
特開平04-001177(JP,A)
特開2003-277352(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00 - 11/14