

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4303086号  
(P4303086)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C09D 17/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 17/00	
<b>C09D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 11/00	
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41J 3/04	1 O 1 Y
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	E

請求項の数 16 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2003-367805 (P2003-367805)	(73) 特許権者	000003562
(22) 出願日	平成15年10月28日(2003.10.28)		東芝テック株式会社
(65) 公開番号	特開2005-132874 (P2005-132874A)		東京都品川区東五反田二丁目17番2号
(43) 公開日	平成17年5月26日(2005.5.26)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成18年7月6日(2006.7.6)		弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100092196
			弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散体、UV硬化型インクジェットインク前駆体、インクジェット記録方法、印刷物、および顔料分散体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂と顔料とを含有し平均粒子径が250nm以下の樹脂被覆顔料、および25における粘度が30mPa・s以下で1気圧で150以上の沸点を有する分散媒を含有し、前記分散媒はカチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー、またはそのモノマー1種以上が重合したオリゴマー、またはエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基を有する環状エーテル化合物を主成分とし、

前記顔料の含有量は、前記分散媒全重量に対して3重量部以上41重量部以下であり、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂は、前記分散媒の溶解度パラメーターに対して±5MPa<sup>1/2</sup>の溶解度パラメーターを有し、前記樹脂の含有量は、前記顔料重量の5%以上37%以下であることを特徴とする顔料分散体。

【請求項2】

前記顔料はカーボンブラックであり、この顔料の含有量は分散媒全重量に対して3重量部以上28重量部以下であり、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂の含有量は、前記顔料重量の10%以上30%以下であることを特徴とする請求項1に記載の顔料分散体。

【請求項3】

前記顔料はベンズイミダゾロン系イエロー顔料であり、この顔料の含有量は分散媒全重量に対して3重量部以上28重量部以下であり、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂の含有量は、前記顔料重量の15%以上39%以下であることを特徴とする請求項1に記載の顔料分散体。

## 【請求項 4】

前記顔料がフタロシアン系シアン顔料であり、この顔料の含有量は分散媒全重量に対して3重量部以上28重量部以下であり、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂の含有量は、前記顔料重量の10%以上30%以下であることを特徴とする請求項1に記載の顔料分散体。

## 【請求項 5】

前記顔料がキナクリドン系マゼンタ顔料であり、この顔料の含有量が分散媒全重量に対して3重量部以上28重量部以下であり、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂の含有量は、前記顔料重量の20以上39%以下であることを特徴とする請求項1に記載の顔料分散体。

10

## 【請求項 6】

前記分散媒は、ケトン系有機溶剤を全分散媒重量の5%以内の量で含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の顔料分散体。

## 【請求項 7】

前記分散媒は、リモネンジオキサイドを含むことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の顔料分散体。

## 【請求項 8】

塩基性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項7に記載の顔料分散体。

## 【請求項 9】

前記塩基性化合物の含有量が1%未満であることを特徴とする請求項8に記載の顔料分散体。

20

## 【請求項 10】

前記分散媒は、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の顔料分散体。

## 【請求項 11】

前記分散媒は、シクロヘキサンジビニルエーテルを含むことを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の顔料分散体。

## 【請求項 12】

請求項7ないし10のいずれか1項に記載の顔料分散体と、光酸発生剤とを含有することを特徴とするUV硬化型液体インク前駆体。

30

## 【請求項 13】

請求項12に記載のUV硬化型液体インク前駆体を含むインクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【請求項 14】

画像に請求項12に記載のUV硬化型液体インク前駆体を含むインクの硬化物を含むことを特徴とする印刷物。

## 【請求項 15】

請求項1に記載の顔料分散体の製造方法であって、

顔料に表面処理を施して官能基を付与し、表面修飾顔料を得る工程、

この表面修飾顔料に重量の5%以上37%以下の樹脂を被覆したる後、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の前記被覆顔料を1気圧で140以下の沸点を有する予備分散媒に分散された分散体前駆体を得る工程、または1気圧で140以下の沸点を有する予備分散媒中に、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の量の前記表面修飾顔料と、この表面修飾顔料重量の5%以上37%以下の樹脂とを加えて、前記表面修飾顔料と前記樹脂とを含む樹脂被覆顔料が前記予備分散媒中に分散された分散体前駆体を同時に得る工程、

40

前記分散体前駆体に、25における粘度が30mPa・s以下であり、1気圧で150以上の沸点を有するカチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー、またはそのモノマー1種以上が重合したオリゴマー、またはエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基を有する環状エーテル化合物を主成分とする本分散媒を加え、攪拌して混合物を得る工程

