

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-235911

(P2010-235911A)

(43) 公開日 平成22年10月21日(2010.10.21)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)		
<b>C09D</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 11/00	2 C 0 5 6	
<b>B41J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y	2 H 1 8 6
<b>B41M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00	E	4 J O 3 9
			B 4 1 M 5/00	A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2009-241114 (P2009-241114)	(71) 出願人	305002394 コニカミノルタ I J 株式会社 東京都日野市さくら町 1 番地
(22) 出願日	平成21年10月20日 (2009.10.20)	(72) 発明者	川嶋 宏毅 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノル タ I J 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2009-57846 (P2009-57846)	(72) 発明者	▲高▼久 悠介 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノル タ I J 株式会社内
(32) 優先日	平成21年3月11日 (2009.3.11)	(72) 発明者	中村 正樹 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノル タ I J 株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	仲島 厚志 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノル タ I J 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、インクジェット記録方法及び印刷物

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、インクの保存安定性、ノズル撥インク性、吐出安定性に優れ、様々な環境要因や照射条件においても、硬化性、耐擦過性、耐溶剤性、柔軟性、耐候性、基材密着性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインクと、それを用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供する。

【解決手段】カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤とを含有する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいて、ビニルエーテル基を反応基として有するカチオン重合性化合物を 50 . 0 質量%以上含有し、かつハロゲンイオン含有量が 1 . 0 μ g / g インク以上、100 μ g / g インク以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤とを含有する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいて、ビニルエーテル基を反応基として有するカチオン重合性化合物を 50.0 質量%以上含有し、かつハロゲンイオン含有量が 1.0  $\mu\text{g/g}$  インク以上、100  $\mu\text{g/g}$  インク以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

**【請求項 2】**

前記ハロゲンイオン含有量が、1.0  $\mu\text{g/g}$  インク以上、40  $\mu\text{g/g}$  インク以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

10

**【請求項 3】**

前記ハロゲンイオン含有量が、1.0  $\mu\text{g/g}$  インク以上、10  $\mu\text{g/g}$  インク以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

**【請求項 4】**

前記ビニルエーテル基を反応基として有するカチオン重合性化合物の含有量が、80 質量%以上であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

**【請求項 5】**

ラジカル重合禁止剤を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

20

**【請求項 6】**

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、インクジェットノズルより記録媒体上に吐出し、次いで活性エネルギー線を照射して該活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを硬化させることを特徴とするインクジェット記録方法。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載のインクジェット記録方法によって記録されたことを特徴とする印刷物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、インクジェット記録方法及び印刷物に関するものである。

30

**【背景技術】****【0002】**

近年、インクジェット記録方式は、簡便でかつ安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷など、様々な印刷分野に応用されてきている。

**【0003】**

この様なインクジェット記録方式で用いられるインクジェットインクとしては、水を主溶媒とする水性インク、室温では揮発しない不揮発性の溶媒を主とし、実質的に水を含まない油性インク、室温で揮発する溶媒を主とし、実質的に水を含まない非水系インク、室温では固体のインクを加熱溶解して印字するホットメルトインク、印字後、光等の活性エネルギー線により硬化する活性エネルギー線硬化性インクジェットインク等、各種のインクジェットインクがあり、用途に応じて使い分けられてきているが、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、速硬化性があり多様な記録媒体上にも印字ができるとの特徴から、乾燥負荷が大きく記録媒体が限定される水性インクや、油性インク、非水系インクに代替する次世代インクジェットインクとして注目されており、用途拡大の期待が大きいインクジェットインクである。

40

**【0004】**

従来、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクとしては、ラジカル重合型とカチ

50

オン重合型のインクジェットインクがある。また、これらの中でも実質的に溶媒を含まない無溶剤型の硬化型インクジェットインクと、水または溶剤により積極的に希釈された低粘度の溶剤希釈型の硬化型インクジェットインクとが知られている。本来、活性エネルギー硬化型インクジェットインクは、その速乾性が特徴であることから、インクジェット記録時に溶剤乾燥負荷のかからない無溶剤の硬化型インクジェットインクまたは僅かに溶剤が添加された硬化型インクジェットインクが広く実用化されている。中でも、ラジカル重合型のインクジェットインクは、その素材選択幅が広いことから、インク設計の自由度が高く、広く研究開発され、実用化されている。一方、カチオン重合型インクジェットインクは、酸素による重合阻害の影響を受けないことから、小液滴の硬化性、低エネルギー光源での硬化性に優れており、比較的柔軟性の高い硬化膜を得ることができるという利点がある。

10

#### 【0005】

このような利点を生かして、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを適用する例としては、次のようなものが挙げられる。

#### 【0006】

例えば、屋外掲示物や看板の印刷、曲面を有する物体への印字物等には、大判のインクジェットプリンターを使用し、記録媒体としてポリ塩化ビニルやポリエチレンなどのプラスチック製の記録媒体が用いられている。このような分野においては、長期間の屋外耐候性、耐擦過性、耐溶剤性が要求される。又、バスや電車のラッピング広告などに用いられることもあるが、この場合は、曲面や凹凸面を有する車体に印刷物を貼り付けることから、硬化膜の柔軟性が要求される。インク液滴サイズは、大判印刷であることから比較的大きいサイズのもので用いられるため、膜厚が厚く、顔料などの色材による吸収により膜の内部まで十分に活性エネルギー線が透過しないと、硬化不良を起こし記録媒体との密着性が損なわれる。従来、このような分野においては、顔料を用いた非水系インクジェットインクが使用されてきているが、非水系インクは、有機溶媒の蒸発と基材への浸透により印字物の乾燥が行われることから、安全性、臭気が問題となり、近年、低臭気、速乾燥性の特徴を生かして活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが適用されてきている。

20

#### 【0007】

軟質プラスチック包装材料への印刷には、非浸透性基材に印字可能な特徴を生かして活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが適用できるが、この分野においては、高精細、高画質、高生産性が求められることから、インクジェットヘッドから射出するインク液滴の小液滴化、薄膜印字に対応する適性を備え、かつ環境による硬化阻害のない高い硬化性が要求される。また、液滴間の滲みといった問題のないシャープな画質が求められる。又、エンドユーザーが手にとって使うものに使用されることから、安全性、低臭気性が求められる。

30

#### 【0008】

新聞、雑誌、書籍、小ロットのカタログなど各種印刷物といった分野においては、現在は、例えば、オフセット印刷のようなコンベンショナルの印刷技術が主流となっているが、特に小ロット部数でのコストパフォーマンス、納期短縮、ダイレクトメールの宛名書きのようにパリアブルデータの印字ができるといった特徴により、インクジェット記録方式の適用が考えられている。このような分野においては、印刷速度、印字画質、乾燥負荷といった課題が挙げられることから、速乾燥性で吐出安定性の高い活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの可能性が考えられる。又、CTP (Computer to plate) の普及に伴い、印刷版の版画像を、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを用いて、インクジェット方式で作成することも考えられているが、この場合もやはり、小液滴サイズ化、薄膜化による高い画質と、インクジェット出射の信頼性、また耐刷性が求められる。

40

#### 【0009】

このように、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、様々な液滴サイズ、記録媒体、印刷物の大きさ、印刷膜の厚み、種々の性能、例えば、耐候性、耐擦過性、耐溶

50

剤性、柔軟性、安全性、印刷時の耐臭気性、印字物の耐臭気性、低ランニングコストといった要望に幅広く応えられるように、汎用性の高い基本技術の確立が求められているのである。

#### 【0010】

カチオン重合性のインクジェットインク組成物としては、オキセタン化合物、脂環式エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物を重合性化合物として用いたものが広く知られている（例えば、特許文献1、2参照。）。これらに開示されるインクジェットインク組成物においては、十分な硬化感度を得るためには脂環式エポキシ化合物の添加量を増やす必要があるが、これに伴い、インク粘度の上昇、硬化膜の柔軟性低下などの問題があった。インクの粘度低下と硬化膜の柔軟性を得るという観点では、ビニルエーテル化合物が比較的 10  
低粘度で硬化膜のガラス転移点が低いことから有用なモノマーであり、ビニルエーテルを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが、提案、開示されている（例えば、特許文献2～7参照。）。

#### 【0011】

特許文献7においては、ビニルエーテル化合物、顔料、分散剤、ジアリルフタレートのプレポリマー、カチオン重合開始剤、増感剤を含むインクジェットインクを用いて、LED光源により硬化する画像形成方法が開示されている。ここで使用されているインクは、低粘度のビニルエーテル化合物を主体とし、プレポリマーと増感剤を組み合わせたものであるため、インクを低粘度化とすることができ、LEDのような長波光源でも良好な硬化特性が得られるとされている。しかしながら、このインクでは、印字環境下における空気 20  
中の湿度の影響を受けやすく、低圧水銀灯のように低照度の光源を用いた場合、インクジェットで小さな液滴が、単一で記録媒体上に配置されるような条件では、特に空気中の湿度の影響を受けやすく、硬化が不十分となり乾燥不良が生じ、硬化膜の耐溶剤性や耐擦過性が不十分であることから、硬化に用いる光源が限定されるという問題があった。更には、このインクジェットインクは、インクを高温環境下で保存すると粘度上昇を起こし、低温環境で保存した場合には析出物を生じるなど、インク保存性にも課題があることが判明した。また、インクジェット吐出を繰り返すと、インクジェットノズルの撥液性が低下し、ノズル付近に析出物を生じるなど、吐出安定性に対しても課題を抱えていることが判明した。

#### 【0012】

一方、インクジェットインク、特に、溶媒として水を使用する水系インクジェットインクにおいては、塩化ナトリウムなどの無機塩が、インクジェットヘッド部材の腐蝕やインク保存時の色材の析出を引き起こすことはよく知られている。又、非水系インクジェットインクであっても、インクに含まれる塩素イオンが接液部分の腐蝕を引き起こすことが知られている（例えば、特許文献8参照。）。さらに、カチオン重合性組成物において、硬化性を阻害せずに長期間の保存安定性を確保するために、カチオン型不純物、金属不純物及び強酸性物質の含有量を規定する技術が開示されている（例えば、特許文献9参照。）。しかしながら、特許文献9に記載のインクでは、まだ硬化性、保存安定性、特に、インクジェットノズルの撥液性が不足し、加えて、耐候性、膜の柔軟性、といった性能が不足しているのが現状である。 30  
40

#### 【0013】

このように、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいては、その硬化に対して環境要因（例えば、温度、湿度、酸素等）の影響を受けにくく、照射条件（例えば、低照度光源による長時間露光、や高照度光源による短時間露光、又LEDといった長波長露光）の影響も受けにくく、小液滴サイズ、かつ薄膜でも良好に硬化し、大液滴サイズ、かつ厚膜でも膜の内部まで良好に硬化するような、ロバストの高いインクジェットインクが求められている。特に、低照度でインクジェットインクの液滴が、単一で記録媒体上に配置されるような条件での空気中の湿度の影響を受けにくいことが課題である。それと共に、耐候性、耐擦過性、耐溶剤性、柔軟性、安全性、印刷時の耐臭気性、印字物の耐臭気性、低ランニングコスト、インクの保存安定性、吐出安定性といった諸性能も満足する必 50

要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特許第3014251号公報

【特許文献2】特許第3893833号公報

【特許文献3】特許第3821912号公報

【特許文献4】特許第4061876号公報

【特許文献5】特許第4037856号公報

【特許文献6】特開2007-137923号公報

【特許文献7】特開2008-280460号公報

【特許文献8】特開平10-195356号公報

【特許文献9】特開2005-146001号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、環境要因（例えば、温度、湿度、酸素等）の影響を受けにくく、照射条件（例えば、低照度光源による長時間露光、や高照度光源による短時間露光、又LEDといった長波長露光等）の影響も受けにくく、小液滴サイズ、かつ薄膜でも良好に硬化し、大液滴サイズ、かつ厚膜でも膜の内部まで良好に硬化するような、ロバストの高い活性エネルギー線硬化型インクジェットインクと、それを用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供することにある。特に、低照度でインクジェットの液滴が、単一で記録媒体上に配置されるような条件での空気中の湿度の影響を受けにくく、加えて、耐候性、耐擦過性、耐溶剤性、柔軟性、基材密着性、安全性、印刷時の耐臭気性、印字物の耐臭気性、低ランニングコスト、インクの保存安定性、吐出安定性を満足する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクと、それを用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0017】

1. カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤とを含有する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいて、ビニルエーテル基を反応基として有するカチオン重合性化合物を50.0質量%以上含有し、かつハロゲンイオン含有量が1.0 $\mu$ g/gインク以上、100 $\mu$ g/gインク以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0018】

2. 前記ハロゲンイオン含有量が、1.0 $\mu$ g/gインク以上、40 $\mu$ g/gインク以下であることを特徴とする前記1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0019】

3. 前記ハロゲンイオン含有量が、1.0 $\mu$ g/gインク以上、10 $\mu$ g/gインク以下であることを特徴とする前記1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0020】

4. 前記ビニルエーテル基を反応基として有するカチオン重合性化合物の含有量が、80質量%以上であることを特徴とする前記1から3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0021】

5. ラジカル重合禁止剤を含有することを特徴とする前記1から4のいずれか1項に記

10

20

30

40

50

載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【0022】

6. 前記1から5のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、インクジェットノズルより記録媒体上に吐出し、次いで活性エネルギー線を照射して該活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを硬化させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0023】

7. 前記6記載のインクジェット記録方法によって記録されたことを特徴とする印刷物。

【発明の効果】

10

【0024】

本発明により、インクの保存安定性、ノズル撥インク性、吐出安定性に優れ、様々な環境要因や照射条件においても、硬化性、耐擦過性、耐溶剤性、柔軟性、耐候性、基材密着性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインクと、それを用いたインクジェット記録方法及び記録物を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す正面図である。

【図2】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

【0027】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、カチオン重合性化合物と光カチオン重合開始剤とを含有する活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいて、ビニルエーテル基を反応基として有するカチオン重合性化合物を50.0質量%以上含有し、かつハロゲンイオン含有量が $1.0 \mu\text{g}/\text{g}$ インク以上、 $100 \mu\text{g}/\text{g}$ インク以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにより、インクの保存安定性、ノズル撥インク性、吐出安定性に優れ、様々な環境要因や照射条件においても、硬化性、耐擦過性、耐溶剤性、柔軟性、耐候性、基材密着性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

