

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/172816 A1

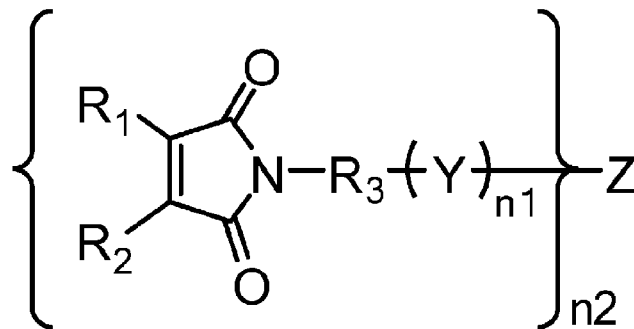
- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003929
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 15 日(15.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-135612 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小俣 猛憲 (OMATA, Takenori). 川嶋 宏毅 (KAWASHIMA, Kouki). 中村 正樹 (NAKAMURA, Masaki). 戸枝孝由 (TOEDA, Takayuki).
- (74) 代理人: 鷺田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-2-3-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

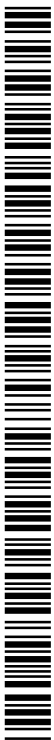
(54) Title: PHOTOCURABLE INK JET INK

(54) 発明の名称: 光硬化性インクジェットインク



(57) Abstract: Provided is a photocurable ink jet ink, which contains maleimide compounds and with which low-temperature precipitation is controlled. In concrete terms, provided is a photocurable ink jet ink containing a first maleimide compound represented by general formula (1), a second maleimide compound having a chemical structure different from the first maleimide compound, and at least one butene diacid derivative.

(57) 要約: マレイミド化合物を含み、低温下での析出が抑制された光硬化性インクジェットインクを提供する。具体的には、下記一般式(1)で表される第1のマレイミド化合物と、前記第1のマレイミド化合物とは異なる化学構造を有する第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方を含む、光硬化性インクジェットインクを提供する。



WO 2012/172816 A1

明 細 書

発明の名称： 光硬化性インクジェットインク

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性インクジェットインクに関する。

背景技術

[0002] マレイミド化合物は、モノマーまたは架橋剤として光硬化性組成物に配合されることがある。例えば、電荷移動錯体重合（C T 重合）と称される重合反応は、ビニルエーテルをはじめとする電子過剰なドナーモノマーと、無水マレイン酸やマレイミドなどの電子不足モノマーとの組み合わせで行う重合反応である。

[0003] 光硬化性組成物に配合されるマレイミドとして、種々の誘導体が提案されている（特許文献 1 を参照）。特許文献 1 には、実用的な光強度/光照射量で硬化反応が起こり、常温で液体の多価マレイミド化合物と、それを含む光硬化性樹脂組成物が提案されている。この光硬化性組成物は、グラビア印刷等のインクに適している、とされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、マレイミド化合物をインクジェット用インクに用いることを検討した。インクジェット用インクには、インクジェットヘッドによる吐出を容易にするために、粘度が低いことが必要である。しかしながら、特許文献 1 に記載のマレイミド化合物を含む光硬化性化合物は、粘度が高かった。そのため、インクジェットヘッドによる吐出が困難であり、インクジェット用インクとしては適していなかった。

[0006] マレイミド化合物をインクジェット用インクに用いる方法の一つとして、

低分子量のマレイミド化合物を用いることが考えられる。しかしながら、安全性などの観点から、低分子量の硬化性モノマーよりも比較的高分子量の硬化性モノマーを用いることが好まれるため、ただ単純に低分子量のマレイミド化合物を硬化性組成物に用いることは好ましくない。

[0007] また、マレイミド化合物は、一般的に結晶性が高いことから、それを含むインクは低温下においてはマレイミド化合物が結晶化し、析出しやすいという問題がある。マレイミド化合物を含む光硬化性組成物は、海外で販売される際には空輸されることがあり、低温地域での販売や空輸時には -20°C 程度の低温にさらされ、マレイミド化合物が析出することがある。一旦析出したマレイミド化合物は、常温に戻されても再溶解しにくい。そのため、マレイミド化合物を含む光硬化性組成物を、インクジェットインクとして用いると、ノズルの目詰まりを発生し、インクジェットインクとして使用できないという問題があった。特に、比較的分子量の大きいマレイミド化合物は、より析出しやすいことから、低温下でのマレイミド化合物の析出を抑制できることが一層求められている。つまり、インクジェット用インクには、比較的分子量の大きく、かつ析出しにくいマレイミド化合物を用いることが望まれている。しかし、そのような性能を有するマレイミド化合物が知られていないため、マレイミド化合物のインクジェット用インクを含む幅広い印刷分野への適応が阻まれている。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、マレイミド化合物を含む光硬化性インクジェットインクであって、低温下での析出が抑制された光硬化性インクジェットインクを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

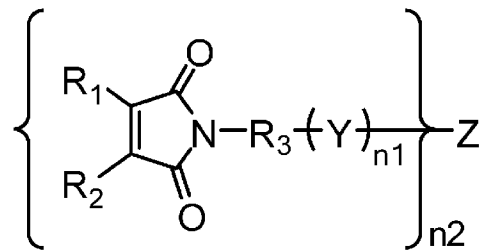
[0009] 本発明者らは、主成分であるマレイミド化合物（第1のマレイミド化合物）に対して、それとは異なる構造を有する第2のマレイミド化合物またはブテン二酸誘導体を添加することで、マレイミド化合物の結晶性を低下させることを見出した。それにより、低温下における第1のマレイミド化合物の析出を抑制できることを見出した。本発明はそのような知見に基づきなされ

たものである。

[0010] [1] 下記一般式(1)で表される第1のマレイミド化合物と、前記第1のマレイミド化合物とは異なる化学構造を有する第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方とを含む、光硬化性インクジェットインク。

一般式(1)

[化1]



(一般式(1)において、

R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 R_1 と R_2 とは、互いに結合して環を形成してもよく；

R_3 は、鎖炭素数1～3のアルキレン基を示し；

Y は、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{OR}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}_4-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}_4-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ および $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R}_4-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-(\text{R}_4$ は、炭素数1～12のアルキレン基または炭素数6～18のアリーレン基)からなる群より選ばれる2価の連結基を示し；

n_1 は、0または1を示し；

n_2 は、1～6の自然数を示し；

n_2 が1のとき、 Z は分子量15～600のアルキル基、分子量31～600のアルキルオキシ基またはアリール基であり、

n_2 が2～6のとき、 Z は分子量14～600のアルキレン基、分子量30～600のアルキレンオキシ基またはアリーレン基である)

[2] 前記第1のマレイミド化合物の融点を T_{m1} (°C)とし、前記光硬

化性インクジェットインクに含まれる第1のマレイミド化合物と、第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方との含有比率で、第1のマレイミド化合物と、第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方とを混合した混合物の融点を T_{m2} (°C)としたとき、融点差 ΔT_m ($T_{m1} - T_{m2}$)が40°C以上である、[1]に記載の光硬化性インクジェットインク。

[3] 前記一般式(1)における、 R_3 は、マレイミド環を構成する窒素原子に対して α 位または β 位に不斉炭素原子を有する、[1]または[2]に記載の光硬化性インクジェットインク。

[4] 前記一般式(1)における、

R_3 は、マレイミド環を構成する窒素原子に対して α 位または β 位に不斉炭素原子を有し；

Yは、 $-O-(C=O)-$ または $-(C=O)-O-$ を示し；

n_1 は1を示し；

n_2 は1または2を示し；

n_2 が1のとき、Zは分子量15～600のアルキル基、または分子量31～600のアルキルオキシ基であり、

n_2 が2のとき、Zは分子量14～600のアルキレン基、または分子量30～600のアルキレンオキシ基である、

[1]～[3]のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

[5] 前記第1のマレイミド化合物の分子量が420以上である、[1]～[4]のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

[6] 前記第2のマレイミド化合物が、前記一般式(1)で表されるマレイミド化合物である、[1]～[5]のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

[7] 前記第2のマレイミド化合物は、二種類以上の第2のマレイミド化合物の混合物である、[1]～[6]のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

〔８〕 前記第２のマレイミド化合物と前記ブテン二酸誘導体の合計量は、前記第１のマレイミド化合物に対して５～３０モル％である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

〔９〕 前記第１のマレイミド化合物、前記第２のマレイミド化合物および前記ブテン二酸誘導体の合計量が、前記光硬化性インクジェットインクに対して３５～６５質量％である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

〔１０〕 少なくとも重合性化合物をさらに含み、前記重合性化合物が、ビニルエーテル化合物またはＮ－ビニル化合物である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の光硬化性インクジェットインク。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、マレイミド化合物を含む光硬化性インクジェットインクであって、低温下でのマレイミド化合物の析出が抑制された光硬化性インクジェットインクを提供することができる。

発明を実施するための形態

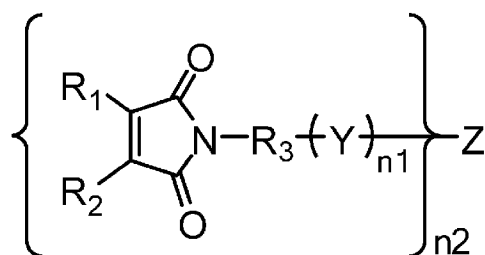
〔００１２〕 本発明の光硬化性インクジェットインクは、第１のマレイミド化合物と、それとは構造が異なる第２のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方（好ましくは第２のマレイミド化合物）と、を含む。

〔００１３〕 第１のマレイミド化合物について

本発明の光硬化性インクジェットインクに含まれる第１のマレイミド化合物は、下記一般式（１）で表される。

一般式（１）

〔化２〕



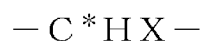
[0014] 一般式(1)における R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。炭素数1～6のアルキル基の例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが含まれる。また、 R_1 と R_2 が互いに連結して、シクロブチレン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環などの炭化水素環を構成してもよい。 R_1 および R_2 は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を示す。

[0015] 一般式(1)における R_3 は、鎖炭素数1～3のアルキレン基を示す。鎖炭素数とは、連結基であるアルキレン基の主鎖を構成する炭素原子の数を意味し、主鎖に結合している側鎖の炭素数を含まない。 R_3 は、鎖炭素数1～2であることが好ましく、鎖炭素数1であることがより好ましい。

[0016] R_3 は、不斉炭素原子を有することが好ましい。不斉炭素原子を有するマレイミド化合物は、不斉炭素の存在によってマレイミドの結晶性が低下するため、インクの粘度を低くしうるだけでなく、低温での析出を抑制できるからである。 R_3 に含まれる不斉炭素原子は、一般式(1)におけるマレイミド環を構成する窒素原子に対して α 位または β 位にあることが好ましく、前述の作用が得られやすい点から、 α 位にあることがより好ましい。

[0017] R_3 に含まれる不斉炭素原子の結合状態は、例えば下記式で表される。下記式において、 C^* は不斉炭素原子を示す。

[化3]



[0018] 不斉炭素原子に結合する X は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18のアルケニル基、炭素数1～18のアルキルオキシ基、炭素数1～18のアルキルカルボニルオキシ基または水酸基を示す。炭素数1～18のアルキル基は、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などの炭素原子数1～4のアルキル基である。