50

、および

前記混合物を70以下の減圧下で前記予備分散媒を留去して、前記本分散媒中に前記樹脂被覆顔料が分散されてなる顔料分散体を得る工程を少なくとも具備し、

前記樹脂被覆顔料における前記樹脂は前記本分散媒の溶解度パラメーターに対して $\pm 5MPa^{1/2}$ の溶解度パラメーターを有し、前記樹脂の含有量は前記顔料重量の5%以上37%以下とすることを特徴とする顔料分散体の製造方法。

【請求項16】

前記顔料分散体は1 $\mu m$ 以上の粒径を有する凝集粒子を含有し、前記予備分散媒を留去する工程に引き続いて、2500G乃至7000Gの重力を5分乃至3時間作用させて、前記凝集粒子を遠心分離する工程をさらに具備することを特徴とする請求項15に記載の顔料分散体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料分散体、UV硬化型インクジェットインク用前駆体、インクジェット記録方法、印刷物、および顔料分散体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、地域広告や企業内配布資料、大型ポスターのように或る程度の部数を必要とする印刷物の製造には、版を利用した印刷機が用いられてきた。近年、こうした従来の印刷機に代わり、多様化するニーズに迅速に対応でき、しかも、在庫を圧縮することが可能なオンデマンド印刷機が利用されつつある。そのようなオンデマンド印刷機としては、トナーや液体トナーを用いた電子写真印刷機や高速および高画質印刷が可能なインクジェットプリンタが期待されている。

20

【0003】

オンデマンド印刷機は、版を利用した印刷機と同様に、顔料と有機溶剤とを含んだ溶剤系インクや溶剤系液体トナーを使用することが知られている。しかしながら、こうした技術では、ある程度の部数を印刷した場合に、無視できない量の有機溶剤が揮発することになる。そのため、揮発した有機溶剤による雰囲気汚染の問題があり、嚴重な排気設備や溶剤回収機構を設けなければならない。

30

【0004】

一方、インクジェットプリンタでは、溶剤系インクは、被印刷面に吐出するまで閉鎖系で取り扱うことができる。しかも、インクの使用量に無駄が少ないため、比較的安全な溶剤を選択したり、適切な排気対策を施すことによって、雰囲気汚染の問題を軽減することができる。

【0005】

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

40

【0006】

一方、こうした速乾印刷用途に用いられるインクジェット記録装置においては、通常、高速化のために、印字ヘッドを線状に配列し、印字面に対して1パスで印刷が行なわれる。そのため、吐出上のエラーは、印刷面の線上の印刷不良（抜け）となりうる。したがって、このようなエラーを極力ゼロにすることが不可欠である。すなわち、このような用途

50

のインクには、非常に高い印字精度や吐出安定性を達成するための材料の安定性が要求されている。

【0007】

上述したようなカチオン重合タイプのインクは、ラジカル重合型インクの密着性を高めるため、さらには、酸素阻害の理由による低感度などの改良のため提案されてきており、今後、需要が増大すると考えられる。しかしながら、これら光硬化型のインクジェットインクには、その高反応性のため、本質的にその粘度等の物性変化が大きく不安定であるという問題点があった。これは、一度何らかの要因（例えば熱など）で活性種が発生するとなかなか失活しにくく、インクの暗反応が多いことに起因している。反応により粘性、表面張力、弾性力等が変化すると、インクの飛翔形状の乱れ、印字再現性の減少、最悪の場合には吐出不良、インクつまりなどの致命的状態に陥りやすいため、この問題は極めて深刻であった。

10

【0008】

また、上述したような問題を解決したところで、さらに頻度は低いものの印字エラーを生じることが問題となっている。近年の研究では、インクの状態をマクロのみならず、ミクロにも安定化させる必要があることがわかってきている。インクには溶剤のほか、物性の大きく異なる顔料、多量の分散剤などの樹脂成分が含有されている。こうした混合体であるため、顔料凝集などの分散状態の変化が自然と存在する。これは、前述の暗反応によってさらに加速され、通常の感光性インク組成や、インク製造方法では、解決しがたい問題が残っている。