30

【0028】

すなわち、本発明者らは、カチオン重合性化合物に対するハロゲンイオン濃度の硬化性への影響について詳細に調べたところ、ビニルエーテル基を反応基として有する化合物を主として用いる活性エネルギー線硬化型インクジェットインク（以下、インクジェットインクあるいは単にインクともいう）の硬化性は、ハロゲンイオンの濃度を $1.0 \mu\text{g}/\text{g}$ インク以上、 $100 \mu\text{g}/\text{g}$ インク以下にすることで、飛躍的に改良できることを発見した。すなわち、ハロゲンイオンの含有量が $100 \mu\text{g}/\text{g}$ インクを越える条件では、ビニルエーテル基を反応基として有する化合物を主として用いるインクは、硬化性が劣化し、特に、低照度光源、薄膜で硬化した場合に硬化不良が顕著になり、それは、他のカチオン重合性化合物を主として用いるインクに比べても見劣りするものであった。本発明者らは、ハロゲンイオンの含有量に着目し、その条件を更に詳細に検討を行った結果、ハロゲンイオンの含有量を上記で規定する範囲にしたところ、同じハロゲンイオン含有量であっても他のカチオン重合性化合物を主として用いる活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいては得られなかった高い硬化性、すなわち、低照度条件下で薄膜を硬化した場合でも、良好な硬化物が得られることを見出した。すなわち、ビニルエーテル基を反応基として有する化合物を主として用いるインクには、他のカチオン重合性化合物を主とするインクにはないハロゲンイオン含有量と硬化性の臨界値が存在することが判明した。そし

40

50

て、このインクを用いることで、様々な環境条件や照射条件に左右されることなく、硬化膜を安定に得ることができるようになった。同時に、インクジェット記録方式により形成された硬化膜は、高い耐候性、耐擦過性、耐溶剤性、柔軟性が得られることを見出した。さらには、安全性、印刷時の耐臭気性、印字物の耐臭気性にも優れた効果を発揮し、加えて、インクジェットインクの経時保存安定性も優れていることを見出し、本発明の完成に至った次第である。

【0029】

顔料を含んだインクジェットインクを活性エネルギー線照射により硬化させる場合、顔料自身が活性エネルギー線を吸収することにより遮蔽されてしまい、インク塗膜の深部まで、十分な活性エネルギー線が到達せず、その結果、インク塗膜と基材との接触面付近で硬化不良が発生し、基材とインク塗膜との密着性が損なわれるという課題が深刻である。

10

【0030】

ビニルエーテル基を反応基として有する重合性化合物（以下、VE化合物と称す）は、他のカチオン重合性化合物（例えば、オキセタン化合物、オキシラン化合物等）に比べ、反応性に富み、相対的に硬化に必要な酸強度（ $pK_a$ ）は低く、又、ルイス酸の存在下でも硬化が起こることを特徴として備えている。

【0031】

一方、ハロゲンイオンは、カウンターカチオンとして重金属（d軌道元素）と共存すると、ルイス酸として作用する。

【0032】

そこで、本発明に係るVE化合物を主モノマーとする活性エネルギー線硬化型インクジェットに適量のハロゲンイオンを含有し、カウンターカチオンは重金属を含まない構成とすることにより、インクを保存している状態では、ルイス酸が存在しないので、重合は起こらないが、外部からインクに重金属が侵入することで、重合が起きるようなインクとすることが出来る。

20

【0033】

このとき、一般に、インクジェットインクで印刷を行う際に用いる基材の多くは、不純物として、あるいは、添加剤として、重金属を含有する場合が多い。これらの基材に対して、インクジェットインクが吐出されて、基材に接触すると、インクと基材の接触面で、インク中のハロゲンイオンと、基材面の重金属により、ルイス酸が生成し、重合が起こることにより、基材接触面でのインク硬化性が飛躍的に向上することが分かった。このような現象は、従来のオキセタン化合物やエポキシ化合物を含むインクにおいては、ルイス酸による重合は認められない。

30

【0034】

上記に記載の効果により、VE化合物を主成分とし、ハロゲンを適量添加したインクジェットインクを用いることにより、顔料による遮蔽の影響により、基材とインク塗膜との接触面近傍に十分な活性エネルギー線が到達しなくとも、ルイス酸による硬化が起こり、硬化不良が防止でき、基材密着性が十分に得られる。

【0035】

この効果は、膜厚が厚い場合、顔料濃度が高い場合、紫外線吸収の大きい顔料、特にK（ブラック）インクやC（シアン）インクなどで顕著に得ることが出来る。

40

【0036】

なお、上述したとおり、ハロゲンイオンを過剰に含有すると、活性エネルギー線照射によって発生したブレンステッド酸の酸強度を、ハロゲンイオンが存在することでハロゲン化水素酸となって弱めてしまうことから、硬化不良が起きる。このため、ハロゲン量には、適切な上限量が存在する。

【0037】

また、VE化合物は、他のカチオン重合性化合物に比べて、疎水性が高く、樹脂基材に対してより配向しやすい。従って、この効果によって、基材との接触面にVE化合物がより高い比率で存在し、本発明の目的効果であるルイス酸による重合をより良好に発現す

50

ることができる。

【0038】

以下、本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの各構成要素の詳細について説明する。

【0039】

《カチオン重合性化合物》

一般に、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクにおいては、カチオン重合性化合物としては、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物、およびオキセタン化合物が用いられているが、本発明においては、カチオン重合性化合物として、少なくともビニルエーテル基を反応基として有する重合性化合物VE（ビニルエーテル化合物VE）を、該インクジェットインク中に50質量%以上含有することを一つの特徴とする。

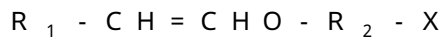
10

【0040】

本発明に係るビニルエーテル化合物は、下記一般式（VE）で表すことができる。

【0041】

一般式（VE）



上記一般式（VE）において、 $R_1$ は水素原子又は置換基を表し、 $R_2$ は2価の連結基を表し、Xはヒドロキシル基又はハロゲン原子を表す。

【0042】

$R_1$ で表される置換基としては、例えば、炭素数が1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~5のハロゲン化アルキル基、炭素数6~11の芳香族基等が挙げられる。

20

【0043】

$R_2$ で表される連結基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数2~20の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、構造中にエーテル結合又はエステル結合により酸素原子を有する炭素数2~20のアルキレン基、炭素数6~11の置換あるいは未置換の芳香族基等が挙げられる。

【0044】

一般式（VE）で表されるビニルエーテル類の代表例としては、2-ビニロキシエタノール、2-（又は3-）ビニロキシプロパノール、2-（又は4-）ビニロキシブタノール、6-ビニロキシヘキサノール、2-（ビニロキシエトキシ）エタノール、2-（ビニロキシ-i-プロポキシ）プロパノール、2-（ビニロキシエトキシ）-i-プロパノール、2-（ビニロキシエトキシエトキシ）エタノール、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル等のヒドロキシル基含有ビニルエーテル類；1-クロロ-2-ビニロキシエタン、1-クロロ-3-ビニロキシプロパン、1-クロロ-4-ビニロキシブタン、1-クロロ-6-ビニロキシヘキサン、1-クロロ-2-（ビニロキシ-i-プロポキシ）エタン、1-クロロ-2-（ビニロキシエトキシ）プロパン、1-クロロ-2-（ビニロキシエトキシ）-i-プロパン、1-クロロ-2-（ビニロキシエトキシエトキシ）エタン、1-クロロ-2-（ビニロキシポリエトキシ）エタン、1-クロロ-2-（ビニロキシポリ-i-プロポキシ）エタン等のハロゲン含有ビニルエーテル類等が挙げられる。

30

40

【0045】

その他のビニルエーテル化合物の他の具体例を以下に示す。

【0046】

ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリ（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチルエステル、ポリ（メタ）アクリル酸3-ビニロキシプロピルエステル、ポリ（メタ）アクリル酸4-ビニロキシブチルエステル、フェノールノボラック樹脂ビニルエーテル、クレゾールノボラック樹脂ビニルエーテル、エチレングリコールビス（2-ビニロキシポリエトキシ）エチルエーテル、エチレングリコールビス（2-ビニロキシポリ-i-プロポキシ）エチルエーテル、ジエチレングリ

50



コールビス(2-ビニロキシポリエトキシ)エチルエーテル、トリエチレングリコールビス(2-ビニロキシポリエトキシ)エチルエーテル、プロピレングリコールビス(2-ビニロキシポリエトキシ)エチルエーテル、ジプロピレングリコールビス(2-ビニロキシポリエトキシ)エチルエーテル、ブタンジオールビス(2-ビニロキシポリ-*i*-プロポキシ)エチルエーテル、ヘキサジオールビス(2-ビニロキシポリエトキシ)エチルエーテル、シクロヘキサジメタノールビス(2-ビニロキシポリ-*i*-プロポキシ)エチルエーテル、トリメチロールプロパントリ(2-ビニロキシポリエトキシ)エチルエーテル、1,1,1-トリ(4-ビニロキシフェニル)エタン、1-[*o*-メチル-(4-ビニロキシフェニル)エチル]-4-[*o*-ビス(4-ビニロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス(4-ビニロキシフェニルスルホニルメチル)ベンゼン。

10

## 【0047】

以下に挙げるビニルエーテル化合物も好適に用いることができる。

## 【0048】

*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、9-ヒドロキシノニルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノ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、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、オクタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル。

20

## 【0049】

上記以外にも、これまでに開示されている種々のビニルエーテル化合物を適用することが可能である。例えば、特許第3461501号公報に開示されている、分子内に(メタ)アクリロイル基とビニルエーテル基を含む化合物、特許第4037856号公報に開示されている少なくとも酸素原子を含む脂環骨格を持つビニルエーテル化合物、特開2005-015396号公報に開示されている脂環式骨格を有するビニルエーテル、特開2008-137974号公報に開示されている1-インダニルビニルエーテル、特開2008-150341号公報に開示されている4-アセトキシシクロヘキシルビニルエーテル等を挙げる事ができる。

30

## 【0050】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。中でもジエチレングリコールジビニルエーテルおよびトリエチレングリコールジビニルエーテルは、硬化性、種々の素材との相溶性、耐臭気性、安全性の点で優れており好ましい。ジエチレングリコールジビニルエーテルとトリエチレングリコールジビニルエーテルの合計は、重合性化合物全体に対して40質量%以上とすることが好ましく、より好ましくは60質量%以上である。更に上記のその他のビニルエーテル化合物を適宜組み合わせ使用してもよい。本発明において、ビニルエーテル化合物は、本発明のインクジェットインク中に50質量%以上含有することを特徴とする。より好ましくは、該インクジェットインク中に80質量%以上含有する。ビニルエーテル化合物の該インクジェットインク中の含有量が50質量%以上であれば、本発明の特徴的な効果である、ハロゲンイオン含有量と硬化性の臨界性、すなわち、ハロゲンイオン含有量を100 $\mu$ g/gインク以下にすることにより得られる高い硬化性、特に低照度で薄膜を硬化する場合の硬化性を得ることができる。

40

## 【0051】

(その他のカチオン重合性化合物)

50

本発明のインクジェットインクにおいては、本発明に係るビニルエーテル基を反応基として有する重合性化合物と共に、他のカチオン重合性化合物、例えば、エポキシ化合物、オキセタン環含有化合物等を、本発明の目的効果を損なわない範囲で用いることができる。

**【 0 0 5 2 】****エポキシ化合物**

エポキシ化合物としては、通常、エポキシ樹脂として用いられるモノマー、オリゴマー又はポリマーの何れも使用可能である。具体的には、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシド及び脂肪族エポキシドが挙げられる。尚、以下、エポキシドとは、モノマー又はそのオリゴマーを意味する。これらの化合物は1種又は必要に応じて2種以上用いてもよい。

10

**【 0 0 5 3 】**

芳香族エポキシドとしては、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルが挙げられ、例えば、ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

**【 0 0 5 4 】**

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられ、具体例としては、例えば、ダイセル化学工業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2080、セロキサイド2000、エポリードGT301、エポリードGT302、エポリードGT401、エポリードGT403、EHPE-3150、EHPEL3150CE；ユニオンカーバイド社製のUVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6100、UVR-6216、UVR-6000等を挙げるができる。

20

**【 0 0 5 5 】**

脂肪族エポキシドとしては、例えば、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル又は1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

30

40

**【 0 0 5 6 】**

更に、これらの化合物の他に、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル及びフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。これらのエポキシドの内、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドを用いることができ、その中でも脂環式エポキシドが好ましい。

**【 0 0 5 7 】**

これらエポキシ化合物は、本発明に係るビニルエーテル化合物を含むインク中に、0～20質量%の範囲で配合することができ、硬化性、硬化膜の柔軟性、基材との密着性の点で好ましい。

**【 0 0 5 8 】**

50

### オキセタン化合物

オキセタン化合物は、分子内に1以上のオキセタン(トリメチレンオキシド)環を有する化合物である。具体的には3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(東亜合成社製:OXT101等)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ベンゼン(同OXT121等)、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン(同OXT211等)、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル(同OXT221等)、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン(同OXT212等)、ジ(1-メチル-3-オキセタニル)メチルエーテル等を好ましく用いることができ、特に3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテルが好ましい。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらオキセタン化合物は、本発明に係るビニルエーテル化合物を含むインク中に、0~35質量%の範囲で配合することができ、硬化性、硬化膜の柔軟性、基材との密着性の点で好ましい。

10

#### 【0059】

この他にもカチオン重合性化合物としては、本発明に係るビニルエーテル化合物や、エポキシ化合物、オキセタン化合物以外にも、カチオン重合可能な公知の環状化合物を含有しても良い。尚、本発明においては、本発明に係るビニルエーテル化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物およびその他の環状化合物を、カチオン重合性化合物と称する。

20

#### 【0060】

##### 《ポリマーまたはオリゴマー》

本発明においては、ポリマーまたはオリゴマーを含有させるか、添加することもできる。具体的なポリマーまたはオリゴマーとしては、上述のカチオン重合性化合物のポリマーまたはオリゴマーのうち反応性基を持たないものの他に、ビニルエーテルと相溶性のあるポリウレタン系化合物、ポリ(メタ)アクリル酸(エステル)系化合物、ポリエステル系化合物、ポリスチレン系化合物、ポリ酢酸ビニル系化合物、ポリブタジエン系化合物、ポリブチラール系化合物、ポリエチレン系化合物、など、公知のポリマー類の中から、本発明に係るビニルエーテルを主体とした重合性化合物に対して溶解性が良好なものを使用することができる。

30

#### 【0061】

ポリマーまたはオリゴマーは、-15においてカチオン重合性化合物全体へ5質量%以上の溶解性があり25における粘度が500mPa・s以上が好ましい。

#### 【0062】

これらのポリマーまたはオリゴマー添加により、高周波数駆動においても連続しての吐出安定性に優れ、硬化膜の平滑性が高く、光沢と高い画像濃度が得られ、基材への密着性、柔軟性、耐候性に優れた画像を形成できるインクを得ることができる。これらの効果は、特に、活性エネルギー線の透過性が低いブラックインクやホワイトインクにおいて顕著に現れる。