[0019] 一般式(1)における Y は2価の連結基を示す。2価の連結基は、 $-O-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-O-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-$ 、 $-OR_4-$ 、 $-R_4-O-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-R_4-$ 、 $-O-(C=O)-$

$R_4 - (C=O) - O -$ または $-(C=O) - O - R_4 - O - (C=O) -$ であり、比較的合成しやすいことなどから、好ましくは $-O - (C=O) -$ または $-(C=O) - O -$ である。 n_1 は 0 または 1 であり、好ましくは 1 である。

[0020] $-OR_4-$ 、 $-R_4-O-(C=O)-$ 、 $-(C=O)-O-R_4-$ 、 $-O-(C=O)-R_4-(C=O)-O-$ および $-(C=O)-O-R_4-O-(C=O)-$ における R_4 は、炭素数 1～12 のアルキレン基、または炭素数 6～18 のアリーレン基を示す。炭素数 1～12 のアルキレン基の例には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、ノニレン基、デカニレン基などが含まれる。アルキレン基は、アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキレン基であってもよい。アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキレン基として「 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$ 」や「 $-(CH(CH_3)CH_2O)_m-CH(CH_3)CH_2-$ 」などが例示できる。 n および m は 1 以上の自然数を示す。炭素数 6～18 のアリーレン基の例には、フェニレン基、メチルフェニレン基などが含まれる。

[0021] 一般式 (1) における Z は 1 価の置換基または 2～6 価の連結基である。つまり、 Z が 1 価の置換基である場合には n_2 は 1 であり； Z が 2～6 価の連結基である場合には n_2 は 2～6 である。

[0022] Z が示す 1 価の置換基は、アルキル基、アルキルオキシ基またはアリール基である。1 価のアルキル基は、側鎖を有さない直鎖状であっても、側鎖を有する分岐鎖状であってもよい。アルキル基は、分子量 15～600 であることが好ましく、炭素数 1～18 であることがより好ましく、炭素数 1～12 であることがさらに好ましい。

[0023] 1 価のアルキルオキシ基は、側鎖を有さない直鎖状であっても、側鎖を有する分岐鎖状であってもよい。アルキルオキシ基は、分子量 31～600 であることが好ましく、500 以下であることがより好ましく、分子量 300 以下であることがさらに好ましい。

- [0024] アルキル基、およびアルキルオキシ基に含まれるアルキル基は、水酸基やアルコキシ基などの置換基を有するアルキル基や；アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキル基などであってもよい。即ち、アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキル基の例には、「 $\text{CH}_3 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n -$ 」や「 $\text{CH}_3 - (\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_m -$ 」などが含まれる。アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキルオキシ基の例には、「 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n -$ 」や「 $\text{CH}_3 - (\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m -$ 」などが含まれる。 n および m は自然数を示す。
- [0025] 1価のアリール基の例にはフェニル基、ナフチル基などとともに、ベンジル基などの芳香族環を含むアルキル基なども含まれる。
- [0026] Z が示す2～6価の連結基は、アルキレン基、アルキレンオキシ基またはアリーレン基である。2～6価のアルキレン基は、側鎖を有さない直鎖状であっても、側鎖を有する分岐鎖状であってもよい。アルキレン基は、分子量14～600であることが好ましく、炭素数1～18であることがより好ましく、炭素数1～12であることがさらに好ましい。
- [0027] 2～6価のアルキレンオキシ基は、側鎖を有さない直鎖状であっても、側鎖を有する分岐鎖状であってもよい。アルキレンオキシ基は、分子量30～600であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、分子量300以下であることがさらに好ましい。
- [0028] 2～6価のアルキレン基、またはアルキレンオキシ基に含まれるアルキレン基は、アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキレン基などであってもよい。アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキレン基の例には、前述の R_4 と同様に、「 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - \text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 」や「 $-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{O})_m - \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 -$ 」などが例示できる。アルキレンオキシユニットを繰り返し単位として含むアルキレンオキシ基の例には、「 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n - \text{O} -$ 」や「 $-(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_m - \text{O} -$ 」などが含まれる。 n および m は自然数を示す。

[0029] 一般式(1)における n_2 は1～6の自然数を示し；好ましくは n_2 が1～2であり、さらに好ましくは n_2 が2である。一般的に、 n_2 が大きいほど、1分子中に含まれるマレイミド環が多いため、マレイミド化合物を含むインクの光硬化感度を高めうる。

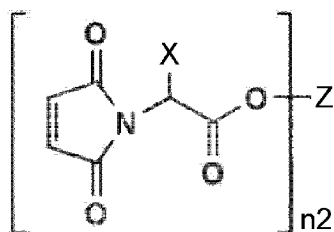
[0030] n_2 が3である場合、Zが示す3価のアルキレン基の例には、グリセリン、トリメチロールアルキルおよびトリアジンからなる群から選ばれる化合物から誘導されるアルキレン基が含まれる。 n_2 が4である場合、Zが示す4価のアルキレン基の例には、ペンタエリスリトールから誘導されるアルキレン基が含まれる。 n_2 が6である場合、Zが示す6価のアルキレン基の例には、ビストリメチロールアルキルから誘導されるアルキレン基などが含まれる。

[0031] 2～6価のアリーレン基の例には、フェニレン基、ナフチレン基などとともに、「 $-(CH_2)-C_6H_4-(CH_2)-$ 」などの芳香族環を含むアルキレン基も含まれる。

[0032] 一般式(1)で表されるマレイミド化合物は、下記一般式(2)～(4)で表されることが好ましい。下記式におけるX、Zおよび n_2 は前述と同様であり、 n_2 は好ましくは1～2である。

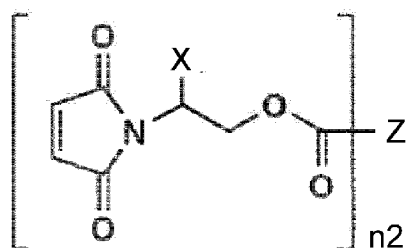
[化4]

一般式(2)



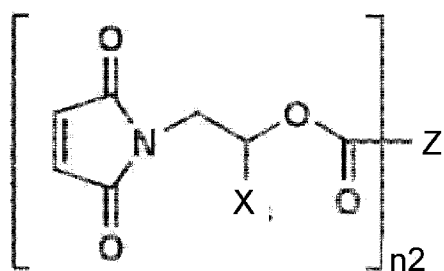
[化5]

一般式 (3)



[化6]

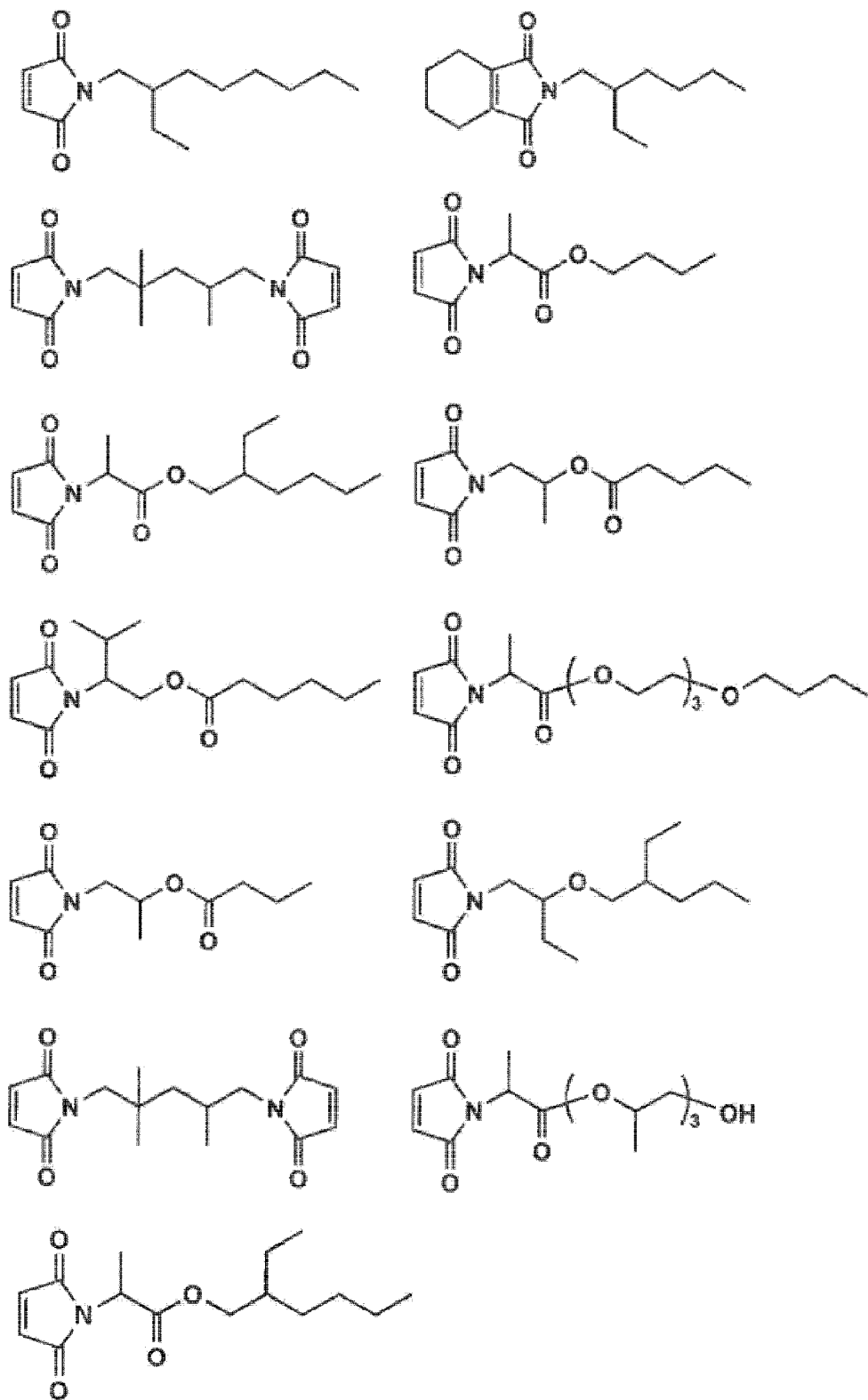
一般式 (4)



[0033] 一般式 (1) で表されるマレイミド化合物の具体例には、以下に示すものが含まれる。一般式 (1) における n_2 が 1 であるもの、2 であるもの、3 であるものに大別して示す。