40

#### 【0063】

上記ポリマーまたはオリゴマーは、-15においてカチオン重合性化合物全体へ5質量%以上の溶解性が得られないと、インクを0~10程度の間で低温保存をしたときに、好ましくないポリマーゲルの発生またはポリマーの析出を伴うとともに、インクの吐出安定性、硬化膜の柔軟性、耐候性の向上効果を得ることができにくくなる。

#### 【0064】

カチオン重合性化合物全体への溶解性を向上させるためには、少なくとも構成単位として、オキシエチレン基や、オキシプロピレン基などのエーテル構造を持たせることが好ましい。このような構造を持たせることによりビニルエーテルへの溶解性を向上させるとともに、光重合開始剤の溶解性も向上させることが可能となり、インクの保存性や硬化性を改善することができる。

50

#### 【0065】

また、上記ポリマーまたはオリゴマーは、25における粘度が500 mPa・s以上とすることが好ましい。これにより、高周波数駆動においても連続しての吐出安定性に優れ、硬化膜の平滑性が高く、光沢と高い画像濃度が得られ、基材への密着性、柔軟性、耐候性に優れたインクを得ることができる。500 mPa・s以下では十分な基材密着性や耐候性に対する更なる効果を得ることができにくい。上記ポリマーまたはオリゴマーの添加量は、その粘度と溶解性によって適宜設定されるが、好ましくはインク全質量の3～30質量%、更に好ましくは5～20質量%である。添加量が3質量%より少ないと上記の効果を得られないし、30質量%より多いと吐出安定性や低温環境下におけるインクの保存安定性の向上効果を得にくくなる。

#### 【0066】

##### 《ハロゲンイオン》

本発明のインクジェットインクにおいては、ハロゲンイオンの含有量が1.0 μg/gインク以上、100 μg/gインク以下であることを特徴とする。より好ましくは、1.0 μg/gインク以上、40 μg/gインク以下であり、更に好ましくは1.0 μg/gインク以上、10 μg/gインク以下である。ハロゲンイオンの含有量が100 μg/gインクを超えると、前述のように、硬化性、特に低照度で薄膜を硬化した場合に硬化不良が起きてしまう場合がある。この現象は、他のカチオン重合性モノマーに比較してビニルエーテル化合物を主として用いるインクにおいて特に顕著に生ずることが、本発明者らの検討で判明した。この現象の結果、ひいては、膜の耐溶剤性が弱くなったり、耐擦過性が弱くなったり、又、重合度が低いために耐候性が悪くなったり、といった不具合が起きる。

#### 【0067】

ハロゲンイオンとしては、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンが挙げられるが、特に塩素イオン、臭素イオンの影響が大きく、とりわけ塩素イオンの影響が大きい。塩素イオン、臭素イオン、とりわけ塩素イオンは、ビニルエーテルを主として用いるインクにおける前述の硬化性の劣化に対して、特に悪影響を及ぼし、耐溶剤性、耐擦過性、耐候性が劣化する。このようなハロゲンイオンのインク中の含有量を1.0 μg/gインク以上、100 μg/gインク以下にするためには、予め、原材料であるカチオン重合性化合物、着色剤、光カチオン重合開始剤、その他添加剤のハロゲンイオンを取り除くための精製操作を十分に行う必要がある。特に、着色剤として顔料を用いる場合は、不純物としてハロゲンイオンを含んでいる場合があるので、注意を要する。又、ビニルエーテル化合物を主としたインクに対して影響の大きい塩素イオン、臭素イオンが、これら原材料に不純物として混入している場合が多い。原材料からハロゲンイオンを取り除く精製方法としては、原材料の形態や性質により様々な方法と取りうるが、例えば、液状の重合性化合物の場合は蒸留、固形物であれば昇華、イオン交換水による洗浄と乾燥、イオン交換樹脂の使用が挙げられる。一方、インクに1.0 μg/gインク以上、100 μg/gインク以下の含有量になるように、ハロゲンイオンを添加する方法としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム等の無機塩やテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩をインクに直接もしくは水や有機溶媒に予め溶解して添加する方法が挙げられる。

#### 【0068】

インク中のハロゲンイオン含有量の測定は、インクを純水と攪拌し、ハロゲンイオンを水相に抽出し、ろ過により固形分を除いた後、イオンクロマトグラフ法によって定量分析を行うことにより求めることができる。具体的な測定方法としては、インク1.0 gを精確に秤量し、超純水30 mlを加えて30分攪拌し、1時間静置した後にろ過を行い、ろ過後の液について、イオンクロマトグラフ分析法により定量分析を行うことで、インク1.0 gあたりのハロゲンイオン抽出量(μg/gインク)を求めることができる。

#### 【0069】

##### 《着色剤》

本発明のインクジェットインクを着色する場合は、顔料を着色剤として用いることが好

10

20

30

40

50

ましい。顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無色無機顔料又は有色有機顔料を使用することができる。有機顔料としては、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、リトルレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2B等の溶性アゾ顔料；アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーン等の建染染料からの誘導體；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機顔料；キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系有機顔料；ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等のペリレン系有機顔料；イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系有機顔料；ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジ等のピランスロン系有機顔料；チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエロー等のキノフタロン系有機顔料；イソインドリンイエローなどのイソインドリン系有機顔料；その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

10

#### 【0070】

有機顔料をカラーインデックス(C.I.)番号で以下に例示する。

#### 【0071】

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、

20

C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、

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

C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、

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

C.I.ピグメントグリーン7、36、

30

C.I.ピグメントブラウン23、25、26、

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等は耐光性が優れているため好ましい。

#### 【0072】

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

40

#### 【0073】

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

#### 【0074】

有機顔料の微細化は、以下の方法で行うことができる。即ち、有機顔料、有機顔料の3質量倍以上の水溶性無機塩及び水溶性溶剤の少なくとも3成分から成る混合物を粘土状とし、ニーダー等で強く練り込んで微細化した後、水中に投入し、ハイスピードミキサー等で攪拌してスラリー状とする。次いで、スラリーの濾過と水洗を繰り返して、水溶性の無

50

機塩及び水溶性の溶剤を、水性処理により除去する。微細化工程において、樹脂、顔料分散剤等を添加してもよい。

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

また顔料はその表面に顔料分散剤との吸着を促進するために、酸性処理または塩基性処理、シナージスト、各種カップリング剤など、公知の技術により表面処理を行うことが分散安定性を確保するために好ましい。

【0078】

顔料は、十分な濃度及び十分な耐光性を得るため、インクジェットインク中に白色を除く色の場合1.5～8質量%、酸化チタンを用いた白色インクの場合、10～30質量%の範囲で含まれることが好ましい。

【0079】

《顔料分散剤》

顔料分散剤としては、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノア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、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

【0080】

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

【0081】

10

20

30

40

50

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

#### 【0082】

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

#### 【0083】

これらの顔料分散剤は、顔料100に対し5～70質量%、好ましくは10～50質量%の範囲で含有させることが好ましい。5%より少ないと分散安定性が得られないし、70%より多いと吐出安定性が劣化する。

#### 【0084】

更に、これらの顔料分散剤は、0におけるカチオン重合性化合物全体へ5質量%以上の溶解性があることが好ましい。溶解性が5質量%未満であると、インクを0～10程度の間で低温保存をしたときに、好ましくないポリマーゲルまたは顔料の軟凝集体が発生し、インクの保存安定性と吐出安定性が劣化する。

#### 【0085】

##### 《ラジカル重合禁止剤》

本発明のインクでは、保存安定性の観点から、ラジカル重合禁止剤を添加するのが好ましい。本発明のビニルエーテルを主としたインクは、保存中に、熱や光の影響で発生したラジカルによりラジカル重合がおこる場合が考えられる。ラジカル重合禁止剤を本発明のインクに使用することは、保存中に起きるラジカル重合を防ぐ効果がある反面、光カチオン重合の硬化は阻害しないことから、本発明のようなビニルエーテルを主とし硬化性に極めて優れたインクの光硬化を阻害せずに、インクの経時保存安定性だけを高めてくれる作用があることから非常に好ましい実施形態である。

#### 【0086】

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

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 7 】

ラジカル重合禁止剤としては、具体的には以下の化合物を挙げる事ができる。

## 【 0 0 8 8 】

フェノール性化合物としては、例えば、次の化合物である：フェノール、アルキルフェノール、例えば、o -、m - 又は p - クレゾール（メチルフェノール）、2 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、6 - t - ブチル - 2, 4 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - t - ブチルフェノール、4 - t - ブチルフェノール、2, 4 - ジ - t - ブチルフェノール、2 - メチル - 4 - t - ブチルフェノール、4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチルフェノール、又は 2, 2 - メチレン - ビス - ( 6 - t - ブチル - メチルフェノール)、4, 4 - オキシジフェニル、3, 4 - メチレンジオキシジフェノール（ゴマ油）、3, 4 - ジメチルフェノール、ベンズカテキン（1, 2 - ジヒドロキシベンゾール）、2 - ( 1 - メチルシクロヘキシ - 1 - イル ) - 4, 6 - ジメチルフェノール、2 - 又は 4 - ( 1 - フェニルエチ - 1 - イル ) フェノール、2 - t - ブチル - 6 - メチルフェノール、2, 4, 6 - トリス - t - ブチルフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール、ノニルフェノール [ C A S - N r . 1 1 0 6 6 - 4 9 - 2 ]、オクチルフェノール [ C A S - N r . 1 4 0 - 6 6 - 9 ]、2, 6 - ジメチルフェノール、ビスフェノール A、ビスフェノール B、ビスフェノール C、ビスフェノール F、ビスフェノール S、3, 3, 5, 5 - テトラプロモビスフェノール A、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、B A S F A k t i e n g e s e l l s c h a f t のコレシン（Koresin）、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、4 - t - ブチルベンズカテキン、2 - ヒドロキシベンジルアルコール、2 - メトキシ - 4 - メチルフェノール、2, 3, 6 - トリメチルフェノール、2, 4, 5 - トリメチルフェノール、2, 4, 6 - トリメチルフェノール、2 - イソプロピルフェノール、4 - イソプロピルフェノール、6 - イソプロピル - m - クレゾール、n - オクタデシル - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、1, 1, 3 - トリス - ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル ) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゾール、1, 3, 5 - トリス - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオンルオキシエチル - イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス - ( 2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - t - ブチルベンジル ) イソシアヌレート又はペンタエリスリット - テトラキス - [ ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - ジメチルアミノメチルフェノール、6 - s - ブチル - 2, 4 - ジニトロフェノール、Firma Ciba Spezialitaetenchemie のイルガノックス（Irganox）565、1010、1076、1141、1192、1222 及び 1425、3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸オクタデシルエステル。3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸ヘキサデシルエステル、3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸オクチルエステル、3 - チア - 1, 5 - ペンタンジオール - ビス - [ ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、4, 8 - ジオキサ - 1, 11 - ウンデカンジオール - ビス - [ ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、4, 8 - ジオキサ - 1, 11 - ウンデカンジオール - ビス - [ ( 3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) プロピオネート ]、1, 9 - ノナンジオール - ビス - [ ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート ]、1, 7 - ヘプタンジアミン - ビス [ 3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸アミド ]、1, 1 - メタンジアミン - ビス [ 3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸アミド ]、3 - ( 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸ヒドラジド、3 - ( 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸ヒ



ドラジド、ビス - ( 3 - t - ブチル - 5 - エチル - 2 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) メタン、ビス - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) メタン、ビス - [ 3 - ( 1 - メチルシクロヘキ - 1 - イル ) - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ] メタン、ビス - ( 3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニ - 1 - イル ) メタン、1 , 1 - ビス - ( 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ 2 - メチルフェニ - 1 - イル ) エタン、ビス - ( 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニ - 1 - イル ) スルフィド、ビス - ( 3 - t - ブチル - 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニ - 1 - イル ) スルフィド、1 , 1 - ビス - ( 3 , 4 - ジメチル - 2 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) - 2 - メチルプロパン、1 , 1 - ビス - ( 5 - t - ブチル - 3 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) ブタン、1 , 3 , 5 - トリス - [ 1 - ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニ - 1 - イル ) メチ - 1 - イル ] - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾール、1 , 1 , 4 - トリス - ( 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニ - 1 - イル ) ブタン及び t - ブチルカテコール、及びアミノフェノール、例えば、p - アミノフェノール、ニトロソフェノール、例えば、p - ニトロソフェノール、p - ニトロソ - o - クレゾール、アルコキシフェノール、例えば、2 - メトキシフェノール ( グアヤコール、ベンズカテキンモノメチルエーテル )、2 - エトキシフェノール、2 - イソプロポキシフェノール、4 - メトキシフェノール ( ヒドロキノンモノメチルエーテル )、モノ - 又はジ - t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンジルアルコール、2 , 5 - ジメトキシ - 4 - ヒドロキシベンジルアルコール ( シリングアルコール )、4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシベンズアルデヒド ( バニリン )、4 - ヒドロキシ - 3 - エトキシベンズアルデヒド ( エチルバニリン )、3 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンズアルデヒド ( イソバニリン )、1 - ( ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メトキシフェニル ) エタノン ( アセトバニリン ) )、オイゲノール、ジヒドロオイゲノール、イソオイゲノール、トコフェロール、例えば、 - 、 - 、 - 、 - 及び - トコフェロール、トコール、 - トコフェロールヒドロキノン、及び 2 , 3 - ジヒドロ - 2 , 2 - ジメチル - 7 - ヒドロキシベンゾフラン ( 2 , 2 - ジメチル - 7 - ヒドロキシクマラン )。

#### 【 0 0 8 9 】

また、キノン及びヒドロキノンとして、例えば、ヒドロキノン又はヒドロキノンモノメチルエーテル ( 4 - メトキシフェノール )、メチルヒドロキノン、2 , 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、2 - メチル - p - ヒドロキノン、2 , 3 - ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン 4 - メチルベンズカテキン、t - ブチルヒドロキノン、3 - メチルベンズカテキン、ベンゾキノン、2 - メチル - p - ヒドロキノン、2 , 3 - ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、t - ブチルヒドロキノン、4 - エトキシフェノール、4 - プトキシフェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、p - フェノキシフェノール、2 - メチルヒドロキノン、テトラメチル - p - ベンゾキノン、ジエチル - 1 , 4 - シクロヘキサジオン - 2 , 5 - ジカルボキシレート、フェニル - p - ベンゾキノン、2 , 5 - ジメチル - 3 - ベンジル - p - ベンゾキノン、2 - イソプロピル - 5 - メチル - p - ベンゾキノン ( チモキノン )、2 , 6 - ジイソプロピル - p - ベンゾキノン、2 , 5 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - p - ベンゾキノン、2 , 5 - ジヒドロキシ - p - ベンゾキノン、エンベリン、テトラヒドロキシ - p - ベンゾキノン、2 , 5 - ジメトキシ - 1 , 4 - ベンゾキノン、2 - アミノ - 5 - メチル - p - ベンゾキノン、2 , 5 - ビスフェニルアミノ - 1 , 4 - ベンゾキノン、5 , 8 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノン、2 - アニリノ - 1 , 4 - ナフトキノン、アントラキノン、N , N - ジメチルインドアニリン、N , N - ジフェニル - p - ベンゾキノンジイミン、1 , 4 - ベンゾキノンジオキシム、セルリゲノン、3 , 3 - ジ - t - ブチル - 5 , 5 - ジメチルジフェノキノン、p - ロゾール酸 ( オーリン )、2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - ベンジリデン - ベンゾキノン、2 , 5 - ジ - t - ブチル - アミルヒドロキノンが好適である。