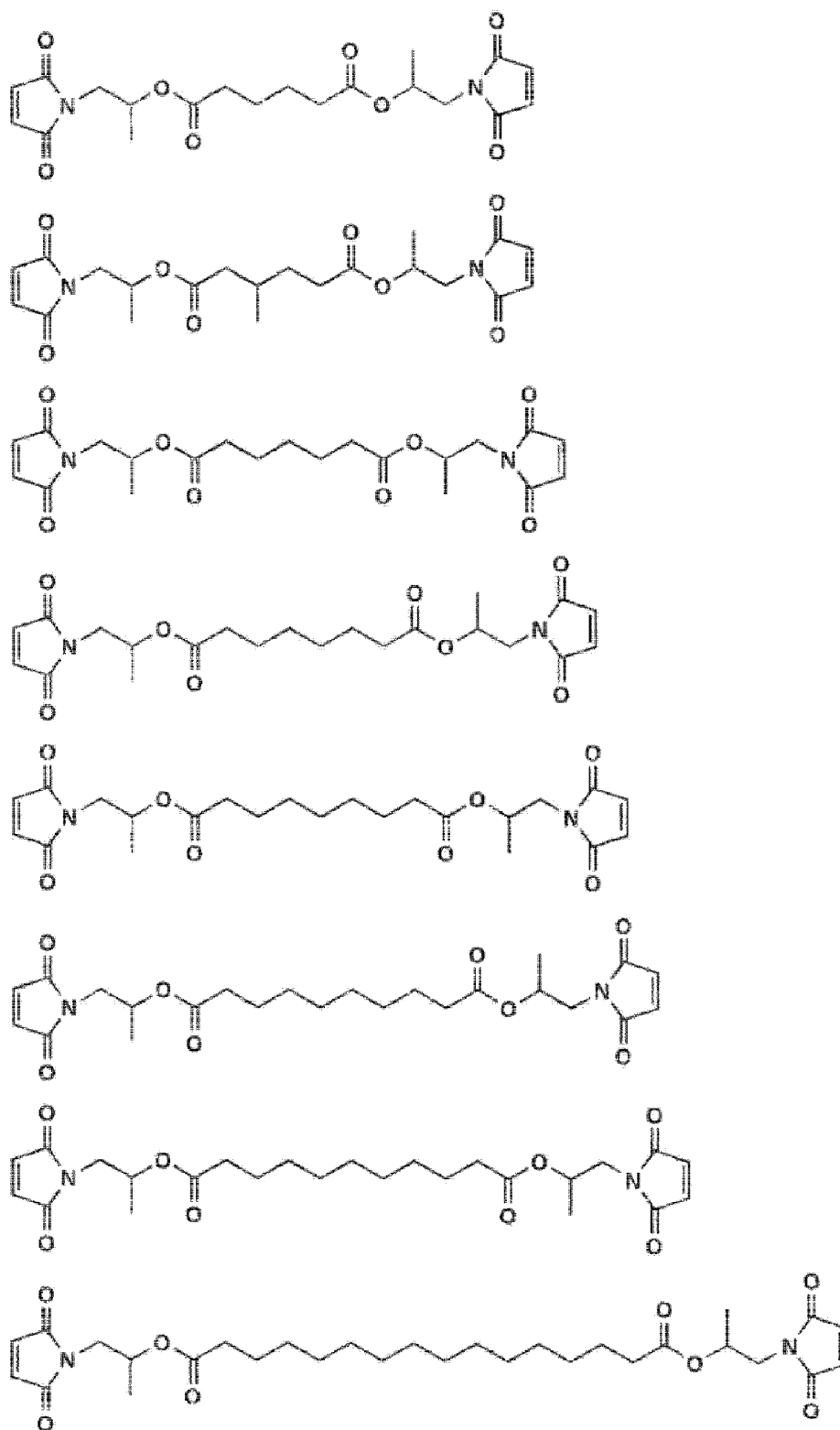
[0034] まず、一般式 (1) における n_2 が 1 であるマレイミド化合物の具体例を示す。

[化7]

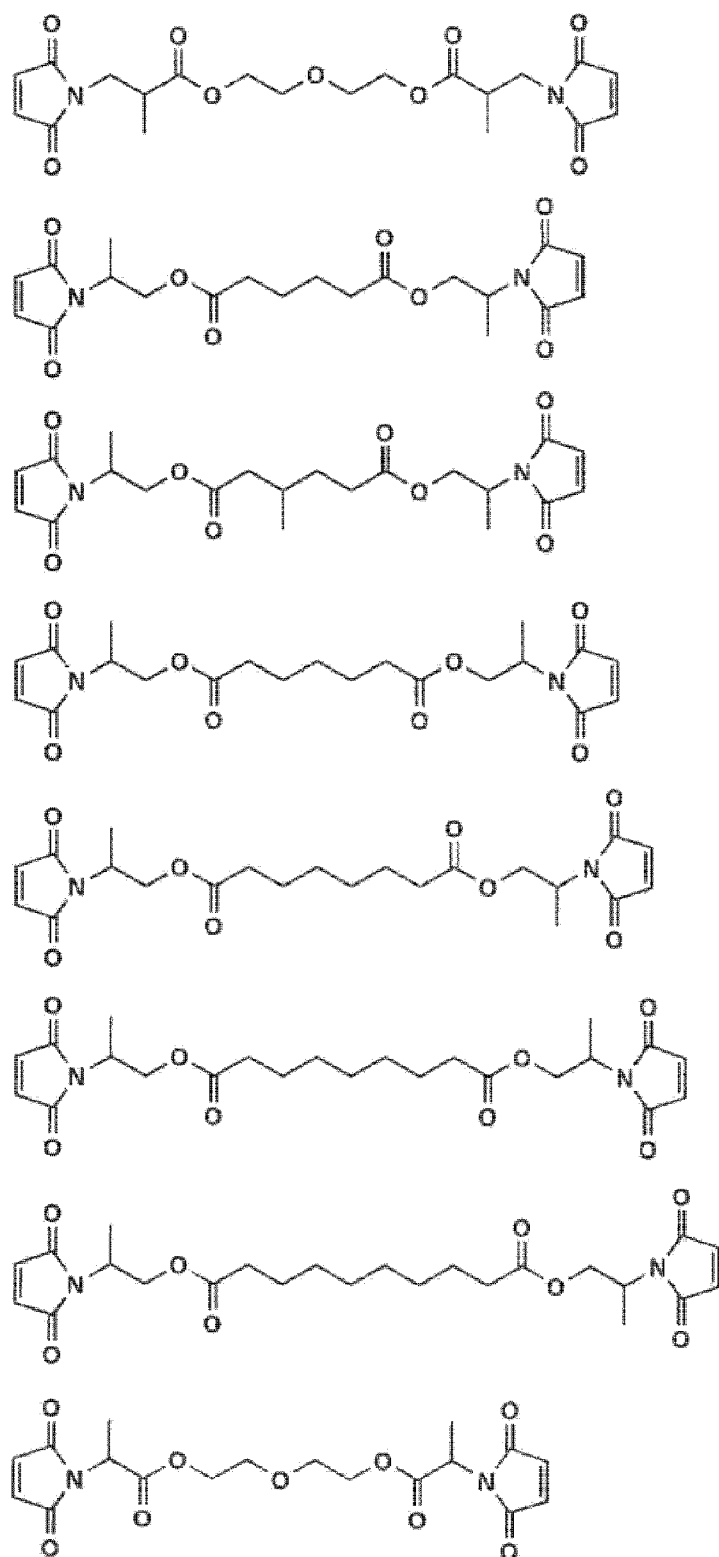


[0035] 一般式(1)における n_2 が2であるマレイミド化合物の具体例を示す。

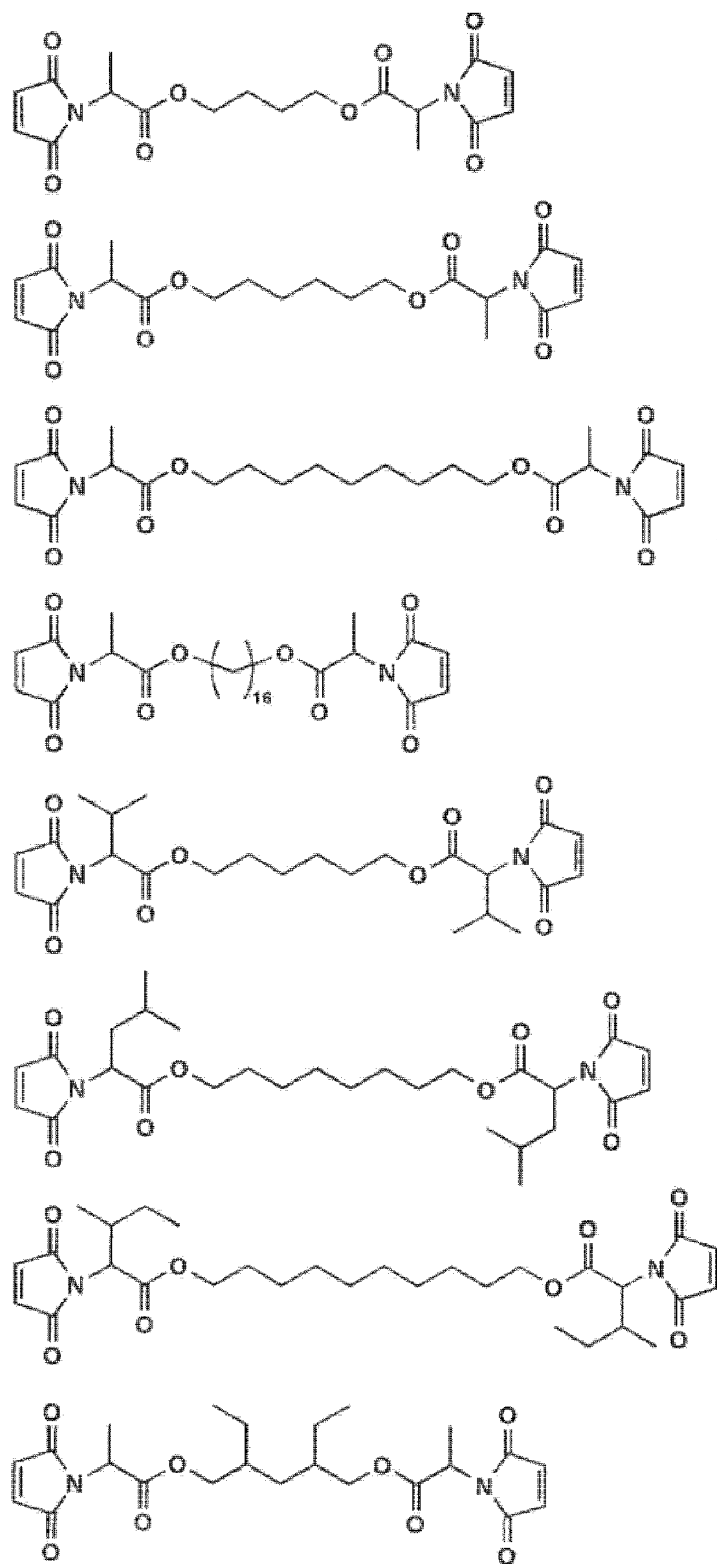
[化8]