#### 【 0 0 9 0 】

また、N - オキシル ( ニトロキシル - 又は N - オキシル - 基、少なくとも 1 個の > N -

O・ - 基を有する化合物)としては、例えば、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラ  
 メチル - ピペリジン - N - オキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペ  
 リジン - N - オキシル、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - N  
 - オキシル、4 - アセトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - N - オキシ  
 ル、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - N - オキシル、BASF Aktie  
 ngesellschaft のウビヌル (Uvinul) 4040P、4, 4, 4  
 - トリス - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ピペリジン - N - オキシル) ホスフィット  
 、3 - オキソ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチル - ピロリジン - N - オキシル、1 - オキシ  
 ル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - メトキシピペリジン、1 - オキシル - 2, 2,  
 6, 6 - テトラメチル - 4 - トリメチルシリルオキシピペリジン、1 - オキシル - 2, 2  
 , 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル - 2 - エチルヘキサノエート、1 - オキシ  
 ル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル - セバケート、1 - オキシル -  
 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル - ステアレート、1 - オキシル - 2  
 , 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル - ベンゾエート、1 - オキシル - 2,  
 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル - (4 - t - ブチル) ベンゾエート、ピ  
 ス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) スクシネー  
 ト、ピス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アジ  
 ペート、1, 10 - デカンジ酸 - ピス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル  
 ピペリジン - 4 - イル) エステル、ピス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチ  
 ルピペリジン - 4 - イル) n - ブチルマロネート、ピス - (1 - オキシル - 2, 2, 6,  
 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) フタレート、ピス - (1 - オキシル - 2, 2,  
 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) イソフタレート、ピス - (1 - オキシル -  
 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) テレフタレート、ピス - (1 - オ  
 キシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) ヘキサヒドロテレフタレ  
 ート、N, N - ピス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4  
 - イル) アジピンアミド、N - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジ  
 ン - 4 - イル) カプロラクタム、N - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピ  
 ペリジン - 4 - イル) ドデシルスクシンイミド、2, 4, 6 - トリス - [N - ブチル - N  
 - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル)] トリアジン  
 、N, N - ピス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イ  
 ル) - N, N - ピス - ホルミル - 1, 6 - ジアミノヘキサノール、4, 4 - エチレン - ピ  
 ス - (1 - オキシル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペラジン - 3 - オン) が好適であ  
 る。

10

20

30

#### 【0091】

芳香族アミン又はフェニレンジアミンとして、例えば、N, N - ジフェニルアミン、N  
 - ニトロソ - ジフェニルアミン、ニトロソジエチルアニリン、p - フェニレンジアミン、  
 N, N - ジアルキル - p - フェニレンジアミン (この際、アルキル基は同じ又は異なっ  
 ていてよく、各々相互に無関係で、1 ~ 4 個の炭素原子を含み、直鎖又は分子鎖であって  
 よい)、例えば、N, N - ジ - イソ - ブチル - p - フェニレンジアミン、N, N - ジ  
 - イソ - プロピル - p - フェニレンジアミン、Firma Ciba Speciali  
 taetenchemie のイルガノックス5057、N - フェニル - p - フェニレン  
 ジアミン、N, N - ジフェニル - p - フェニレンジアミン、N - イソプロピル - N - フェ  
 ニル - p - フェニレンジアミン、N, N - ジ - s - ブチル - p - フェニレンジアミン  
 (BASF Aktiengesellschaft のケロビット (Kerobit)  
 BPD)、N - フェニル - N - イソプロピル - p - フェニレンジアミン (Bayer  
 AGのブルカノックス (Vulkanox) 4010)、N - (1, 3 - ジメチルブチル)  
 - N - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - フェニル - 2 - ナフチルアミン、イ  
 ミノジベンジル、N, N - ジフェニルベンジジン、N - フェニルテトラアニリン、アク  
 リドン、3 - ヒドロキシジフェニルアミン、4 - ヒドロキシジフェニルアミンが好適であ  
 る。

40

50

## 【0092】

イミンとしては、例えば、メチルエチルイミン、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾキノイミン、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノンイミン、N,N-ジメチルインドアニリン、チオニン(7-アミノ-3-イミノ-3H-フェノチアジン)、メチレンバイオレット(7-ジメチルアミノ-3-フェニチアジノン)である。

## 【0093】

ラジカル重合禁止剤として有効なスルホンアミドは、例えば、N-メチル-4-トルオールスルホンアミド、N-t-ブチル-4-トルオールスルホンアミド、N-t-ブチル-N-オキシル-4-トルオールスルホンアミド、N,N-ビス(4-スルファニルアミド)ピペリジン、3-{[5-(4-アミノベンゾイル)-2,4-ジメチルベンゾールスルホニル]エチルアミノ}-4-メチルベンゾールスルホン酸である。

10

## 【0094】

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

20

## 【0095】

ヒドロキシルアミンは、例えば、N,N-ジエチルヒドロキシルアミン及びPCT/EP/03/03139の国際特許出願に記載されている化合物を挙げることができる。

## 【0096】

尿素誘導体として、例えば、尿素又はチオ尿素が好適である。

## 【0097】

燐含有化合物は、例えば、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィット、次亜燐酸、トリノニルホスフィット、トリエチルホスフィット又はジフェニルイソプロピルホスフィンである。

30

## 【0098】

硫黄含有化合物として、例えば、ジフェニルスルフィド、フェノチアジン及び硫黄含有天然物質、例えば、システインが好適である。

## 【0099】

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

40

## 【0100】

その他にも、炭酸、塩化、ジチオカルバミン酸、硫酸、サリチル酸、酢酸、ステアリン酸、エチルヘキサ酸等の各金属塩(銅、マンガン、セリウム、ニッケル、クロム等)を挙げることができる。

## 【0101】

また、Macromol. Rapid Commun., 28, 1929(2007)に記載のビニルエーテル官能基を有するN-オキシルフリーラジカル化合物は、カチオン重合性機能とラジカル捕捉機能を同一分子内に併せ持つ構造であり、硬化性とインク保存性の観点から、本発明のインクに添加するのは好ましい。又、このビニルエーテル官能基を有するN-オキシルフリーラジカル化合物をカチオン重合して得られたポリマーは

50

、側鎖にフリーラジカルを有する構造を持つ高分子であり、耐溶剤性、擦過性、耐候性といった硬化膜物性や、インク保存性の観点から、本発明のインクに添加することが好ましい。

#### 【0102】

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

10

#### 【0103】

##### 《カチオン重合禁止剤》

本発明のインクにおいては、カチオン重合禁止剤を添加することもできる。カチオン重合禁止剤としては、アルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物もしくは、アミン類を挙げることができる。

#### 【0104】

アミンとして好ましくは、アルカノールアミン類、N,N-ジメチルアルキルアミン類、N,N-ジメチルアケニルアミン類、N,N-ジメチルアルキニルアミン類などであり、具体的には、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、トリブタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール、3-メチルアミノ-1-プロパノール、3-メチルアミノ-1,2-プロパンジオール、2-エチルアミノエタノール、4-エチルアミノ-1-ブタノール、4-(n-ブチルアミノ)-1-ブタノール、2-(t-ブチルアミノ)エタノール、N,N-ジメチルウンデカノール、N,N-ジメチルドデカノールアミン、N,N-ジメチルトリデカノールアミン、N,N-ジメチルテトラデカノールアミン、N,N-ジメチルペンタデカノールアミン、N,N-ジメチルノナデシルアミン、N,N-ジメチルイコシルアミン、N,N-ジメチルエイコシルアミン、N,N-ジメチルヘンイコシルアミン、N,N-ジメチルドコシルアミン、N,N-ジメチルトリコシルアミン、N,N-ジメチルテトラコシルアミン、N,N-ジメチルペンタコシルアミン、N,N-ジメチルペンタノールアミン、N,N-ジメチルヘキサノールアミン、N,N-ジメチルヘプタノールアミン、N,N-ジメチルオクタノールアミン、N,N-ジメチルノナノールアミン、N,N-ジメチルデカノールアミン、N,N-ジメチルノニルアミン、N,N-ジメチルデシルアミン、N,N-ジメチルウンデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルトリデシルアミン、N,N-ジメチルテトラデシルアミン、N,N-ジメチルペンタデシルアミン、N,N-ジメチルヘキサデシルアミン、N,N-ジメチルヘプタデシルアミン、N,N-ジメチルオクタデシルアミンが挙げられる。これらの他にも、4級アンモニウム塩なども使用することができる。

20

30

#### 【0105】

カチオン重合禁止剤の添加量は、 $50 \sim 5000 \mu\text{g}/\text{g}$  インクであることが好ましい。 $50 \mu\text{g}/\text{g}$  インク以上であれば、所望の保存安定性が得られ、インクの増粘やインクジェットノズルに対する撥液性を得ることができ、吐出安定性の観点で好ましい。また、 $5000 \mu\text{g}/\text{g}$  インク以下であれば、重合開始剤の酸発生効率を損なうことがなく、高い硬化感度を維持することができる。

40

#### 【0106】

##### 《光カチオン重合開始剤》

本発明のインクで用いることのできる光カチオン重合開始剤としては、公知の光酸発生剤を用いることができる。

#### 【0107】

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用され

50

る化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

## 【0108】

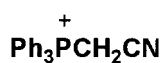
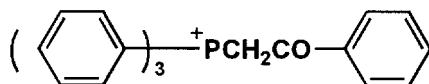
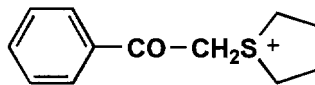
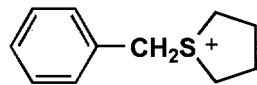
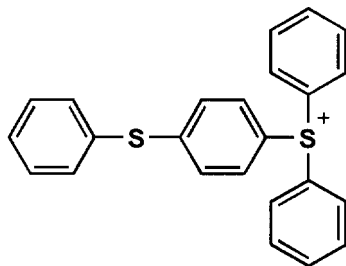
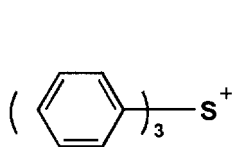
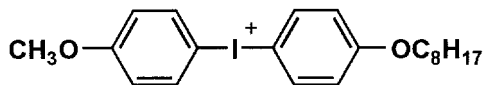
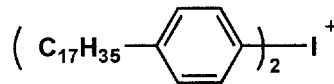
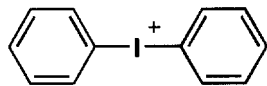
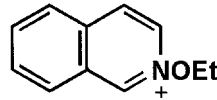
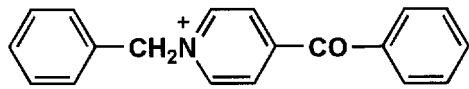
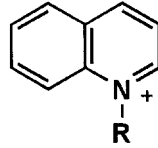
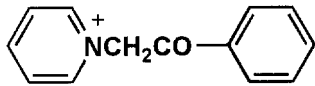
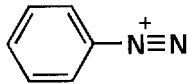
第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)^{4-}$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げるができる。

## 【0109】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

## 【0110】

## 【化1】



## 【0111】

10

20

30

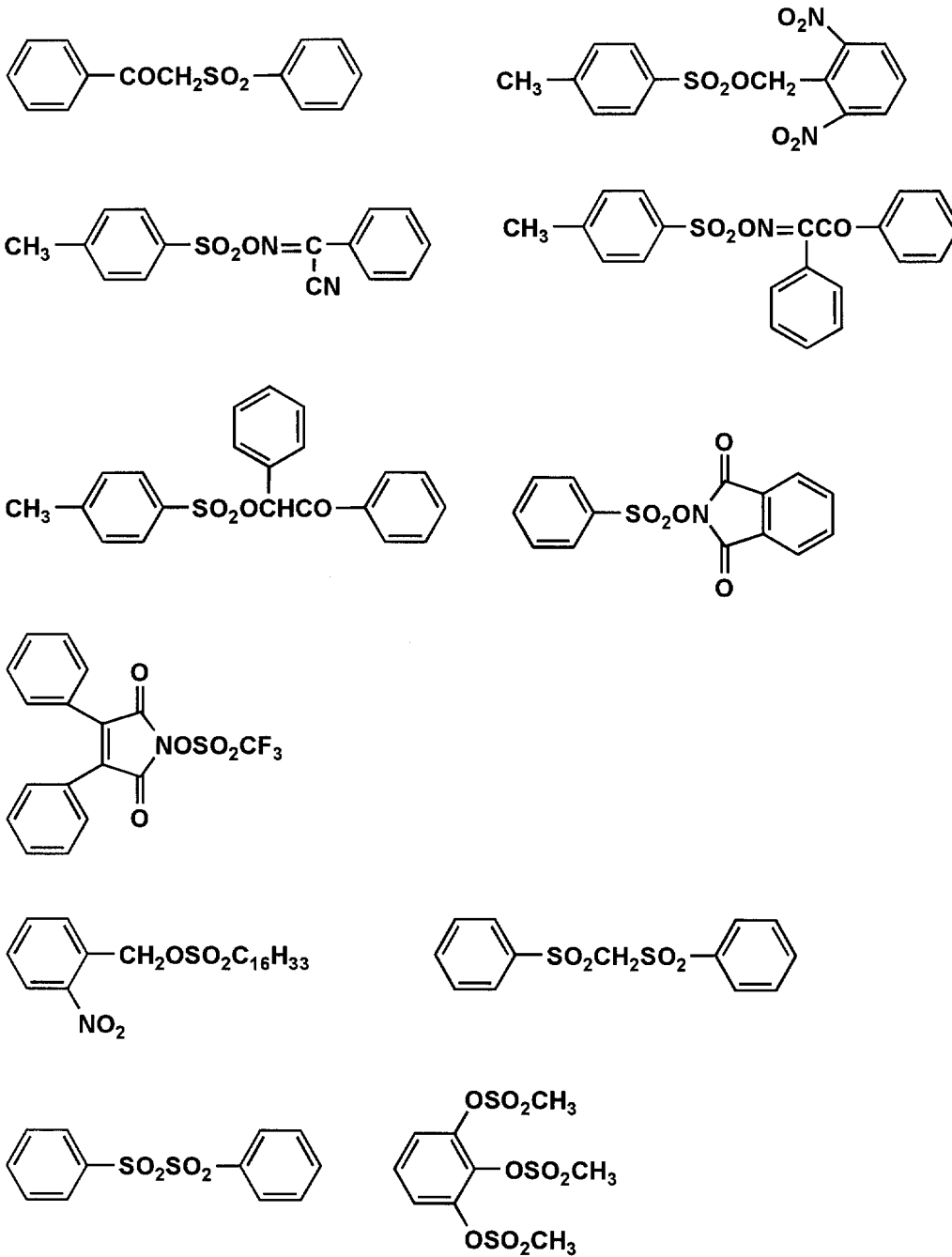
40

50

第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を、以下に例示する。

【0112】

【化2】



10

20

30

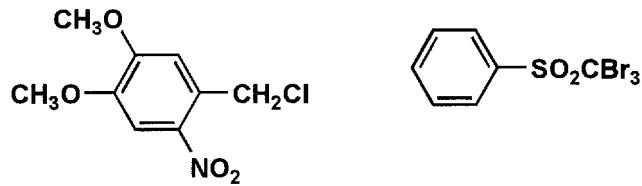
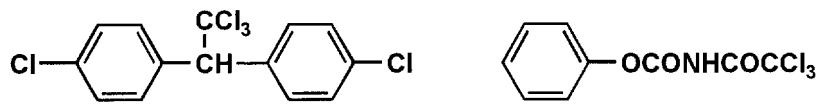
40

【0113】

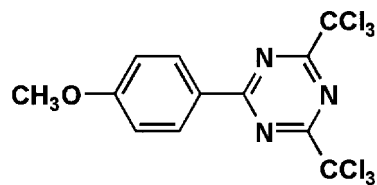
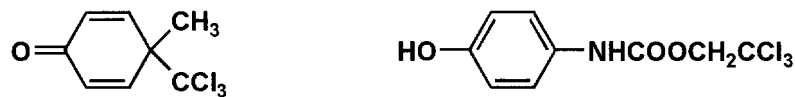
第3に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

【0114】

【化3】



10



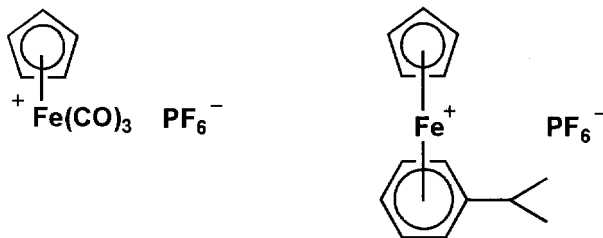
20

【0115】

第4に、鉄アレン錯体を挙げることができる。

【0116】

【化4】



30

【0117】

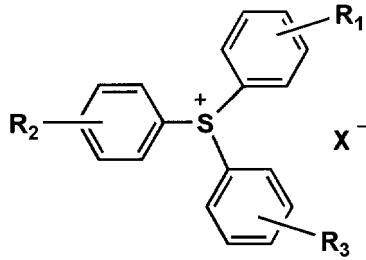
更に、本発明のインクにおいては、活性エネルギー線照射によりベンゼンを発生しない下記一般式〔1〕～〔4〕で表されるスルホニウム塩化合物が好ましく、 $S^+$ と結合するベンゼン環に置換基をもつものであれば、上記条件を満たす。

40

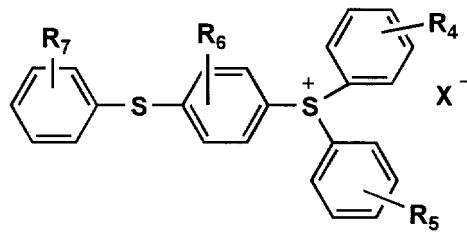
【0118】

## 【化5】

一般式〔1〕

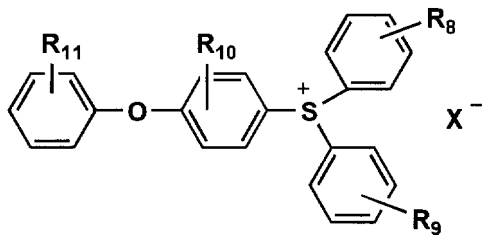


一般式〔2〕



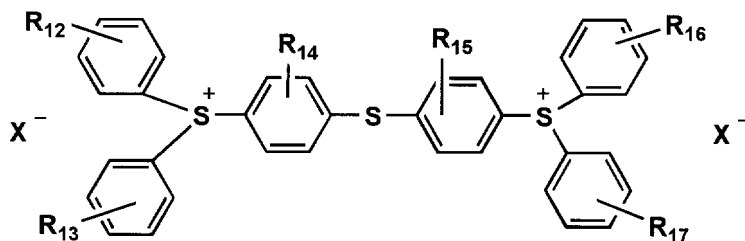
10

一般式〔3〕



20

一般式〔4〕



30

## 【0119】

上記一般式〔1〕～〔4〕において、 $R_1 \sim R_{17}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_1 \sim R_3$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_4 \sim R_7$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_8 \sim R_{11}$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_{12} \sim R_{17}$ が同時に水素原子を表すことはない。

## 【0120】

$R_1 \sim R_{17}$ で表される置換基としては、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、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。

40

## 【0121】

Xは、非求核性のアニオン残基を表し、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、 $B(C_6F_5)_4$ 、 $R_{18}COO$ 、 $R_{19}SO_3$ 、 $SbF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $PF_6$ 、 $BF_4$ 等を挙げることができる。ただし、 $R_{18}$ および $R_{19}$ は、それぞれメチル基、エチル

50



基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を表す。この中でも、安全性の観点から、 $B(C_6F_5)_4$ 、 $PF_6$  が好ましい。

【0122】

上記化合物は、THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Vol. 71 No. 11, 1998年、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、に記載の光酸発生剤と同様、公知の方法にて容易に合成することができる。

【0123】

その他、WO2005/116038号記載のフッ素化アルキルフルオロリン酸オニウム塩、特開2008-273878号、特開2008-273879号記載のジチエニルベンゼンスルフォニウム塩、特開2008-239519号記載のピチオフェンジスルフォニウム塩が挙げられる。特表2005-501040号記載のスルホニウム塩は臭気が低く好ましい。

【0124】

また、これらの光カチオン重合開始剤、又は、それと同等の作用を有する基若しくは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、例えば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。更に、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0125】

具体的にはアリアルスルホニウム塩誘導体(ユニオンカーバイド社製のサイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-6974;旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172、サン・アプロ社製のCPI-100P、CPI-110P、CPI-110A、三和ケミカル社製のTS-91、Lamberti社製のEsacure 1187、Esacure 1188等)、アリルヨードニウム塩誘導体(ローディア社製のRP-2074、チバガイギー社製のイルガキュア250等)、アレン-イオン錯体誘導体(チバガイギー社製のイルガキュア250等)、ジアゾニウム塩誘導体、トリアジン系開始剤及びその他のハロゲン化物等の酸発生剤が挙げられる。

【0126】

光カチオン重合開始剤は、カチオン重合性化合物100質量部に対して0.2~10質量部の比率、更に0.5~5質量部で含有させるのが好ましい。光重合開始剤の含有量が0.2質量部未満では硬化物を得ることが困難であり、10質量部を超えて含有させても開始剤自体が紫外線吸収剤となってインク中の遮蔽効果をもたらすため、更なる硬化性向上効果はないばかりか、低温および高温におけるインクの保存安定性を劣化させてしまう。これら光カチオン重合開始剤は、1種又は2種以上を選択して使用することができる。

【0127】

《光酸発生剤の熱安定性》

光酸発生剤は、その主成分及び不純物と推定される成分が、長期間にわたるインクの保存過程により、極僅かに分解が起こる場合がある。この際に、ラジカル及び、プロトン酸が発生し、インク中のビニルエーテル基を有する重合性化合物が、不正の重合を引き起こす場合がある。

【0128】

そこで、本発明に適用する光酸発生剤としては、インクの経時保存安定性の観点から、その熱酸発生量が、 $1 \times 10^{-4}$  (mol/L)以下であることが好ましい。本発明でいう熱酸発生量とは、光酸発生剤の0.02 mol/Lジオキサン溶液を20時間還流処理

10

20

30

40

50

したとき、還流処理前後の溶液中の水素イオン濃度 (mol/L) の差をいう。

【0129】

上記の特性を備えた光酸発生剤を適用することにより、長期間にわたるインクの保存過程での分解によるラジカルとプロトン酸の両方の生成が抑制され、インクの保存安定性に対して好ましい。特に、ビニルエーテル基を有する重合性化合物を用いたインクの場合、インク保存中に発生するラジカルの影響を受けやすいことから、本発明のインクについては、光酸発生剤の熱酸発生量を低減することは、ラジカル発生量を低減するという意味においても非常に好ましい。

【0130】

光酸発生剤の熱酸発生量は、具体的には下記に示す方法に従って測定することができる。

【0131】

(1) 光酸発生剤の 0.02 mol/L ジオキサン溶液を 20 時間還流処理する。

【0132】

(2) 還流処理前と還流処理後の溶液について、各々、溶液 1 g と純水 4 g を混合して上澄みである水層の pH を測定する。

【0133】

(3) pH の測定結果より、還流処理前後の  $[H^+]$  濃度を計算で求め、還流処理前の  $[H^+]$  濃度 - 還流処理後の  $[H^+]$  濃度を、熱酸発生量とする。

【0134】

このような熱酸発生量を得るためには、光酸発生剤の化合物としては、アリールスルホニウム塩誘導体が好ましい。又、純度も高いほうが好ましく、純度 80% 以上、より好ましくは 90% 以上が好ましい。

【0135】

光酸発生剤そのものではなく、合成時に混入する不純物によって、熱酸発生量が大きくなる場合がある。不純物を減少させる方法としては、活性炭、塩基性吸着剤等への吸着による方法、カラムクロマトグラフィー、晶析、再結晶等の分離する方法などが知られている。これらの工程によって不純物を下げても、熱安定性が不十分な場合は、光酸発生剤と構造が類似しており、熱安定性が低い不純物の残存が考えられる。例えば、光酸発生剤がトリアリールスルホニウム塩誘導体の場合には、ジアリールスルホニウム塩やビス(トリアリールスルホニウム塩)、などの混入が考えられるが、これらは熱に対する安定性が主成分のトリアリールスルホニウム塩よりも低い。このような場合には、以下に示すような精製工程をもうけて、不純物を除去しても良い。

【0136】

(精製工程)

精製工程は、光酸発生剤を加熱処理し、不純物を熱分解させてプロトン酸を発生させる工程及び該加熱工程の後に行われるプロトン除去工程からなる。アリールスルホニウム塩の場合、60 以上、アリールスルホニウム塩の分解温度 ( ) 未満の温度範囲で、加熱処理する加熱工程および該加熱工程の後に行われるプロトン除去工程を有し、該加熱処理工程の加熱温度を  $t$  ( ) とし、加熱時間を  $h$  (hr) としたとき、 $K - 59h - 82$  である工程が好ましい。

【0137】

但し、 $K$  は、加熱時間  $h$  を  $x$  軸とし、加熱温度  $t$  を  $y$  軸として加熱時間 - 加熱温度曲線を求め  $x = 0$  から  $x = h$  まで積分した値である。

【0138】

加熱処理の具体的方法としては、アリールスルホニウム塩を溶解した溶媒を加熱する方法、アリールスルホニウム塩の固体粒子を加熱する方法が挙げられるが、アリールスルホニウム塩を溶解した溶媒を加熱する方法が好ましい。

【0139】

溶媒としては、トリアリールスルホニウム塩の構造にもよるが、プロトン性、非プロト

10

20

30

40

50

ン性の極性有機溶媒が好適に用いられる。

【0140】

例えば、エタノール、プロパノール等のアルコール類、アニソール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、等のエーテル、アセタール類、アセトン、イソホロン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、炭酸プロピレン、エチレングリコールジアセタート、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールとその誘導体、酢酸、プロピオン酸、無水酢酸等の有機酸及びその無水物、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアミド等の含窒素化合物、ジフェニルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物などが挙げられるが、ジオキサン、炭酸プロピレンが好ましく用いられる。

10

【0141】

加熱処理工程の加熱温度  $t$  ( ) は、アリアルスルホニウム塩を溶解した溶媒を加熱する方法の場合には溶媒の温度を、固体粒子を加熱する方法の場合には、加熱する雰囲気温度である。

【0142】

加熱温度が 60 未満であると、インクジェットインクを長期間保存した場合、出射不良などを生ずる。

【0143】

上記関係式 (  $K - 59h - 82$  ) において、 $K - 59h$  が 82 未満の場合には、長期間保存した場合、出射不良などを生ずる。

20

【0144】

加熱処理においては、加熱温度を上記範囲内であれば変化させてもよい。

【0145】

加熱温度  $h$  は、60 ~ アリアルスルホニウム塩の分解温度未満であるが、60 ~ ( アリアルスルホニウム塩の分解温度 ( ) - 10 ( ) ) であることがアリアルスルホニウム塩を分解させることなく処理できるため好ましい。

【0146】

プロトン除去工程は、下記に挙げる処理などにより、加熱により発生すると思われるプロトン除去する工程であり、アルカリ剤と接触させるアルカリ処理、各種クロマトグラフによるクロマト分離処理、水と接触させる水処理などが挙げられる。

30

【0147】

アルカリ処理は、アリアルスルホニウム塩をアルカリ剤と接触させる処理である。アルカリ処理は、アリアルスルホニウム塩を溶解した溶媒中でアルカリ剤と接触させる方法により行われる。アルカリ処理においてアリアルスルホニウム塩を溶解する溶媒は、前述の加熱処理で用いられる溶媒を用いる。アルカリ剤としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の水溶液が挙げられる。接触させる方法としては、アリアルスルホニウム塩の溶液とアルカリ剤の混合物を攪拌する方法が挙げられる。アルカリ処理の温度としては、10 ~ アリアルスルホニウム塩の分解温度 ( ) - 10 ( ) が好ましく、特に加熱や冷却の装置が不要であることから 10 ~ 40 が好ましい。アルカリ処理工程の後には、硫酸マグネシウム等を用いて脱水処理を行い水を除去する工程を有することが好ましい。

40

【0148】

クロマト分離処理としては、例えば、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに前記アルカリ剤水溶液を通過させた後に、前記加熱処理を行ったアリアルスルホニウム塩溶液を通過させる方法が挙げられる。