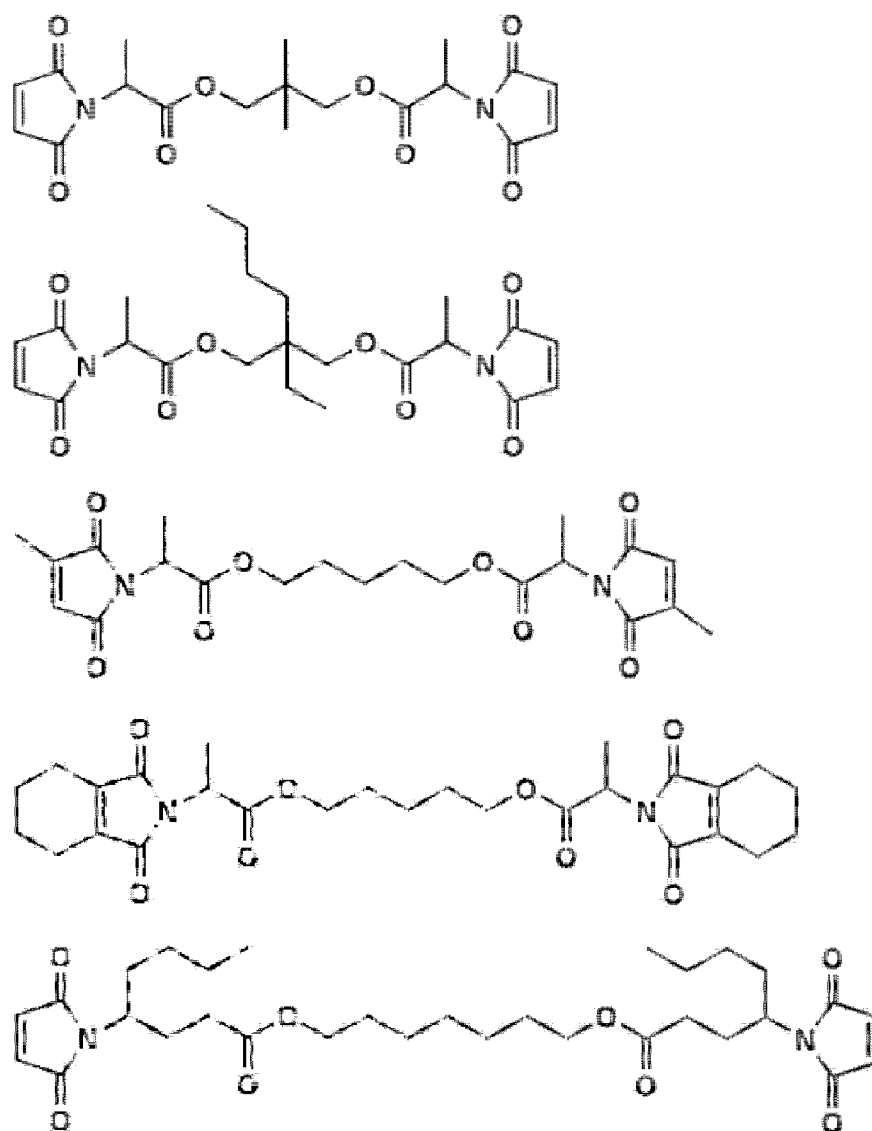
[化9]



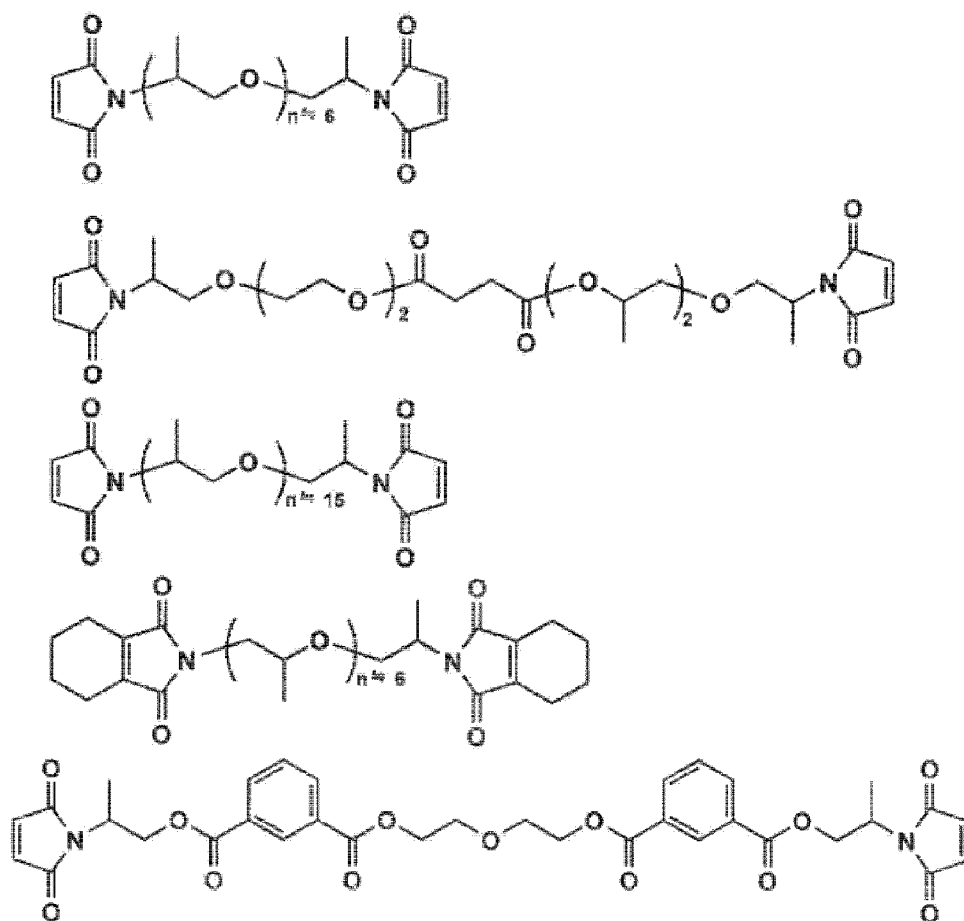
[化10]



[化11]

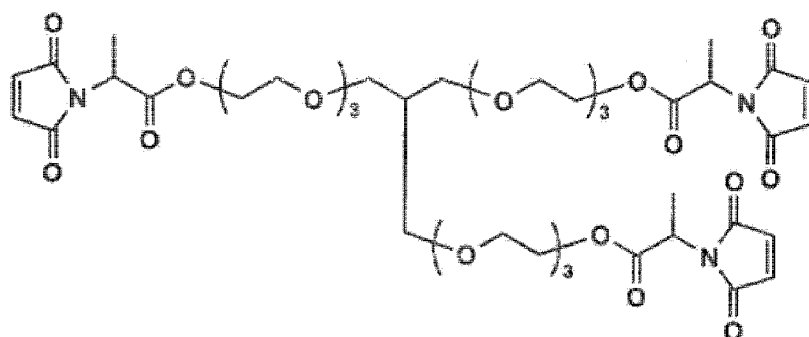


[化12]



[0036] 一般式（１）における n_2 が３であるマレイミド化合物の具体例を示す。

[化13]



[0037] 一般式（１）で表されるマレイミド化合物の分子量は、 $200 \sim 1000$ の範囲であることが好ましく、 $200 \sim 800$ の範囲であることがより好ましい。分子量が 200 未満であるとマレイミド化合物が結晶化しやすく、そ

れを含むインクを射出させる際に、目詰まりを生じることがある。一方、分子量が1000超であると、インクの粘度が高くなり、射出安定性が低下することがある。

[0038] マレイミド化合物の溶出を抑制する観点からは、マレイミド化合物の分子量は420以上であることが好ましい。特に、本発明のインクで食品包装材料を印刷する場合には、印刷物からマレイミド化合物が溶出して食品に混入することを抑制することが求められる。

[0039] マレイミド化合物の製造方法

一般式(1)で表されるマレイミド化合物の製造方法は、特に限定されず、公知の方法であってよい。例えば、i) 1価または多価アミンと無水マレイン酸とを反応させる方法；ii) ヒドロキシル基を有する置換基をN位に有するマレイミド化合物と、1価または多価のカルボン酸とを反応させる方法；iii) カルボキシル基を有する置換基をN位に有するマレイミド化合物と、1価または多価のアルコールとを反応させる方法；などにより製造することができる。

[0040] 第2のマレイミド化合物またはブテン二酸誘導体について

本発明の光硬化性インクジェットインクは、第1のマレイミド化合物の他にも、第2のマレイミド化合物とブテン二酸誘導体の少なくとも一方をさらに含む。第2のマレイミド化合物は、第1のマレイミド化合物と異なる構造を有するマレイミド化合物であればよい。

[0041] 第2のマレイミド化合物の例には、前述の一般式(1)で表されるマレイミド化合物が含まれるほか、マレイミドのN位にアリールが結合した1価または多価のマレイミド化合物、マレイミドのN位にシクロアルキルが結合した1価または多価のマレイミド化合物などが含まれる。一般式(1)で表されるマレイミド化合物以外の第2のマレイミド化合物の例には、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のモノマレイミド；1,6-ビスマレイミド-（2,2,4-トリメチル）ヘキサン、ビスフェノールAジフェニルエーテルビスマレイミド、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエ

チルー 4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミドなどのビスマレイミドなどが含まれる。

[0042] 第2のマレイミド化合物の構造は、第1のマレイミド化合物の構造と類似していることが好ましい。そのため、第2のマレイミド化合物は、前述の一般式(1)で表される化合物であることがより好ましい。

[0043] 第1のマレイミド化合物の構造と第2のマレイミド化合物の構造とが類似する態様の具体例には、第1と第2のマレイミド化合物がいずれも一般式(1)で表されるマレイミド化合物であって、Zのアルキレン基の炭素数が異なる態様；マレイミド環の数(n2)が異なる態様；Yで示される2価の連結基の有無またはYで示される2価の連結基の種類が異なる態様；R₃がいずれも不斉炭素原子を有し、側鎖の置換基の種類が異なる態様などが含まれる。

[0044] ブテン二酸誘導体の例には、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、無水マレイン酸などが含まれる。マレイン酸エステルの好ましい具体例としては、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジイソプロピル、マレイン酸ジ2エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステルが挙げられる。フマル酸エステルの好ましい具体例としては、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジ2エチルヘキシルなどのフマル酸ジエステルが挙げられる。

[0045] 第2のマレイミド化合物は、二種類以上の第2のマレイミド化合物の混合物であってもよい。同様に、ブテン二酸誘導体は、二種類以上のブテン二酸誘導体の混合物であってもよい。

[0046] 前述の通り、マレイミド化合物は、一般的に結晶性が高いことから、低温下では結晶化し、析出しやすい。これに対して本発明のインクは、主成分である第1のマレイミド化合物に加えて、それとは構造が異なる第2のマレイミド化合物またはブテン二酸誘導体をさらに含む。それにより、第1のマレイミド化合物の結晶性が下げられ、低温下で析出しにくくなると考えられる。

。

[0047] インクにおける第1のマレイミド化合物と、第2のマレイミド化合物またはブテン二酸誘導体（「第2のマレイミド化合物等」ともいう）との含有比率は、以下を満たすことが好ましい。即ち、第1のマレイミド化合物の融点を T_{m1} （℃）とし、第1のマレイミド化合物と第2のマレイミド化合物等とを、インクにおける含有比率と同一となるように混合して得られる混合物の融点を T_{m2} （℃）としたとき、 $T_{m1} > T_{m2}$ となるようにインクにおける含有比率を設定することが好ましい。

[0048] さらに、低温下での析出を十分に抑制するためには、インクにおける第1のマレイミド化合物と第2のマレイミド化合物等との含有比率は、融点差 ΔT_m （ $T_{m1} - T_{m2}$ ）が40℃以上となるように設定することが好ましく、60℃以上となるように設定することがより好ましい。前記混合物の融点は、第1のマレイミド化合物と第2のマレイミド化合物等の選択や、それらの含有比率などによって調整することができる。

[0049] マレイミド化合物の融点 T_m は、SII社製DSC6000を用いて、JIS K0064に準拠した方法で測定することができる。

[0050] 第2のマレイミド化合物とブテン二酸誘導体の合計含有量は、第1のマレイミド化合物に対して5～30モル%であることが好ましく、10～20モル%であることがより好ましい。第2のマレイミド化合物とブテン二酸誘導体の合計含有量が5モル%未満であると、第1のマレイミド化合物の析出抑制効果が十分に得られないことがあり、30モル%超であると、第1のマレイミド化合物の特性が十分に発現されないことがある。

[0051] 前述の通り、本発明の光硬化性インクジェットインクは、一般式（1）で表される第1のマレイミド化合物と、それとは異なる構造を有する第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方と、を含む。本発明の光硬化性インクジェットインクにおいて、第1および第2のマレイミド化合物は光重合性モノマーとして用いられうる。さらに、本発明の光硬化性インクジェットインクは、前述の第1および第2のマレイミド化合物とともに

に、他の重合性化合物をさらに含むことが好ましい。

[0052] 他の重合性化合物の例には、ビニルエーテル化合物、（メタ）アクリロイル化合物、N-ビニル化合物などのエチレン性二重結合を有する化合物が含まれるが；好ましくは、ビニルエーテル化合物またはN-ビニル化合物である。ビニルエーテル化合物またはN-ビニル化合物は、電子過多なドナーモノマーであるので、マレイミド化合物と組み合わせることで、電荷移動錯体重合（CT重合）させることができる。

[0053] 本発明の光硬化性インクジェットインクが、マレイミド化合物とともに、ビニルエーテル化合物およびN-ビニル化合物の少なくとも一方を、モノマーとして含有する場合には、マレイミド化合物のマレイミド基と、ビニルエーテル化合物およびN-ビニル化合物のビニル基の合計との当量比（マレイミド基／ビニル基）が、20／80～70／30の範囲にあることが好ましく、50／50～70／30であることがより好ましい。マレイミド化合物とビニルエーテル化合物またはN-ビニル化合物とで、電荷移動錯体を形成しやすくして、光重合性を高めるためである。また、上記比率にすると、光硬化性インクジェットインクの粘度を適切な範囲に調整しやすい。

[0054] 本発明のインクに含まれる、第1のマレイミド化合物、第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の合計量は、光硬化性インクジェットインク全体に対して35～65質量％であることが好ましい。

[0055] ビニルエーテル化合物

本発明の光硬化性インクジェットインクに含まれうるビニルエーテル化合物は、単官能または二官能以上の多官能ビニルエーテル化合物でありうる。

[0056] 単官能モノビニルエーテル化合物の例には、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、エチルエトキシビニルエーテル、アセチルエトキシエトキシビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテルなどが含まれる。

[0057] 二官能のビニルエーテル化合物の例には、エチレングリコールジビニルエ

ーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレンジビニルエーテル、ジブチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ノルボルニルジメタノールジビニルエーテル、イソバイニルジビニルエーテル、ジビニルレゾルシン、ジビニルハイドロキノンなどが含まれる。

[0058] 三官能のビニルエーテル化合物の例には、グリセリントリビニルエーテル、グリセリンエチレンオキシド付加物トリビニルエーテル（エチレンオキシドの付加モル数6）、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリビニルエーテルエチレンオキシド付加物トリビニルエーテル（エチレンオキシドの付加モル数3）などが含まれる。

[0059] 四官能以上のビニルエーテル化合物の例には、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンヘキサビニルエーテル、それらのオキシエチレン付加物などが含まれる。

[0060] 上記各ビニルエーテル化合物のうち、より好ましいビニルエーテル化合物は、二官能以上のビニルエーテル化合物である。二官能以上のビニルエーテル化合物を用いると、光硬化感度の点でより好ましい。

[0061] また、脂環式骨格を有するビニルエーテル化合物の例には、単官能の場合、例えばシクロヘキシルビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテルなどを挙げることができる。二官能の場合はシクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ノルボルニルジメタノールジビニルエーテル、イソバイニルジビニルエーテルが例として挙げられる。

[0062] N-ビニル化合物

本発明の光硬化性インクジェットインクに含まれうるN-ビニル化合物の例には、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリド

ン、N-ビニルカプロラクタムなどが含まれる。

[0063] (メタ) アクリロイル化合物

本発明の光硬化性インクジェットインクに含まれうる(メタ)アクリロイル化合物は、単官能であっても多官能であってもよい。

[0064] 単官能(メタ)アクリロイル化合物の例には、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、デシルアクリレート、イソミルスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレートなどが含まれる。

[0065] 2官能の(メタ)アクリロイル化合物の例には、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、およびウレタンアクリレートやポリエステルアクリレートの二官能モノマーなどが含まれる。

[0066] 3官能以上の(メタ)アクリロイル化合物の例には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが含まれる。

[0067] その他、本発明の光硬化性インクジェットインクに含まれうる他の重合性化合物として、マレイン酸、フマル酸、フマル酸エステル類を挙げることができる。

[0068] 本発明の光硬化性インクジェットインクは、光開始剤を含有していてもよ

い。マレイミド化合物も光開始剤として作用しうるので、マレイミド化合物自体を光開始剤としてもよいが、あわせて他の光開始剤を含有することで、光硬化感度をより高めてもよい。これらの他の光開始剤は、必要に応じて溶解物または分散物として、光硬化性インクジェットインクに添加される。

[0069] 他の光開始剤の例は特に制限されないが、下記の通りに分類されうる。

[0070] 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；

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(p-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；

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。

[0071] 本発明の光硬化性インクジェットインクには、組成物による吸収波長を長波長側にシフトさせる目的で、増感剤が含有されうる。光増感剤の例には、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、スチリルケトン類、クマリン類、ローダミン類、シアニン類、メロシアニン類などが含まれる。また、特開2010-018728公報などに記載されているジヒドロベンゾチアイン-4-オン増感剤を含んでもよい。

[0072] 光増感剤を加える場合の光増感剤の添加量は、光開始剤の添加量の0.1質量倍から2質量倍の範囲が好ましい。

[0073] また、本発明の光硬化性インクジェットインクは、表面硬化性を高める目的で、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミル、トリエタノールアミンなどをさらに含んでもよい。

[0074] 本発明の光硬化性インクジェットインクには、色材をさらに含んでもよい。

[0075] 色材は、染料および顔料いずれでもよいが、光硬化の特性上、光劣化しにくい顔料であることが好ましい。用いられる顔料の例には、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無色無機顔料または有色有機顔料が

含まれる。

[0076] 有機顔料の例には、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料；アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料；キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料；ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料；イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料；ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料；チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエローなどのキノフタロン系有機顔料；イソインドリンイエローなどのイソインドリン系有機顔料；その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレットなどが含まれる。

[0077] 有機顔料をカラーインデックス (C. I.) No. で以下に例示する。

[0078] C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185；

C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61；

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

C. 1. ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、50；

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

C. 1. ピグメントグリーン 7、36；

C. 1. ピグメントブラウン 23、25、26；

[0079] 上記顔料の中でも、キナクリドン系、フタロシアニン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、キノフタロン系、イソインドリン系有機顔料などは、耐光性が優れているため好ましい。

[0080] 光硬化性インクジェットインク中の、有機顔料の平均粒径は 15～250 nm の微細粒子であることが好ましい。有機顔料の平均粒径は、レーザ散乱法による測定される。平均粒径が 15 nm 未満の顔料は、粒径が小さいために耐光性が低下することがある。平均粒径が 250 nm を超える顔料は、粗大粒子が多く含まれるようになるために、インクジェットヘッドの目詰まりの原因になり、吐出安定性の低下や、サテライトと言われる微小のミスト発生などの問題を引き起こすことがある。ただし、白色度と隠蔽性を付与するために、酸化チタン顔料の平均粒径は 150～300 nm、好ましくは 180～250 nm とする。

[0081] また、光硬化性インクジェットインク中の顔料の最大粒径は、1 μ m を越えないようにする。そのため、顔料は十分に分散させるか、またはろ過により粗大粒子を除くことが好ましい。粗大粒子が存在すると、前述の通り吐出安定性が低下する。有機顔料の微細化は公知の分散方法を用いて行うことができる。

[0082] また、顔料は、酸性処理、塩基性処理、またはシナージストもしくは各種カップリング剤などによる表面処理などの、公知の技術により表面処理されていることが好ましい。それにより、顔料と顔料分散剤との吸着を促進して、分散安定性を確保することができる。

[0083] 光硬化性インクジェットインクにおける顔料の含有量は、十分な濃度およ

び十分な耐光性を得るため、白色を除く顔料の含有量は1.5～8質量%の範囲であることが好ましく、白色顔料である酸化チタンの含有量は10～30質量%の範囲であることが好ましい。

[0084] 光硬化性インクジェットインクには、顔料を分散するための顔料分散剤が含まれていてもよい。顔料分散剤の例には、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体などが含まれる。

[0085] 顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製の「Anti-Terra-U（ポリアミノアמיד燐酸塩）」、「Anti-Terra-203/204（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「Disperbyk-101（ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル）」、107（水酸基含有カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合物）、130（ポリアמיד）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合物）、「400」、「Bykumen（高分子量不飽和酸エステル）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P104S、240S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「Lactimon（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」などが挙げられる。

[0086] また、顔料分散剤の具体例として、Efka CHEMICALS社製の「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100（変性ポリアクリレート）」、150（脂肪族系変性ポリマー）、400、401、402、403、450、451、452、453（変性ポリアクリレート）、74

5（銅フタロシアニン系）」；共栄化学社製の「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「フローノンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（（メタ）アクリル系共重合物）」；楠本化成社製の「ディスパロンKS-860、873SN、874（高分子分散剤）、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル型）」などが挙げられる。

[0087] さらに、顔料分散剤の具体例として、花王社製の「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）、EP」、「ホモゲノールL-18（ポリカルボン酸型高分子）」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985（ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）」、「アセタミン24（ココナッツアミンアセテート）、86（ステアリルアミンアセテート）」；ゼネカ社製の「ソルスパーズ5000（フタロシアニンアンモニウム塩系）、13240、13940（ポリエステルアミン系）、17000（脂肪酸アミン系）、24000、32000、7000」；日光ケミカル社製の「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-1EX（ポリオキシエチレンモノステアレート）、Hexagline4-0（ヘキサグリセリルテトラオレート）」；味の素ファインテクノ製の「アジスパー821、822、824」；ルーブリゾール社製の「ソルスパーズ24000GR」等が挙げられる。