【0149】

水処理は、アリアルスルホニウム塩を溶解した溶媒と水の混合物を攪拌することにより行うことができる。

【0150】

《増感剤》

50

本発明のインクにおいては、重合開始剤（光酸発生剤）の増感剤を用いることができる。増感剤としては、スルホニウム塩を光開始剤とした場合には、アントラセン、アントラセン誘導体（旭電化工業社製のアデカオプトマーSP-100、ジエトキシアントラセン、ジプロキシアントラセン等）が挙げられる。ヨードニウム塩光開始剤とした場合には、チオキサントン類などが使用できる。これらの増感剤は1種又は複数を組み合わせて使用することができる。その添加量はカチオン重合性化合物100質量部に対して0.2～5質量部の比率、更に好ましくは0.5～4質量部で含有させるのが好ましい。0.2質量部未満では増感効果が乏しく、5質量部を超えると、増感剤自体の着色や増感剤分解物による着色が問題となる。

#### 【0151】

増感剤としても用いることができる、置換基として水酸基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基またはアルコキシ基を少なくとも1つ有する多環芳香族化合物、カルバゾール誘導体およびチオキサントン誘導体等の具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

#### 【0152】

多環芳香族化合物としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体、フェナントレン誘導体が好ましい。置換基であるアルコキシ基としては、炭素数1～18のものが好ましく、特に炭素数1～8のものが好ましい。アラルキルオキシ基としては、炭素数7～10のものが好ましく、特に炭素数7～8のベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基が好ましい。

#### 【0153】

これらの増感剤としては、例えば、1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシナフタレン、1-ステアリルオキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、2-ドデシルオキシナフタレン、4-メトキシ-1-ナフトール、グリシジル-1-ナフチルエーテル、2-(2-ナフトキシ)エチルビニルエーテル、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジメトキシナフタレン、1,1'-チオビス(2-ナフトール)、1,1'-ビ-2-ナフトール、1,5-ナフチルジグリシジルエーテル、2,7-ジ(2-ビニルオキシエチル)ナフチルエーテル、4-メトキシ-1-ナフトール、ESN-175（新日鉄化学社製のエポキシ樹脂）またはそのシリーズ、ナフトール誘導体とホルマリンとの縮合体等のナフタレン誘導体、9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9-メトキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジエトキシアントラセン、9-エトキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジプロポキシアントラセン、9-イソプロポキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、9-ベンジルオキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジ-*o*-メチルベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジ-*o*-メチルベンジルオキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジ-*o*-メチルベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジ-*o*-メチルベンジルオキシアントラセン、9-(*o*-メチルベンジルオキシ)-10-メチルアントラセン、9,10-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-カルボキシエトキシ)アントラセン等のアントラセン誘導体、1,4-ジメトキシクリセン、1,4-ジエトキシクリセン、1,4-ジプロポキシクリセン、1,4-ジベンジルオキシクリセン、1,4-ジ-*o*-メチルベンジルオキシクリセン等のクリセン誘導体、9-

10

20

30

40

50

ヒドロキシフェナントレン、9,10-ジメトキシフェナントレン、9,10-ジエトキシフェナントレン等のフェナントレン誘導体などを挙げることができる。これら誘導体の中でも、特に、炭素数1~4のアルキル基を置換基として有していても良い9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0154】

カルバゾール誘導体としては、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-ビニルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール等が挙げられる。

【0155】

また、チオキサントン誘導体としては、例えば、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、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2-クロロチオキサントン等を挙げることができる。

10

【0156】

《その他の添加剤》

本発明のインクジェットインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインク包装容器適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、界面活性剤、滑剤、充填剤、消泡剤、ゲル化剤、増粘剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができる。

【0157】

更に、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。

20

【0158】

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

30

【0159】

別の具体例としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等が挙げられる。

40

【0160】

《インク物性》

本発明のインクの物性は、通常の硬化型インクジェットインクと同様の物性値を有することが好ましい。即ち、粘度は25 において2~50 mPa·sで、シアレート依存

50

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、顔料粒子以外には平均粒径が1.0 μmを超えるようなゲル状物質が無いこと、電導度は10 μS/cm以下の電導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインクとすることが好ましい。コンティニューアスタ입において、電解質による電導度の調整が必要であり、この場合には0.5 mS/cm以上の電導度に調整する必要がある。

#### 【0161】

加えて本発明のインクの物性として、更に好ましい形態は、毎分5 の降下速度で25 から-25 の範囲でインクのDSC測定を行ったとき、単位質量あたりの発熱量が10 mJ/mg以上の発熱ピークを示さないことである。本発明の構成に従って素材の選定を行うことにより、DSC測定において一定量以上の発熱を抑えることができる。このような構成とすることにより、インクを低温で保存した場合においてもゲルの発生や、析出物の発生を抑えることができる。

10

#### 【0162】

##### 《インクの調製方法》

本発明のインクジェットインクは、活性エネルギー線硬化性化合物であるビニルエーテル化合物、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を調製しておき、活性エネルギー線硬化性化合物で希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーが掛からず、多大な分散時間を必要としないので、インク成分の分散時の変質を招き難く、安定性に優れたインクが調製できる。調製されたインクは、孔径3 μm以下、更には1 μm以下のフィルターで濾過することが好ましい。

20

#### 【0163】

##### 《記録媒体》

本発明のインクジェット記録方法に用いる記録媒体としては、従来、各種の用途で使用されている広汎な合成樹脂が全て対象となり、具体的には、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等が挙げられ、これらの合成樹脂基材の厚みや形状は何ら限定されない。この他にも金属類、ガラス、印刷用紙なども使用できる。

30

#### 【0164】

本発明のインクジェット記録方法で用いる記録媒体の一つであるポリ塩化ビニルの具体例としては、SOL-371G、SOL-373M、SOL-4701（以上、ビッグテクノス株式会社製）、光沢塩ビ（株式会社システムグラフィ社製）、KSM-VS、KSM-VST、KSM-VT（以上、株式会社きもと製）、J-CAL-HGX、J-CAL-YHG、J-CAL-WWWG（以上、株式会社共ショウ大阪製）、BUS MARK V400 F vinyl、LITEcal V-600F vinyl（以上、Flexcon社製）、FR2（Hanwha社製）LLBAU13713、LLSP20133（以上、桜井株式会社製）、P-370B、P-400M（以上、カンボウプラス株式会社製）、S02P、S12P、S13P、S14P、S22P、S24P、S34P、S27P（以上、Grafityp社製）、P-223RW、P-224RW、P-249ZW、P-284ZC（以上、リンテック株式会社製）、LKG-19、LPA-70、LPE-248、LPM-45、LTG-11、LTG-21（以上、株式会社新星社製）、MPI3023（株式会社トーヨーコーポレーション社製）、ナポレオングロス 光沢塩ビ（株式会社二樹エレクトロニクス社製）、JV-610、Y-114（以上、アイケーシー株式会社製）、NIJ-CAPVC、NIJ-SPVCGT（以上、ニチ工株式会社製）、3101/H12/P4、3104/H12/P4、3104/H12/P4S、9800/H12/P4、3100/H12/R2、3101/H12/R2、3104/H12/R2、1445/H14/P3、1438/One Way Vi

40

50

sion (以上、Inetrcoat社製)、JT5129PM、JT5728P、JT5822P、JT5829P、JT5829R、JT5829PM、JT5829RM、JT5929PM (以上、Mactac社製)、MPI1005、MPI1900、MPI2000、MPI2001、MPI2002、MPI3000、MPI3021、MPI3500、MPI3501 (以上、Avery社製)、AM-101G、AM-501G (以上、銀一株式会社製)、FR2 (ハンファ・ジャパン株式会社製)、AY-15P、AY-60P、AY-80P、DBSP137GGH、DBSP137GGL (以上、株式会社インサイト社製)、SJT-V200F、SJT-V400F-1 (以上、平岡織染株式会社製)、SPS-98、SPSM-98、SPSH-98、SVGL-137、SVGS-137、MD3-200、MD3-301M、MD5-100、MD5-101M、MD5-105 (以上、Metamark社製)、640M、641G、641M、3105M、3105SG、3162G、3164G、3164M、3164XG、3164XM、3165G、3165SG、3165M、3169M、3451SG、3551G、3551M、3631、3641M、3651G、3651M、3651SG、3951G、3641M (以上、Orafol社製)、SVTL-HQ130 (株式会社ラミーコーポレーション製)、SP300 GWF、SPCLEARAD vinyl (以上、Catalina社製)、RM-SJR (菱洋商事株式会社製)、Hi Lucky、New Lucky PVC (以上、LG社製)、SIY-110、SIY-310、SIY-320 (以上、積水化学工業株式会社製)、PRINT MI Frontlit、PRINT XL Light weight banner (以上、Endutex社製)、RIJET 100、RIJET 145、RIJET165 (以上、Ritrama社製)、NM-SG、NM-SM (日栄化工株式会社製)、LTO3GS (株式会社ルキオ社製)、イーjeeプリント80、パフォーマンスプリント80 (以上、ジェットグラフ株式会社製)、DSE 550、DSB 550、DSE 800G、DSE 802/137、V250WG、V300WG、V350WG (以上、Hexis社製)、Digital White 6005PE、6010PE (以上、Multifix社製)等が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0165】

また、可塑剤を含有しない樹脂基材又は非吸収性の無機基材を構成要素とする記録媒体としては、下記の各種基材を構成要素として、1種類の基材単独で、又は複数の種類の基材を組み合わせ、使用をすることができる。本発明に用いられる可塑剤を含有しない樹脂基材としては、例えば、ABS樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリアセタール(POM)樹脂、ポリアミド(PA)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリイミド(PI)樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン(PE)樹脂、ポリプロピレン(PP)樹脂、可塑剤を含有しない硬質ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂等が挙げられる。

#### 【0166】

これらの樹脂は可塑剤を含有していないことが特徴であるが、その他の厚み、形状、色、軟化温度、硬さ等の諸特性について特に制限はない。

#### 【0167】

本発明に用いられる記録媒体として好ましくは、ABS樹脂、PET樹脂、PC樹脂、POM樹脂、PA樹脂、PI樹脂、可塑剤を含有しない硬質PVC樹脂、アクリル樹脂、PE樹脂、PP樹脂である。さらに好ましくはABS樹脂、PET樹脂、PC樹脂、PA樹脂、可塑剤を含有しない硬質PVC樹脂、アクリル樹脂である。

#### 【0168】

また、本発明に用いられる非吸収性の無機基材としては、例えば、ガラス板、鉄やアルミニウムなどの金属板、セラミック板等が挙げられる。これらの無機基材は表面にインク吸収性の層を有していないことが特徴である。これらの非吸収性の無機基材はその他の厚み、形状、色、軟化温度、硬さ等の諸特性について特に制限はない。

#### 【0169】

《インクジェット記録方法》

本発明のインクジェットインクを吐出して画像形成を行う際に使用するインクジェットヘッドは、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。又吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）等など何れの吐出方式を用いても構わない。

【0170】

本発明のインクジェット記録方法は、上記本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクをインクジェットノズルより記録媒体上に吐出して、次いで紫外線などの活性エネルギー線を照射してインクを硬化させる記録方法である。

10

【0171】

（インク着弾後の活性エネルギー線照射条件）

本発明のインクジェット記録方法においては、活性エネルギー線の照射条件として、インク着弾後0.001秒～1.0秒の間に活性エネルギー線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～0.5秒である。

【0172】

高精細な画像を形成するためには、照射タイミングができるだけ早いこと好ましい。

【0173】

活性エネルギー線の照射方法は、特に限定されず、例えば、下記の方法で行うことができる。

20

【0174】

特開昭60-132767号に記載のヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査し、照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われ、さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化が完了する方法、あるいは米国特許第6,145,979号に記載の光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へ紫外線を照射する方法を挙げることができる。

【0175】

本発明のインクジェット記録方法においては、これらの何れの照射方法も用いることができる。

【0176】

また、活性エネルギー線の照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001～2.0秒の間に前述の方法で活性エネルギー線を照射し、かつ、全印字終了後、さらに活性エネルギー線を照射する方法も好ましい態様の1つである。

30

【0177】

活性エネルギー線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

【0178】

（インク着弾後の総インク膜厚）

本発明のインクジェット記録方法では、記録媒体上にインクが着弾し、活性エネルギー線を照射して硬化した後の総インク膜厚が2～20 $\mu$ mであることが、記録媒体のカール、皺、記録媒体の質感変化、などの面から好ましい。

40

【0179】

尚、ここでいう「総インク膜厚」とは、記録媒体に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね（2次色）、3色重ね、4色重ね（白インクベース）のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

【0180】

（インクの加熱および吐出条件）

本発明のインクジェット記録方法においては、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを加熱した状態で、活性エネルギー線を照射することが、吐出安定性の面から、好

50



ましい。

【0181】

加熱する温度としては、35～100 が好ましく、35～80 に保った状態で、活性エネルギー線を照射すること、吐出安定性の点でさらに好ましい。

【0182】

インクジェットインクを所定の温度に加熱、保温する方法として特に制限はないが、例えば、ヘッドキャリッジを構成するインクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク等のインク供給系や、フィルター付き配管、ピエゾヘッド等を断熱して、パネルヒーター、リボンヒーター、保温水等により所定の温度に加熱する方法がある。

【0183】

インク温度の制御幅としては、設定温度±5 が好ましく、さらに設定温度±2 が好ましく、特に設定温度±1 が、吐出安定性の面から好ましい。

【0184】

各ノズルより吐出する液滴量としては、記録速度、画質の面から2～20 p l であることが好ましい。

【0185】

次いで、本発明のインクジェット記録方法に用いることができるインクジェット記録装置（以下、単に記録装置という）について説明する。

【0186】

以下、記録装置について、図面を適宜参照しながら説明する。

【0187】

図1は記録装置の要部の構成を示す正面図である。

【0188】

記録装置1は、ヘッドキャリッジ2、記録ヘッド3、照射手段4、プラテン部5等を備えて構成される。

【0189】

この記録装置1は、記録媒体Pの下にプラテン部5が設置されている。

【0190】

プラテン部5は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録媒体Pを通過してきた余分な紫外線を吸収する。

【0191】

その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

【0192】

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

【0193】

ヘッドキャリッジ2は記録媒体Pの上側に設置され、記録媒体P上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド3を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。

【0194】

ヘッドキャリッジ2は、図1におけるY方向に往復自在な形態で記録装置1本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に往復移動する。

【0195】

尚、図1ではヘッドキャリッジ2がホワイト（W）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）、ライトイエロー（Ly）、ライトマゼンタ（Lm）、ライトシアン（Lc）、ライトブラック（Lk）、ホワイト（W）の記録ヘッド3を収納するものとして描図を行っているが、実施の際にはヘッドキャリッジ2に収納される記録ヘッド3の色数は適宜決められるものである。