[0088] これらの顔料分散剤の光硬化性インクジェットインクにおける含有量は、顔料100質量部に対して5～70質量部、好ましくは10～50質量部の範囲であることが好ましい。5質量部より少ないと分散安定性が得られず；70質量部より多いと、インクジェットインクの吐出安定性が劣化する場合がある。

[0089] 更に、これらの顔料分散剤は、0℃において、光硬化インクジェットインク中に5質量%以上溶解することが好ましい。溶解性が5質量%未満であると、光硬化組成物を低温保存したときにポリマーゲルまたは顔料の軟凝集体

が発生するので、光硬化インクジェットインクの保存安定性が劣化し；また、インクジェットインクの吐出安定性が劣化する。

[0090] 本発明の光硬化性インクジェットインクには、保存安定性を得るために、ラジカル重合禁止剤を添加してもよい。

[0091] ラジカル重合禁止剤の例には、メトキノン（ヒドロキノンモノメチルエーテル）、ハイドロキノン、4-メトキシ-1-ナフトール、ヒンダードアミン系酸化防止剤、含窒素複素環メルカプト系化合物、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、チオシアン酸塩類、チオ尿素誘導体、各種糖類、リン酸系酸化防止剤、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体、ニトロシルラジカル類、ジシアンジアミドとポリアルキレンポリアミンの重縮合物などが含まれる。特に、ニトロシルラジカル類が好ましい。

[0092] 光硬化性インクジェットインクにおけるラジカル重合禁止剤の添加量は、10～5000ppmであることが好ましい。10ppm未満では保存安定性が得られず、光硬化性インクジェットインクの粘度が高まったり、撥液性が低下したりする。そのため、インクジェットインクとしての吐出安定性を損なう。一方、5000ppmより多いと、光硬化性インクジェットインクの光硬化感度が低下してしまう。

[0093] 本発明の光硬化性インクジェットインクには、必要に応じて界面活性剤、滑剤、充填剤、防錆剤、消泡剤、増粘剤、ゲル化剤、ポリマー類など各種の添加剤を含有させることができる。

[0094] また、必要に応じてエステル系溶剤、エーテル系溶剤、エーテルエステル系溶剤、ケトン系溶剤、芳香族炭化水素溶剤、含窒素系有機溶剤など少量の溶剤を添加することもできる。しかしながら、本発明の光硬化性インクジェットインクは、過剰量の溶媒を含まずとも低粘度であるので；光硬化性インクジェットインクにおける溶媒の含有量は、10質量%以下とすることができ、5質量%以下としてもよく、実質的に含まなくてもよい。

[0095] 本発明の光硬化性インクジェットインクは、光照射されることで硬化され

うる。光照射は、紫外線LED、紫外線レーザ、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、低圧水銀灯、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステナーハロゲン複写ランプなどの照射装置を用いて行ってもよいし、太陽光を照射して行ってもよい。好ましくは紫外線を照射して硬化させる。

[0096] 本発明の光硬化性インクジェットインクは、ミクロンオーダーの径のインクジェットヘッドノズルから吐出されるために、粘度は25℃において5～100 mPa・sで、シアレート依存性ができるだけ小さく、表面張力は25℃において22～35 mN/mの範囲にあること、顔料以外に1 μmを超えるようなゲル状物質を含まないことが好ましい。

[0097] また、インクジェットインクの電導度を10 μS/cm以下の電導度とし、インクジェットヘッド内部で電氣的な腐食が生じないようにすることが好ましい。さらに、コンティニュアスタタイプのインクジェット装置に適用する場合には、インクジェットインクの電導度を0.5 mS/cm以上に調整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には、電解質を添加して電導度を調整する。

[0098] インクジェット法で基材に付与されたインクは、光を照射されて硬化する。基材は、従来、各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂などであり、特に限定されない。基材の具体例には、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、(メタ)アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレートなどが含まれる。これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。さらに、基材は金属類、ガラス、印刷用紙などであってもよい。

[0099] 基材に付与されたインクの光照射は、インクジェットプリンターに具備された光照射装置を用いて行えばよい。照射される光は、好ましくは紫外線である。

[0100] インクジェット法による記録方法は、インクジェットインクを重ねて硬化する多数回パス方式のシリアル記録方法、および1回のパスで記録するライ

ン記録方法のいずれでもよい。例えば、インクジェットインクを基材上に吐出して、基材上のインクジェットインクに紫外線を照射してインクジェットインクを硬化または半硬化状態とし；さらに、この上に新たなインクジェットインクを吐出して、活性エネルギー線を照射してインクジェットインクを硬化させる工程を含んでいてもよい。

実施例

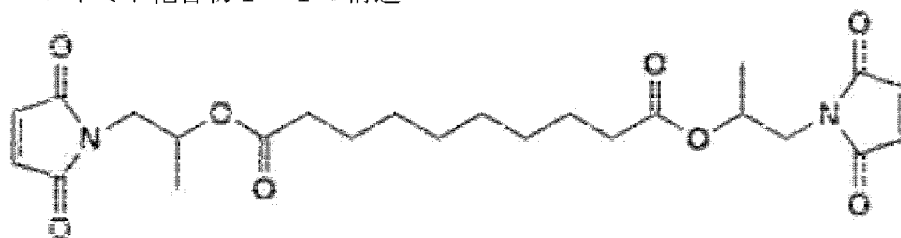
[0101] 以下において、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0102] (合成例 1)

マレイミド化合物 1-1 の合成

[化14]

マレイミド化合物 1-1 の構造



[0103] 文献「有機合成化学協会誌第23巻第2号（1965）」に記載の方法で、N-β-ヒドロキシプロピルマレイミドを合成した。次いで、攪拌機、減圧装置およびトラップを備えた300 mLナス型フラスコに、前述のN-β-オキシイソプロピルマレイミド5.0 g、セバシン酸3.03 g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.7 g、2,6-tert-ブチル-pクレゾール0.05 g、およびトルエン20 mLを順次仕込んだ。そして、減圧下、生成する水とトルエンを共沸留去しながら、反応温度80℃で12時間攪拌して、反応させた。反応終了後の溶液を室温まで冷却し、酢酸エチル300 mLに溶解させて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100 mLで3回、飽和食塩水100 mLで1回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥させた後、濃縮してマレイミド化合物1-1を3.3 g得た。マレイミド化合物1-1は、室温で固体であった。

[0104] 得られたマレイミド化合物 1-1 の化学構造を、NMR の測定により確認した。

^1H NMR (400MHz、 CDCl_3) :

6.72 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、5.12–5.14 (m, 2H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}-$)、3.58–3.71 (m, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$)、2.22 (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)、1.54 (br s, 4H, $-\text{CH}_2-$)、1.22–1.42 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$)、1.24 (d, 6H, $-\text{CH}_3$) .

^{13}C NMR (100MHz、 CDCl_3) :

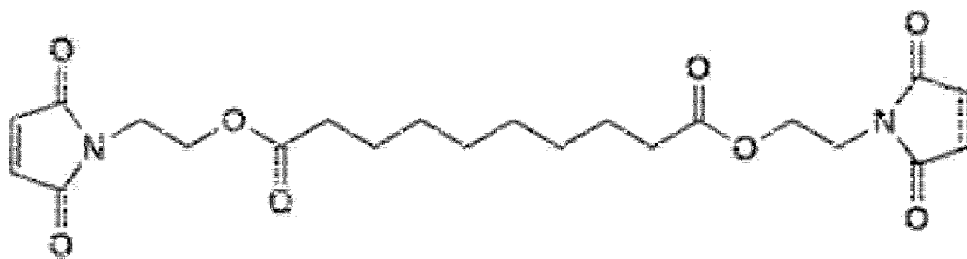
173.3 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$]、170.5 [$\text{N}-\text{C}(\text{O})$]、134.1 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、68.0 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}-$]、41.9 ($-\text{N}-\text{CH}_2-$)、34.2 [$-\text{O}-\text{CH}_2-$]、29.0 ($-\text{CH}_2-$)、28.9 ($-\text{CH}_2-$)、24.6 ($-\text{CH}_2-$)、17.6 ($-\text{CH}_3$) .

[0105] (合成例 2)

マレイミド化合物 1-2 の合成

[化15]

マレイミド化合物 1-2 の構造



[0106] 前述の N-β-ヒドロキシプロピルマレイミド 5.0 g の代わりに、前述と同様の方法で合成した N-β-ヒドロキシエチルマレイミド 4.55 g を用いた以外は合成例 1 と同様にしてマレイミド化合物 1-2 を 3.3 g 得た。このマレイミド化合物 1-2 は、室温で固体であった。

[0107] 得られたマレイミド化合物 1-2 の化学構造を、NMR の測定により確認した。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) :

6.73 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.23 (t, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$)、3.79 (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$)、2.26 (t, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)、1.57 (t, 4H, $-\text{CH}_2-$)、1.27 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$) .

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) :

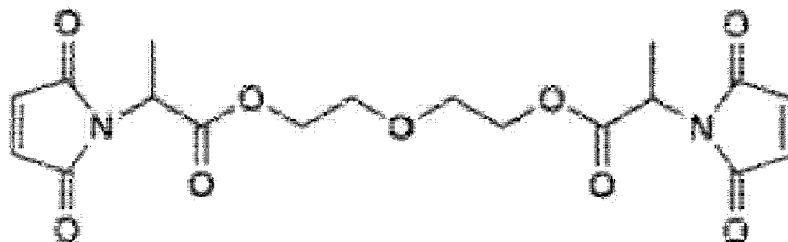
173.5 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$]、170.4 [$\text{N}-\text{C}(=\text{O})$]、134.2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、61.1 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$]、36.9 ($-\text{N}-\text{CH}_2-$)、33.9 [$-\text{O}-\text{CH}_2-$]、28.9 (2C) ($-\text{CH}_2-$)、24.6 ($-\text{CH}_2-$) .

[0108] (合成例3)

マレイミド化合物1-3の合成

[化16]

マレイミド化合物1-3の構造



特許第3599160号公報に記載の方法で、2-マレイミド-2-メチル酢酸を合成した。次いで、攪拌機、減圧装置およびトラップを備えた300mLナス型フラスコに、前述の2-マレイミド-2-メチル酢酸33.8g、ジエチレングリコール10.2g、p-トルエンスルホン酸-水和物4.47g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.35g、およびトルエン20mLを順次仕込んだ。そして、減圧下、生成する水とトルエンを共沸留去しながら、反応温度80℃で5時間攪拌して反応させた。反応終了後、得られる溶液を室温まで冷却し、酢酸エチル300mLに溶解させて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100mLで3回、飽和食塩水100mL

で1回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥させた後、濃縮してマレイミド化合物1-3を24.7 g得た。このマレイミド化合物1-3は、室温で固体であった。

[0109] 得られたマレイミド化合物1-3の化学構造を、NMRの測定により確認した。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) :

6.75 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.82 (q, 2H, $\text{N}-\text{CH}-$)、4.20-4.32 (m, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$)、3.58-3.67 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-$)、1.59 (d, 2H, $-\text{CH}_3$) .