【0196】

10

20

30

40

50

記録ヘッド3は、インク供給手段（図示せず）により供給された活性エネルギー線硬化型インクジェットインク（例えばUV硬化インク）を、内部に複数個備えられた吐出手段（図示せず）の作動により、吐出口から記録媒体Pに向けて吐出する。

【0197】

記録ヘッド3は記録媒体Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に記録媒体Pの他端まで移動するという走査の間に、記録媒体Pにおける一定の領域（着弾可能領域）に対してUVインクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

【0198】

上記走査を適宜回数行い、1領域の着弾可能領域に向けて活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの吐出を行った後、搬送手段で記録媒体Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行いながら、記録ヘッド3により上記着弾可能領域に対し、図1における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してUVインクの吐出を行う。

【0199】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段および搬送手段と連動して記録ヘッド3が活性エネルギー線硬化型インクジェットインクらを吐出することにより、記録媒体P上に活性エネルギー線硬化型インクジェットインク滴の集合体からなる画像が形成される。

【0200】

照射手段4は、例えば特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプおよび特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。

【0201】

ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザ、冷陰極管、熱陰極管、ブラックライト、LED (light emitting diode) 等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、熱陰極管、水銀ランプもしくはブラックライトが好ましい。

【0202】

特に波長254nmの紫外線を発光する低圧水銀ランプ、熱陰極管、冷陰極管および殺菌灯が滲み防止、ドット径制御を効率よく行うことができ好ましい。

【0203】

ブラックライトを照射手段4の放射線源に用いることで、UVインクを硬化するための照射手段4を安価に作製することができる。

【0204】

照射手段4は、記録ヘッド3がヘッド走査手段の駆動による1回の走査によってUVインクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置（UVインクジェットプリンタ）1で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

【0205】

照射手段4はヘッドキャリッジ2の両脇に、記録媒体Pに対してほぼ平行に、固定して設置される。

【0206】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド3全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段4と記録媒体Pの距離 $h_1$ より、記録ヘッド3のインク吐出部31と記録媒体Pとの距離 $h_2$ を大きくしたり ( $h_1 < h_2$ )、記録ヘッド3と照射手段4との距離 $d$ を離したり ( $d$ を大きく) することが有効である。

【0207】

又、記録ヘッド3と照射手段4の間を蛇腹構造7にするとさらに好ましい。

【0208】

ここで、照射手段4で照射される紫外線の波長は、照射手段4に備えられた紫外線ランプまたはフィルターを交換することで適宜変更することができる。

【0209】

10

20

30

40

50

図 2 は、インクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。

【0210】

図 2 で示したインクジェット記録装置は、ラインヘッド方式と呼ばれており、ヘッドキャリアッジ 2 に、各色のインクジェット記録ヘッド 3 を、記録媒体 P の全幅をカバーするようにして、複数個、固定配置されている。

【0211】

一方、ヘッドキャリアッジ 2 の下流側、すなわち、記録媒体 P が搬送される方向のヘッドキャリアッジ 2 の後部には、同じく記録媒体 P の全幅をカバーするようにして、インク印字面全域をカバーするように配置されている照射手段 4 が設けられている。

【0212】

照射手段 4 に用いられる紫外線ランプは、図 1 に記載したのと同様のものを用いることができる。

【0213】

このラインヘッド方式では、ヘッドキャリアッジ 2 および照射手段 4 は固定され、記録媒体 P のみが、搬送されて、インク出射および硬化を行って画像形成を行う。

【実施例】

【0214】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りが無い限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

【0215】

実施例 1

《インクの調製》

〔顔料分散体の調製〕

表 1 に記載の顔料、顔料分散剤 A (アジスパー PB824、味の素ファインテクノ製) 及びトリエチレングリコールジビニルエーテル (VE-1) を、共にサンドミルに入れて分散を 4 時間行い、顔料分散体 1 ~ 5 を得た。

【0216】

〔インク 1 ~ 27 の調製〕

次いで、表 1 に記載の様に、上記調製した各顔料分散体と、カチオン重合性化合物、ポリマー化合物 (ポリマー A)、光カチオン重合開始剤 (PI-1)、カチオン重合開始剤 (2MAE)、増感剤 (DEA) を所定量添加、溶解して、最後に  $0.85 \mu\text{m}$  のメンブレンフィルターにてろ過して、インク 1 ~ 27 を調製した。

【0217】

尚、上記インク 1 ~ 27 の調製に用いた顔料、分散剤は、予めイオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用した。また、各カチオン重合性化合物は、予め蒸留精製を行った。これらの精製処理を施したことにより、ハロゲンイオンは十分に取り除かれた。また、光カチオン重合開始剤は、イオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用し、メタノールによる洗浄とイオン交換水洗浄の回数を適宜調整して、熱酸発生量 (光酸発生剤の  $0.02 \text{ mol/L}$  ジオキサン溶液を 20 時間還流処理したとき、還流処理前後の溶液中の水素イオン濃度 ( $\text{mol/L}$ ) の差) を  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  に調整した。

【0218】

各調製したインクの水素イオン含有量が、表 1 に記載の水素イオン含有量に満たない場合は、塩化カリウムを適宜添加して、表 1 に記載の水素イオン含有量とした。

【0219】

〔インク 28 の調製〕

特開 2008 - 28046 号公報 (特許文献 7) の実施例に記載の方法と同様にして、下記の方法に従ってインク 28 を調製した。このインク 28 は、特開 2008 - 28046 号公報に記載の実施例 1 と同一組成である。

10

20

30

40

50

## 【0220】

(顔料分散体6の調製)

顔料：フタロシアニン系顔料、5412SD、DIC社製 22.0%  
 顔料分散剤：アジスパーPB821、味の素ファインテクノ製、未洗浄品 8.8%  
 ビニルエーテル化合物：DVE-3、ISPジャパン社製、トリエチレングリコールジ  
 ビニルエーテル、未精製品 69.2%

以上の比率で各添加剤を混合した後、アイガーミル(メディアとして直径0.5mmの  
 ジルコニアビーズを使用)を用いて分散を行い、顔料分散体6を得た。

## 【0221】

(インクの調製)

下記に示すように各添加剤を添加、溶解して、最後に0.85μmのメンブレンフィル  
 ターにてろ過して、インク28を調製した。

## 【0222】

顔料分散体6 8.0%  
 ビニルエーテル化合物：DVE-3、ISPジャパン社製、トリエチレングリコールジ  
 ビニルエーテル、未精製品 73.8%  
 ジアリルフタレートのプレポリマー：イソダップ(ダイソー社製、ジアリルイソフタレ  
 ートのプレポリマー、重量平均分子量40,000) 12.0%  
 カチオン重合開始剤：Uvacure1590(ダイセル・サイテック社製、トリアリ  
 ールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート) 5.0%  
 添加剤：BYK-315(ビッケミー社製、ポリエステル変性ポリメチルアルキルシ  
 ロキサン) 0.2%  
 増感剤：DBA(川崎化成工業社製、9,10-ジプトキシアントラセン) 1.0%

〔各インクのハロゲンイオン含有量の測定〕

上記調製した各インク中のハロゲンイオン含有量の測定は、インク1.0gを精確に秤  
 量し、超純水30mlを加えて30分攪拌し、1時間静置した後にろ過を行い、ろ過後の  
 液について、イオンクロマトグラフ分析法により定量分析によって測定した。ハロゲンイ  
 オン含有量の内訳としては、いずれのインクも、フッ素イオン、ヨウ素イオンは、1.0  
 μg/gインク以下、臭素イオンは5.0μg/gインク以下で、残りの大部分は塩素イ  
 オンであった。

## 【0223】

なお、表1に略称で記載した各インクの調製に用いた各添加剤の詳細は以下の通りであ  
 る。また、表1に数値で記載した各添加剤の添加量は、質量部を表す。

## 【0224】

(顔料)

PY:C.I.ピグメントイエロー150(表面処理、精製品)

PR:C.I.ピグメントレッド122(表面処理、精製品)

PB:C.I.ピグメントブルー15:4(表面処理、精製品)

CB1:カーボンブラック(表面処理、精製品)

Ti:酸化チタン(表面処理、精製品)

(顔料分散剤)

分散剤A:高分子分散剤PB824(味の素ファインテクノ製)

(カチオン重合性化合物)

ビニルエーテル化合物

VE-1:トリエチレングリコールジビニルエーテル(精製品、25 粘度は3.4m  
 Pa·s)

VE-3:ジエチレングリコールジビニルエーテル(精製品、25 粘度は2.2mP  
 a·s)

VE-4:エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレートトリビニ  
 ルエーテル(精製品、25 粘度は39.8mPa·s)

10

20

30

40

50

## その他のカチオン重合性化合物

O X T : O X T 2 2 1、オキセタン化合物（東亜合成社製、2.5 粘度は1.3 m P a · s )

E P : C E L 2 0 2 1 P、脂環式エポキシ化合物（ダイセル化学社製、2.5 粘度は2.5 0 m P a · s )

（ポリマー化合物）

ポリマー A : ポリエーテルポリウレタンオリゴマー（オキシエチレン構造含有、2.5 粘度4.5 0 m P a · s )

（光カチオン重合開始剤）

P I - 1 : イオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用し、メタノールによる洗浄とイオン交換水洗浄を行い、ハロゲンイオン除去精製と熱酸発生量の調整を行った（4 - フェニルチオフェニル）ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートを、プロピレンカーボネートに溶解した溶液（5.0 質量% 溶液）

10

（カチオン重合禁止剤）

2 M A E : 2 - メチルアミノエタノール

（増感剤）

D E A : ジエトキシアントラセン

【0.2.2.5】

【表 1】

インク 番号	顔料分散体				カチオン重合性化合物						ポリマー 化合物	光カチオン 重合開始剤	カチオン 重合禁止剤	増感剤	ハロゲンイオン 含有量 (ppm)	備考	
	番号	種類	顔料 添加量	分散剤 A	VE-1	ビニルエーテル化合物			その他								
						VE-1	VE-3	VE-4	OXT	EP							PI-1
1	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	15	-	-	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
2	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	15	-	-	-	4.0	0.02	1.0	40	本発明	
3	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	15	-	-	-	4.0	0.02	1.0	100	本発明	
4	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	15	-	-	-	4.0	0.02	1.0	250	比較例	
5	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	2	本発明	
6	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
7	2	PY	3.0	1.0	12	53.98	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
8	3	PR	4.0	1.0	12	52.98	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
9	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
10	5	Ti	8.0	1.0	12	48.98	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
11	1	PB	2.5	1.0	12	52.48	10	5	8	2	2.0	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
12	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	40	本発明	
13	1	PB	2.5	1.0	12	52.48	10	5	8	2	2.0	4.0	0.02	1.0	40	本発明	
14	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	100	本発明	
15	1	PB	2.5	1.0	12	52.48	10	5	8	2	2.0	4.0	0.02	1.0	100	本発明	
16	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	250	比較例	
17	1	PB	2.5	1.0	12	54.48	10	-	10	5	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
18	1	PB	2.5	1.0	12	39.48	-	-	30	10	-	4.0	0.02	1.0	10	本発明	
19	1	PB	2.5	1.0	12	39.48	-	-	30	10	-	4.0	0.02	1.0	40	本発明	
20	1	PB	2.5	1.0	12	36.48	-	-	33	10	-	4.0	0.02	1.0	40	比較例	
21	1	PB	2.5	1.0	12	39.48	-	-	30	10	-	4.0	0.02	1.0	100	本発明	
22	1	PB	2.5	1.0	12	39.48	-	-	30	10	-	4.0	0.02	1.0	250	比較例	
23	1	PB	2.5	1.0	12	-	-	-	60	19.48	-	4.0	0.02	1.0	10	比較例	
24	1	PB	2.5	1.0	12	-	-	-	60	19.48	-	4.0	0.02	1.0	40	比較例	
25	1	PB	2.5	1.0	12	-	-	-	60	19.48	-	4.0	0.02	1.0	100	比較例	
26	1	PB	2.5	1.0	12	-	-	-	60	19.48	-	4.0	0.02	1.0	250	比較例	
27	1	PR	2.5	1.0	12	52.48	10	5	8	2	-	4.0	0.02	1.0	1	本発明	
28	特開2008-28046号公報(特許文献7)に記載の 実施例1の活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物															220	比較例

【0226】  
《インクの調剤》

上記調製した各インクについて、下記の方法に従って各評価を行った。

【0227】

(連続吐出安定性の評価)

コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512SHを用いて、20kHzの周波数で1L相当の各インクを連続吐出した後、吐出直後の吐出状態と比較し、下記の基準に従って連続吐出安定性を評価した。

【0228】

: 連続吐出前後での出射精度に、全く変化はなかった

: 連続吐出後に、出射の確度誤差が若干劣化したが、クリーニングにより回復した

x: 連続吐出後に、出射の確度誤差が劣化し、クリーニングをしても回復しなかった

(ノズル撥インク性の評価)

上記ピエゾヘッド512SHに使用しているノズルプレート部材(撥インク性を有する)を、各インクに60で4日間浸漬したのち、撥インク性が保たれているかを目視確認し、下記の基準に従って、ノズル撥インク性を評価した。

【0229】

: インクの浸漬前後で、ノズルプレートの撥インク性に変化は認められない

: インクに浸漬した後、撥インク性は僅かに劣化するがクリーニングにより回復する

x: インクに浸漬した後、ノズルプレートの撥インク性が無くなり、クリーニングでも回復しない

(高温安定性の評価)

各インクを、70で4日間保存した後、各インクの25における粘度を振動式粘度計(VISCOMATE VM-1G-MH、YAMAICHI.CO.LTD製)を用いて測定し、下記の基準に従って高温安定性を評価した。

【0230】

: 高温処理前後での粘度変動率が、5%未満である

: 高温処理前後での粘度変動率が、5%以上、10%未満である

x: 高温処理前後での粘度変動率が、10%以上である

《形成画像の評価》

(硬化性の評価)

25、70%RHの環境下で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、各インクを装填したコニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512SHを用いて膜厚7μmのベタ画像を印字し、高圧水銀灯により15、40、100mJ/cm<sup>2</sup>の各光量を照射して、硬化膜を形成した。硬化直後の膜表面を触指し、表面タックの有無を確認し、下記の基準に従って硬化性の評価を行った。

【0231】

: タックがまったく認められない

: 僅かにタックが認められる

x: 明らかなタックが認められる

(硬化膜柔軟性の評価)

コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512SH及び365nmのLED(400mJ/cm<sup>2</sup>)を搭載したUVインクジェットプリンターに各インクを装填し、ターポリン基材上に200%のベタ画像を作成した後、25、55%RHの環境下で画像形成面を外側にして20回の折り曲げ試験を行い、下記の基準に従って硬化膜柔軟性を評価した。

【0232】

: 強く折り曲げてモクラックが入らない

: 強く折り曲げると、僅かにクラックが入る

x: 強く折り曲げるとクラックが入り、折り曲げ部が白くなる

(耐擦過性の評価)

コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512SH及び365nmのLED(400mJ/cm<sup>2</sup>)を搭載したUVインクジェットプリンターに各インクを装填し、ターポリン

10

20

30

40

50

基材上に100%のベタ画像を作成した後、25%、55%RHの環境下で形成したベタ画像表面を爪で擦り、下記の基準に従って耐擦過性を評価した。

【0233】

- ：形成画像面に傷が付かない
- ：形成画像面に僅かな跡は残るが、硬化膜は傷つかない
- ×：形成画像膜が削れる

(耐溶剤性の評価)

コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512SH及び365nmのLED(400mJ/cm<sup>2</sup>)を搭載したUVインクジェットプリンターに各インクを装填し、ターポリン基材上に100%のベタ画像を作成した後、形成したベタ画像表面をエタノールとイオン交換水が1:1の混合液を浸した綿棒で10回擦り、下記の基準に従って耐擦過性を評価した。

10

【0234】

- ：擦った綿棒に画像面から取れた着色剤による着色がなく、形成画像面に変化無し
- ：擦った綿棒が着色するものの、画像面に影響はない
- ×：画像面が剥がれて、形成画像の濃度が薄くなる

(耐候性の評価)

塩化ビニルフィルム上に、に各インクを装填したコニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512SH及び365nmのLED(400mJ/cm<sup>2</sup>)を搭載したUVインクジェットプリンターを用い、厚さ3μmとなる条件でインクを塗布し、LEDを照射して硬化膜を作成した後、促進耐候試験機Q-Lab Corporation製QUVを用いて、紫外線照射と加湿・結露のサイクルを1ヶ月間行った後、硬化膜の状態を目視観察し、下記の基準に従って耐候性を評価した。

20

【0235】

- ：硬化膜に変化は見られない
- ：僅かに硬化膜の光沢変動が見られる
- ×：硬化膜が洗い流され、濃度が低下した

(基材密着性の評価)

コニカミノルタI J社製のピエゾヘッド512LH(インク液滴量：約50pl)及び高圧水銀灯(200mJ/cm<sup>2</sup>)を用いて、360×360dpiの解像度で、基材である厚さ100μmのホワイトPET(U51L74：帝人社製)上に、硬化後の膜厚が10μmとなる条件で印字した後、紫外線を照射して硬化膜を作成した。

30

【0236】

次いで、形成した硬化膜と基材との密着性を評価するため、硬化膜表面にセロハンテープを貼り付け、その後ゆっくりとセロハンテープを剥離した後の硬化膜の状態を目視観察し、下記の基準に従って基材密着性の評価を評価した。

【0237】

- ：基材からの硬化膜の剥離は、まったく認められない
- ：基材から僅かに硬化膜の剥離は認められるが、実用上は許容される範囲である
- ×：明らかに基材からの硬化膜の剥離が認められ、実用に耐えない品質である

40

以上により得られた結果を、表2に示す。

【0238】



【表 2】

インク 番号	インクの評価			形成画像の評価								備 考	
	連続 吐出 安定性	ノズル 撥インク性	高温 安定性	硬化性 (*1)			硬化膜 柔軟性	耐 擦過性	耐 溶剤性	耐候性	基材 密着性		
				15	40	100							
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
4	△	○	△	×	×	×	○	×	×	×	×	△	比較例
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
16	△	○	△	×	×	×	○	×	×	×	×	△	比較例
17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
20	○	○	○	△	△	△	×	△	△	×	×	×	比較例
21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
22	△	○	△	×	×	×	○	×	×	×	×	△	比較例
23	△	△	○	△	△	△	×	○	○	×	×	×	比較例
24	△	△	○	△	△	△	×	○	○	×	×	×	比較例
25	△	△	○	△	△	△	×	○	○	×	×	×	比較例
26	△	△	×	△	△	△	×	△	○	×	×	×	比較例
27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
28	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例

\*1：単位mJ/cm<sup>2</sup>

## 【0239】

表2に記載の結果より明らかのように、本発明のインクは、連続吐出安定性、保存安定性、硬化性、柔軟性、擦過性、耐溶剤性、耐候性に優れ、何れも比較インクに対し優れていることが明らかである。更には、本発明に係るVE化合物を主成分とし、ハロゲンイオン含有量が本発明で規定する範囲内であるインクは、比較例に対し、インク塗膜と基材との接触面での硬化性が向上し、基材密着性に優れていることが分かる。

## 【0240】

尚、調製した本発明インクは、いずれも印字、硬化中の臭気が少なく、印刷物の臭気も少ないものであった。

## 【0241】

加えて、硬化性の評価において、25における湿度環境を70%RHの他に、55%RH、20%RHについて評価を行ったが、本発明のインクはいずれの湿度環境下でも良好な硬化性を示し、湿度の影響を受けにくいことを確認することができた。

## 【0242】

## 実施例2

## 《インクの調製》

実施例1に記載のインク9の調製方法と同様にして、表3に示す構成からなるインク29～45を調製した。

## 【0243】

なお、実施例1と同様にして、実施例2で使用した顔料、分散剤は、予めイオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用した。重合性化合物は、予め蒸留精製を行って、ハロゲンイオンは十分に取り除いたものを用いた。光カチオン重合開始剤は、イオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用した。又、メタノールによる洗浄とイオン交換水洗浄の回数を適宜調整して、熱酸発生量（光酸発生剤の0.02 mol/Lジオキサン溶液を20時間還流処理したとき、還流処理前後の溶液中の水素イオン濃度（mol/L）の差）を $1.0 \times 10^{-4}$  mol/Lとした。

10

## 【0244】

イオンクロマトグラフ法によって測定したインク中のハロゲンイオンの含有量は、インク29～45は、全て1.0～10 μg/gインクの範囲内であった。

## 【0245】

表3に、各インクの構成を示す。

## 【0246】

【表 3】

インク 番号	顔料分散体				カチオン重合性化合物						光カチオン 重合開始剤 PI-1	ラジカル 重合禁止剤 種類 添加量	カチオン 重合禁止剤 2MAE	増感剤 DEA	備 考
	番号	種類	顔料 添加量	分散剤 A	VE-1	ビニルエーテル化合物			その他						
						VE-1	VE-3	VE-4	0XT	EP					
9	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	—	0.02	1.0	本発明
29	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	—	0.20	1.0	本発明
30	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS1	0.02	1.0	本発明
31	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS1	0.20	1.0	本発明
32	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS2	0.02	1.0	本発明
33	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS2	0.20	1.0	本発明
34	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS3	0.02	1.0	本発明
35	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS3	0.20	1.0	本発明
36	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS4	0.02	1.0	本発明
37	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS4	0.20	1.0	本発明
38	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS5	0.02	1.0	本発明
39	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS5	0.20	1.0	本発明
40	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS6	0.02	1.0	本発明
41	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS6	0.20	1.0	本発明
42	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS7	0.02	1.0	本発明
43	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS7	0.20	1.0	本発明
44	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS8	0.02	1.0	本発明
45	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	4.0	RS8	0.20	1.0	本発明

【0247】

なお、表3に略称で記載した各インクの調製に用いた各添加剤のうち、実施例1で略称

10

20

30

40

50

の詳細を記載した以外の添加剤は、以下の通りである。また、表3に数値で記載した各添加剤の添加量は、質量部を表す。

【0248】

(ラジカル重合禁止剤)

RS1: 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンオキシルフリーラジカル

RS2: 1, 1 - ジフェニル - 2 - ピクリルヒドラジル

RS3: 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール

RS4: I R G A N O X 1 0 7 6 (ヒンダードフェノール系化合物、チバ・ジャパン(株)製)

RS5: ハイドロキノン

RS6: フェノチアジン

RS7: p - メトキシフェノール

RS8: T I N U V I N 1 2 3 (ヒンダードアミン系化合物、チバ・ジャパン(株)製)

《インクの評価》

上記調製した各インクについて、ノズル撥インク性2と、高温安定性2の評価は、下記の方法に従って、連続吐出安定性は実施例1と同様の評価方法で評価を行った。

【0249】

(ノズル撥インク性2の評価)

上記 Piezo Head 512SH に使用しているノズルプレート部材(撥インク性を有する)を、各インクに70 で7日間浸漬したのち、撥インク性が保たれているかを確認し、下記の基準に従って、ノズル撥インク性2を評価した。

【0250】

: インクの浸漬前後で、ノズルプレートの撥インク性に変化は認められない

: インクに浸漬した後、撥インク性は僅かに劣化するがクリーニングにより回復する

x: インクに浸漬した後、ノズルプレートの撥インク性が無くなり、クリーニングでも回復しない

(高温安定性2の評価)

各インクを、70 で7日間保存した後、各インクの粘度を測定し、下記の基準に従って高温安定性2を評価した。

【0251】

: 高温処理前後での粘度変動率が、5%未満である

: 高温処理前後での粘度変動率が、5%以上、10%未満である

x: 高温処理前後での粘度変動率が、10%以上である

《形成画像の評価》

形成画像の評価は、硬化性2の評価は下記の方法に従って行い、その他の硬化膜柔軟性、耐擦過性、耐溶剤性、耐光性及び基材密着性の評価は、実施例1に記載の方法と同様にして行った。

【0252】

(硬化性2の評価)

27、80%RHの環境下で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、コニカミノルタI J社製の Piezo Head 512SH を用いて各インクを吐出し、膜厚7μmのベタ画像を印字し、高圧水銀灯により15、40、100mJ/cm<sup>2</sup>の光量を照射して、硬化膜を形成した。硬化直後の膜表面を触指し表面タックの有無を確認し、下記の基準に従って硬化性2の評価を行った。

【0253】

: タックがまったく認められない

: 僅かにタックが認められる

x: 明らかなタックが認められる

10

20

30

40

50

以上により得られた結果を、表 4 に示す。

【 0 2 5 4 】

【表 4】

インク 番号	インクの評価			形成画像の評価							備 考	
	連続 吐出 安定性	ノズル 撥インク性 2	高温 安定性 2	硬化性 2 (*1)			硬化膜 柔軟性	耐 擦過性	耐 溶剤性	耐候性		基材 密着性
				15	40	100						
9	○	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	本発明
29	○	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	本発明
30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
31	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
32	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
33	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
34	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
35	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
36	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
37	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
38	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
39	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
40	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
41	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
42	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
43	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
44	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
45	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明

\*1：単位MJ/cm<sup>2</sup>

【 0 2 5 5 】

表 4 に記載の結果より明らかなように、本発明のインクは、カチオン重合禁止剤を添加した場合にはやや硬化性の低下が見られるが、ラジカル重合禁止剤を添加しても硬化性への影響がなく、保存安定性、硬化性がきわめて良好であり、その他の性能である連続吐出安定性、柔軟性、擦過性、耐溶剤性、耐候性、基材密着性にも優れたインクが得られる。

【 0 2 5 6 】

尚、調製した本発明インクは、いずれも印字、硬化中の臭気が少なく、印刷物の臭気も少ないものであった。

【 0 2 5 7 】

実施例 3

《インクの調製》

実施例 1 に記載のインク 8 の調製方法と同様にして、表 5 に記載の構成からなるインク 46 ~ 49 を調製した。なお、実施例 1 と同様に、実施例 3 で使用した顔料、分散剤は、予めイオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用した。重合性化合物は、予め蒸留精製を行って、ハロゲンイオンを十分に取り除いた。

【 0 2 5 8 】

光カチオン重合開始剤は、PI-2 (ジ(4-メトキシフェニル)(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート)をイオン交換水で洗浄を行った後、脱水乾燥したものを使用した。又、メタノールによる洗浄とイオン交換水洗浄の回数を適宜調整して、表 5 に記載の熱酸発生量となる様にした。なお、PI-2 は、ジ(4-メトキシフェニル)(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェートをプロピレ

ンカーボネートに溶解した溶液（50質量%溶液）として、インク調製に用いた。

【0259】

イオンクロマトグラフ法によって測定したインク中のハロゲンイオンの含有量は、インク46～49は、全て1.0～10 $\mu$ g/gインクの範囲内であった。

【0260】

【表 5】

インク 番号	顔料分散体			カチオン重合性化合物				光カチオン 開始剤	カチオン 重合禁止剤	増感剤	熱酸 発生量 (*A)	備 考					
	番号	種類	添加量	分散剤	VE-1	その他											
						VE-3	VE-4						0XT	EP			
46	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	2	4.0	2MAE	0.02	1.0	12	本発明
47	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	2	4.0	0.02	0.02	1.0	5	本発明
48	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	2	4.0	0.02	0.02	1.0	1	本発明
49	4	CB1	2.0	1.0	12	54.98	10	5	8	2	2	4.0	0.02	0.02	1.0	0.5	本発明

\*A：使用した光カチオン重合開始剤(PI-2)の熱酸発生量を示す。  
 単位  $\times 10^{-4} \text{ mol/L}$

【0261】

《インク及び形成画像の評価》

実施例 1 に記載の方法と同様にして、インク及び形成画像の評価を行った。

【0262】

10

20

30

40

50

得られた結果を、表 6 に示す。

【 0 2 6 3 】

【 表 6 】

インク 番号	インクの評価			形成画像の評価							備 考	
	連続 吐出 安定性	ノズル 撥インク性	高温 安定性	硬化性 (*1)			硬化膜 柔軟性	耐 擦過性	耐 溶剤性	耐候性		基材 密着性
				15	40	100						
46	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
47	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
48	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
49	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明

\*1：単位mJ/cm<sup>2</sup>

10

【 0 2 6 4 】

表 6 に記載の結果より明らかなように、本発明のインクは、光カチオン重合開始剤の熱酸発生量を  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  以下にすることにより、硬化性への影響がなく保存安定性が改良され、その他の性能である連続吐出安定性、柔軟性、擦過性、耐溶剤性、耐候性、基材密着性にも優れた、好ましい実施形態のインクが得られる。この効果は、光カチオン重合開始剤から、インク保存時に僅かに熱分解が起こる際に発生するラジカルが抑制されることで、保存中のラジカル重合を防止できるためと推測される。

20

【 0 2 6 5 】

尚、作成した本発明インクはいずれも印字、硬化中の臭気が少なく、印刷物の臭気も少ないものであった。

【 符号の説明 】

【 0 2 6 6 】

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

30





---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01  
2H186 AB11 BA08 DA17 FB08 FB15 FB37 FB40 FB41 FB42 FB45  
FB46 FB54 FB56 FB57  
4J039 AD21 BE27 BE33 EA04 EA34 EA36 EA39 EA41 EA43 EA44  
GA24