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) :

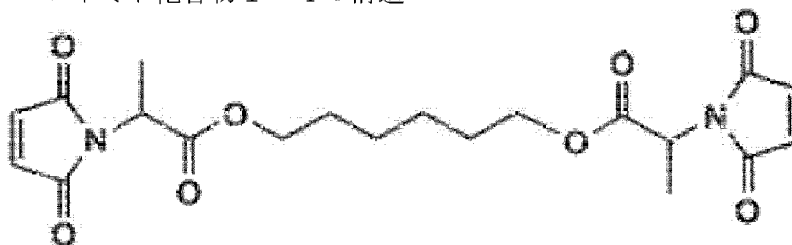
169.7 [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、169.5 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$]、134.3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、68.7 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$]、64.6 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$)、47.4 ($-\text{CH}-$)、15.1 ($-\text{CH}_3$) .

[0110] (合成例4)

マレイミド化合物1-4の合成

[化17]

マレイミド化合物1-4の構造



[0111] ジエチレングリコール10.2 gの代わりに、1,6-ヘキサングリコール11.4 gを用いた以外は合成例3と同様にしてマレイミド化合物1-4を25.4 g得た。このマレイミド化合物1-4は、室温で固体であった。

[0112] 得られたマレイミド化合物1-4の化学構造を、NMRの測定により確認した。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) :

6.75 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.77 (q, 2H, $\text{N}-\text{CH}-$)、4.07–4.17 (m, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$)、1.63 (d, 6H, $-\text{CH}_3$)、1.58–1.63 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)、1.24–1.33 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$)。

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) :

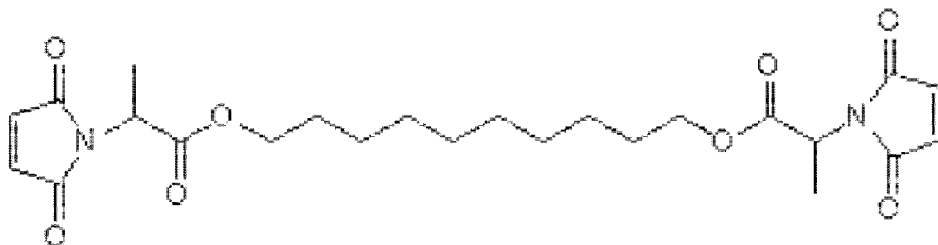
169.8 [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$]、169.5 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$]、134.2 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、65.5 [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$]、47.4 ($\text{N}-\text{CH}-$)、28.1 ($-\text{CH}_2-$)、25.1 ($-\text{CH}_2-$)、15.0 ($-\text{CH}_3$)。

[0113] (合成例5)

マレイミド化合物1–5の合成

[化18]

マレイミド化合物1–5の構造



[0114] ジエチレングリコール10.2gの代わりに、1,10-デカンジオール16.7gを用いた以外は合成例3と同様にしてマレイミド化合物1–5を22.3g得た。このマレイミド化合物1–5は、室温で固体であった。

[0115] 得られたマレイミド化合物1–5の化学構造を、NMRの測定により確認した。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3) :

6.74 (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$)、4.78 (q, 2H, $\text{N}-\text{CH}-$)、4.08–4.18 (m, 4H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$)、1.58–1.65 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)、1.20–1.28 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$)。

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) :

169.8 [N-(C=O)]、169.6 [-(C=O)-O-]、134.3 (-CH=CH-)、65.8 [-(C=O)-O-CH₂-]、47.5 (N-CH-)、29.1 (-CH₂-)、28.9 (-CH₂-)、28.0 (-CH₂-)、25.4 (-CH₂-)、25.0 (-CH₂-)、15.1 (-CH₃) .

[0116] (実施例1)

顔料分散液1の調製

以下の各成分を混合し、粒径0.5mmのジルコニアビーズとともにペイントシェーカーで6時間分散混合させて、顔料分散液1を調製した。

[顔料分散液1の組成]

マレイミド化合物1-1 : 56.7 g

マレイミド化合物1-4 : 5.6 g (マレイミド化合物1-1に対して当量比で10%相当)

TEGDVE (トリエチレングリコールジビニルエーテル) : 26.7 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパース24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル-N-オキシル) : 0.1 g

[0117] インク1の作製

得られた顔料分散液1に、以下の成分を混合および溶解させてインクジェットインク1を作製した。得られたインクにおけるジビニルエーテル/マレイミド化合物(合計)の当量比は50/50である。

[インクの組成]

顔料分散液1 : 92.0 g

DAROCURE TPO (ホスフィンオキシド系光開始剤 BASF社製) : 5.0 g

Quantacure ITX (チオキサントン系光増感剤 Aceto

C h e m i c a l 社製) : 3. 0 g

[0118] (実施例 2)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 2 に変更した以外は実施例 1 と同様にインクジェットインク 2 を作製した。

[顔料分散液 2 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 57. 5 g

1, 6-ビスマレイミド- (2, 2, 4-トリメチル) ヘキサン (大和化成工業社製、BMI-TMH) : 4. 3 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 27. 1 g

カーボンブラック : 2. 0 g

スルスパース 24000GR (ループリゾール社製) : 1. 0 g

TEMPO : 0. 1 g

[0119] (実施例 3)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 3 に変更した以外は実施例 1 と同様にインクジェットインク 3 を作製した。

[顔料分散液 3 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 55. 4 g

ビスフェノール A ジフェニルエーテルビスマレイミド (大和化成工業社製、BMI-4000) : 7. 4 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 26. 1 g

カーボンブラック : 2. 0 g

スルスパース 24000GR (ループリゾール社製) : 1. 0 g

TEMPO : 0. 1 g

[0120] (実施例 4)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にインクジェットインク 4 を作製した。

[顔料分散液4の組成]

マレイミド化合物1-1 : 56.5 g

3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビス
マレイミド (大和化成工業社製、BMI-5100) : 5.8 g (マレイミ
ド化合物1-1に対して当量比で10%相当)

TEGDVE : 26.6 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0121] (実施例5)

顔料分散液1を、以下の組成の顔料分散液5に変更した以外は実施例1と
同様にしてインクジェットインク5を作製した。

[顔料分散液5の組成]

マレイミド化合物1-1 : 58.8 g

N-フェニルマレイミド (日本触媒社製、イミレックス-P) : 2.4 g
(マレイミド化合物1-1に対して当量比で10%相当)

TEGDVE : 27.7 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0122] (実施例6)

顔料分散液1を、以下の組成の顔料分散液6に変更した以外は実施例1と
同様にしてインクジェットインク6を作製した。

[顔料分散液6の組成]

マレイミド化合物1-1 : 58.8 g

N-シクロヘキシルマレイミド (日本触媒社製、イミレックス-C) : 2
.5 g (マレイミド化合物1-1に対して当量比で10%相当)

TEGDVE : 27.7 g

カーボンプラック : 2.0 g

スルスパス 24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0123] (実施例 7)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 7 に変更した以外は実施例 1 と同様にインクジェットインク 7 を作製した。

[顔料分散液 7 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 58.9 g

マレイン酸ジエチル (大八化学工業社製、DEM) : 2.4 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 27.7 g

カーボンプラック : 2.0 g

スルスパス 24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0124] (実施例 8)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 8 に変更した以外は実施例 1 と同様にインクジェットインク 8 を作製した。

[顔料分散液 8 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 58.9 g

フマル酸ジエチル (黒金化成社製、DEF) : 2.4 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 27.7 g

カーボンプラック : 2.0 g

スルスパス 24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0125] (実施例 9)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 9 に変更した以外は実施例 1 と同様にインクジェットインク 9 を作製した。

[顔料分散液 9 の組成]

マレイミド化合物 1-4 : 54.9 g

1, 6-ビスマレイミド (2, 2, 4-トリメチル) ヘキサン (大和化成工業社製、BMI-TMH) : 4.6 g (マレイミド化合物 1-4 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 29.4 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス 24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0126] (実施例 10)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 10 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 10 を作製した。

[顔料分散液 10 の組成]

マレイミド化合物 1-4 : 53.8 g

3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド (大和化成工業社製、BMI-5100) : 6.3 g (マレイミド化合物 1-4 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 28.8 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス 24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0127] (実施例 11)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 11 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 11 を作製した。

[顔料分散液 11 の組成]

マレイミド化合物 1-5 : 56.7 g

マレイミド化合物 1-4 : 5.5 g (マレイミド化合物 1-5 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 26.7 g

カーボンプラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0128] (実施例12)

顔料分散液1を、以下の組成の顔料分散液12に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェットインク12を作製した。

[顔料分散液12の組成]

マレイミド化合物1-3 : 54.3 g

1,6-ビスマレイミド (2,2,4-トリメチル)ヘキサン (大和化成工業社製、BMI-TMH) : 4.7 g (マレイミド化合物1-3に対して当量比で10%相当)

TEGDVE : 29.9 g

カーボンプラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0129] (実施例13)

顔料分散液1を、以下の組成の顔料分散液13に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェットインク13を作製した。

[顔料分散液13の組成]

マレイミド化合物1-3 : 53.2 g

3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド (大和化成工業社製、BMI-5100) : 6.4 g (マレイミド化合物1-3に対して当量比で10%相当)

TEGDVE : 29.3 g

カーボンプラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0130] (実施例 14)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 14 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 14 を作製した。

[顔料分散液 14 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 58.3 g

マレイミド化合物 1-4 : 2.88 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 5% 相当)

TEGDVE : 27.7 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパース 24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0131] (実施例 15)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 15 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 15 を作製した。

[顔料分散液 15 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 43.4 g

マレイミド化合物 1-4 : 17.5 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 30% 相当)

TEGDVE : 28.0 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパース 24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0132] (実施例 16)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 16 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 16 を作製した。

[顔料分散液 16 の組成]

マレイミド化合物 1-2 : 55.4 g

マレイミド化合物 1-4 : 5.8 g (マレイミド化合物 1-2 に対して当

量比で10%相当)

TEGDVE : 27.7 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0133] (実施例17)

顔料分散液1を、以下の組成の顔料分散液17に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェットインク17を作製した。

[顔料分散液17の組成]

マレイミド化合物1-1 : 56.7 g

マレイミド化合物1-4 : 3.0 g (マレイミド化合物1-1に対して当量比で5%相当)

1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)ヘキサン(大和化成工業社製、BMI-TMH) : 2.5 g (マレイミド化合物1-1に対して当量比で5%相当)

TEGDVE : 26.7 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0134] (比較例1)

顔料分散液1を、以下の組成の顔料分散液18に変更した以外は実施例1と同様にしてインクジェットインク18を作製した。

[顔料分散液18の組成]

マレイミド化合物1-1 : 62.4 g

TEGDVE : 26.5 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパス24000GR (ルーブリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0135] (比較例 2)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 19 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 19 を作製した。

[顔料分散液 19 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 59.0 g

トリエチレングリコール (丸善石油社製、TEG) : 2.1 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 27.8 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパース 24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0136] (比較例 3)

顔料分散液 1 を、以下の組成の顔料分散液 20 に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェットインク 20 を作製した。

[顔料分散液 20 の組成]

マレイミド化合物 1-1 : 55.5 g

ジメチルホルムアミド (三菱ガス化学社製、DMF) : 1.0 g (マレイミド化合物 1-1 に対して当量比で 10% 相当)

TEGDVE : 33.4 g

カーボンブラック : 2.0 g

スルスパース 24000GR (ループリゾール社製) : 1.0 g

TEMPO : 0.1 g

[0137] 各実施例および比較例のインクに用いた第 1 のマレイミド化合物の融点 T_{m1} (°C)、および第 1 のマレイミド化合物と第 2 のマレイミド化合物等との混合物の融点 T_{m2} (°C) を、以下の方法で測定した。

[0138] 融点の測定

1) 第 1 のマレイミド化合物の融点 (T_{m1}) を、SII 社製 DSC 6000 を用いて、JIS K0064 に準拠した方法で測定した。

2) 一方、第1のマレイミド化合物と第2のマレイミド化合物等とを、各実施例または比較例で調製したインクにおける含有比率と同一となるように混合した混合物を得た。得られた混合物の融点 (T_{m2}) を、融点 (T_{m1}) の測定と同様にして測定した。

3) 前記1) および2) で得られた融点 T_{m1} および T_{m2} とから、融点差 $\Delta T_m (= T_{m1} - T_{m2})$ を測定した。

[0139] さらに、各実施例および比較例で得られたインクの析出性、出射性、光硬化感度、画像光沢を以下の方法で評価した。

[0140] (析出性)

得られたインクを容器内に入れて、 -20°C の冷蔵庫で3～7日間保管した。その後、3日後および7日後にインクを入れた容器を冷蔵庫から取り出してインクを常温に戻したときの、インクの析出性の有無を目視観察した。インクの析出性の評価は、以下の基準で行った。

◎：7日後に析出なし

○：3日後に析出はないが、7日後に析出あり

×：3日後に析出あり

[0141] (出射性)

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

◎：欠ノズルが発生せず

○：欠ノズルが1個以上全体の3%未満発生した

△：欠ノズルが全体の3%以上10%未満発生した

×：欠ノズルが全体の１０％以上発生した

[0142] （光硬化感度）

前述のようにして－２０℃で３日間保管したインクを、コニカミノルタＩＪ社製のピエゾヘッド５１２Ｌを搭載したＵＶ硬化型プリンタに装填した。そして、ＰＥＴ基材上に、画像解像度７２０×７２０ｄｐｉのベタ画像を形成した後、高圧水銀灯で１０、３０および１００ｍＪ／ｃｍ^２の光量になるように、段階的にＵＶ照射した。それぞれの光量となるようにＵＶ照射後のベタ画像を触診して、硬化の程度を観察した。光硬化感度の評価は、以下の基準で行った。

◎：光量１０ｍＪ／ｃｍ^２で硬化した

○：光量１０ｍＪ／ｃｍ^２では硬化しないが、光量３０ｍＪ／ｃｍ^２では硬化した

△：光量３０ｍＪ／ｃｍ^２で硬化しないが、光量１００ｍＪ／ｃｍ^２では硬化した

×：光量１００ｍＪ／ｃｍ^２では硬化しなかった

[0143] （画像光沢）

前述のようにして、ＰＥＴ基材上に形成したベタ画像の光沢を目視観察した。画像光沢の評価は、以下の基準で行った。

◎：光沢感が極めて優れている

○：光沢感が優れている

×：光沢感が劣る

[表1]

	第1の マレイミド化合物	第2のマレイミド化合物 or ブテン二酸誘導体	ビニルエーテル 化合物	第1/第2 当量比	融点差 ΔT_m (°C)	析出性	射出性	光硬化感度	画像光沢
実施例1	マレイミド化合物1-1	マレイミド化合物1-4	TEGDVE	100/10	87	◎	◎	◎	◎
実施例2		BMI-TMH			86	◎	◎	◎	◎
実施例3		BMI-4000			80	◎	◎	◎	○
実施例4		BMI-5100			82	◎	◎	◎	○
実施例5		イミダックス-P			40~50	○	○	◎	○
実施例6		イミダックス-C			40~50	○	○	◎	○
実施例7		DEM			40~50	○	◎	◎	○
実施例8		DEF			40~50	○	◎	◎	○
実施例9	マレイミド化合物1-4	BMI-TMH		100/5	40≦	◎	◎	◎	◎
実施例10		BMI-5100			40≦	◎	◎	◎	○
実施例11	マレイミド化合物1-5	マレイミド化合物1-4			88	◎	◎	◎	◎
実施例12	マレイミド化合物1-3	BMI-TMH			40≦	◎	○	○	◎
実施例13		BMI-5100			40≦	◎	○	○	○
実施例14	マレイミド化合物1-1	マレイミド化合物1-4		100/30	40~50	○	◎	◎	◎
実施例15		マレイミド化合物1-2			40≦	◎	◎	◎	◎
実施例16	マレイミド化合物1-1	マレイミド化合物1-4		100/10	40≦	◎	○	○	○
実施例17	マレイミド化合物1-1	マレイミド化合物1-4 /BMI-TMH		100 /5/5	40≦	◎	◎	◎	◎
比較例1	マレイミド化合物1-1	-	TEGDVE	-	0	×	×	◎	○
比較例2	マレイミド化合物1-1	TEG		100/10	35~55	×	×	△	○
比較例3	マレイミド化合物1-1	DMF			35~85	×	×	△	×

[0144] 表1に示されるように、実施例1～17のインクジェットインクは、低温

下においても析出せず、出射性なども良好であることがわかる。これに対して、比較例 1 ～ 3 のインクジェットインクは、出射性などは良好であるが、低温下では析出が生じることがわかる。

産業上の利用可能性

[0145] 本発明によれば、マレイミド化合物を含む光硬化性インクジェットインクであって、低温下での析出が抑制された光硬化性インクジェットインクを提供することができる。

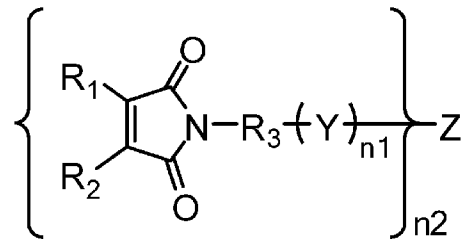
請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）で表される第１のマレイミド化合物と、
前記第１のマレイミド化合物とは異なる化学構造を有する第２のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方と、を含む、光硬化性インクジェットインク。

[化1]

一般式（１）



（一般式（１）において、

R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基を示し、 R_1 と R_2 とは、互いに結合して環を形成してもよく；

R_3 は、鎖炭素数 1～3 のアルキレン基を示し；

Y は、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{OR}_4-$ 、 $-\text{R}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-(\text{C}=\text{O})-\text{OR}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ および $-(\text{C}=\text{O})-\text{OR}_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ (R_4 は、炭素数 1～12 のアルキレン基または炭素数 6～18 のアリーレン基) からなる群より選ばれる 2 価の連結基を示し；

$n1$ は、0 または 1 を示し；

$n2$ は、1～6 の自然数を示し；

$n2$ が 1 のとき、 Z は分子量 15～600 のアルキル基、分子量 31～600 のアルキルオキシ基またはアリール基であり、

$n2$ が 2～6 のとき、 Z は分子量 14～600 のアルキレン基、分子量 30～600 のアルキレンオキシ基またはアリーレン基である)

- [請求項2] 前記第1のマレイミド化合物の融点を T_{m1} (°C) とし、
前記光硬化性インクジェットインクに含まれる第1のマレイミド化合物と、第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方との含有比率で、第1のマレイミド化合物と、第2のマレイミド化合物およびブテン二酸誘導体の少なくとも一方とを混合した混合物の融点を T_{m2} (°C) としたとき、
融点差 ΔT_m ($T_{m1} - T_{m2}$) が40°C以上である、請求項1に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項3] 前記一般式(1)における、
 R_3 は、マレイミド環を構成する窒素原子に対して α 位または β 位に不斉炭素原子を有する、請求項1または2に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項4] 前記一般式(1)における、
 R_3 は、マレイミド環を構成する窒素原子に対して α 位または β 位に不斉炭素原子を有し；
 Y は、 $-O-(C=O)-$ または $-(C=O)-O-$ を示し；
 n_1 は1を示し；
 n_2 は1または2を示し；
 n_2 が1のとき、 Z は分子量15～600のアルキル基、または分子量31～600のアルキルオキシ基であり、
 n_2 が2のとき、 Z は分子量14～600のアルキレン基、または分子量30～600のアルキレンオキシ基である、
請求項1または2に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項5] 前記第1のマレイミド化合物の分子量が420以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項6] 前記第2のマレイミド化合物が、前記一般式(1)で表されるマレイミド化合物である、請求項1～5のいずれか一項に記載の光硬化性インクジェットインク。

- [請求項7] 前記第2のマレイミド化合物は、二種類以上の第2のマレイミド化合物の混合物である、請求項1～6のいずれか一項に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項8] 前記第2のマレイミド化合物と前記ブテン二酸誘導体の合計量は、前記第1のマレイミド化合物に対して5～30モル%である、請求項1～7のいずれか一項に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項9] 前記第1のマレイミド化合物、前記第2のマレイミド化合物および前記ブテン二酸誘導体の合計量が、前記光硬化性インクジェットインクに対して35～65質量%である、請求項1～8のいずれか一項に記載の光硬化性インクジェットインク。
- [請求項10] 少なくとも重合性化合物をさらに含み、
前記重合性化合物が、ビニルエーテル化合物またはN-ビニル化合物である、請求項1～9のいずれか一項に記載の光硬化性インクジェットインク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-119449 A (Canon Inc.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; paragraphs [0044] to [0094], [0134] & US 2009/0286001 A1 & WO 2007/037521 A1	1, 3, 5-7, 10 4, 8-9 2
Y	JP 2000-143729 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims; paragraph [0177] (Family: none)	4, 8-9
A	JP 2001-261917 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 26 September 2001 (26.09.2001), claims; paragraph [0073]; example 2 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 September, 2012 (07.09.12)Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003929

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-535745 A (3M Innovative Properties Co.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims; paragraph [0015] & US 2004/0029044 A1 & GB 2406572 A & WO 2004/014970 A1 & DE 10393025 T & KR 10-2005-0095578 A & CN 1675270 A & AU 2003282345 A & KR 10-1009124 B	1-10
A	JP 2004-91555 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 25 March 2004 (25.03.2004), claims; paragraphs [0058] to [0085] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2007-119449 A（キヤノン株式会社）2007.05.17 特許請求の範囲、段落44-94、134 & US 2009/0286001 A1 & WO 2007/037521 A1	1, 3, 5-7, 10 4, 8-9 2
Y	JP 2000-143729 A（大日本インキ化学工業株式会社）2000.05.26 特許請求の範囲、段落177 （ファミリーなし）	4, 8-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

桜田 政美

4 Z

3 7 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-261917 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 09. 26 特許請求の範囲、段落 7 3、実施例 2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-535745 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2005. 11. 24 特許請求の範囲、段落 1 5 & US 2004/0029044 A1 & GB 2406572 A & WO 2004/014970 A1 & DE 10393025 T & KR 10-2005-0095578 A & CN 1675270 A & AU 2003282345 A & KR 10-1009124 B	1-10
A	JP 2004-91555 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 03. 25, 特許請求の範囲、段落 5 8 - 8 5 (ファミリーなし)	1-10