20

【特許文献1】特開平8-62841号公報

【特許文献2】特開2001-272529号公報

【特許文献3】特公平2-47510号公報（EUP-0071345-A2）

【特許文献4】特開平9-183928号公報

【特許文献5】特開2001-220526号公報

【特許文献6】特開2000-44857号公報

【特許文献7】特開平10-250052号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明では、粘度変化が小さく、成分安定で分散劣化の問題が少なく、UV硬化型インクジェットインクを調製するための顔料分散体および液体インク前駆体、かかるUV硬化型インクジェットインクを用いた記録方法を提供することを目的とする。

30

【0010】

また本発明は、抜けのない良好な画質を有する印刷物を提供することを目的とする。

【0011】

さらに本発明は、粘度変化が小さく、成分安定で分散劣化の問題が少ない顔料分散体を製造する方法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】

【0012】

本発明の一態様にかかる顔料分散体は、樹脂と顔料とを含有し平均粒子径が250nm以下の樹脂被覆顔料、および、25 における粘度が30mPa・s以下で1気圧で150 以上の沸点を有する分散媒を含有し、前記分散媒はカチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー、またはそのモノマー1種以上が重合したオリゴマー、またはエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基を有する環状エーテル化合物を主成分とし、前記顔料の含有量は、前記分散媒全重量に対して3重量部以上41重量部以下であり、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂は、前記分散媒の溶解度パラメーターに対して $\pm 5 \text{MPa}^{1/2}$ の溶解度パラメーターを有し、前記樹脂の含有量は、前記顔料重量の5%以上37%以下であることを特徴とする。

40

【0013】

50

本発明の一態様にかかるUV硬化型液体インク前駆体は、前述の顔料分散体と、光酸発生剤とを含有することを特徴とする。

【0014】

本発明の一態様にかかるインクジェット記録方法は、前述のUV硬化型液体インク前駆体を含むインクを用いることを特徴とする。

【0015】

本発明の一態様にかかる印刷物は、前述のUV硬化型液体インク前駆体を含むインクの硬化物を含むことを特徴とする。

【0016】

本発明の一態様にかかる顔料分散体の製造方法は、前述の顔料分散体の製造方法であって、顔料に表面処理を施して官能基を付与し、この表面修飾顔料に重量の5%以上37%以下の樹脂を被覆したる後、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の前記被覆顔料を1気圧で140以下の沸点を有する予備分散媒に分散された分散体前駆体を得る工程、または1気圧で140以下の沸点を有する予備分散媒中に、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の量の前記表面修飾顔料と、この表面修飾顔料重量の5%以上37%以下の樹脂とを加えて、前記表面修飾顔料と前記樹脂とを含む樹脂被覆顔料が前記予備分散媒中に分散された分散体前駆体を同時に得る工程、前記分散体前駆体に、25における粘度が30mPa・s以下であり、1気圧で150以上の沸点を有するカチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー、またはそのモノマー1種以上が重合したオリゴマー、またはエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基を有する環状エーテル化合物を主成分とする本分散媒を加え、攪拌して混合物を得る工程、および、前記混合物を70以下の減圧下で前記予備分散媒を留去して、前記本分散媒中に前記樹脂被覆顔料が分散されてなる顔料分散体を得る工程を少なくとも具備し、前記樹脂被覆顔料における前記樹脂は前記本分散媒の溶解度パラメーターに対して $\pm 5 \text{ MPa}^{1/2}$ の溶解度パラメーターを有し、前記樹脂の含有量は前記顔料重量の5%以上37%以下とすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の一態様によれば、粘度変化が小さく、成分安定で分散劣化の問題が少なく、UV硬化型インクジェットインクを調製するための顔料分散体および液体インク前駆体、かかるUV硬化型インクジェットインクを用いた記録方法が提供される。本発明の他の態様によれば、抜けのない良好な画質を有する印刷物が提供される。本発明のさらに他の態様によれば、粘度変化が小さく、成分安定で分散劣化の問題が少ない顔料分散体を製造する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【0019】

本発明の実施形態にかかる顔料分散体は、特定の分散媒と、この中に分散された樹脂被覆顔料とを含む。樹脂被覆顔料を構成する顔料成分としては、一般に、顔料として知られている色材であって、基本的に分散可能なものであれば任意の顔料を用いることができる。特に、カチオン硬化型材料においては、その機構に酸が使用されることから、酸により退色しにくい顔料が望ましい。

【0020】

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

10

20

30

40

50

ブロンズ粉末、および亜鉛粉末のような金属粉末からなる顔料を例示することができる。

【0021】

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

10

【0022】

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

20

【0023】

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

30

40

【0024】

マゼンタインクで使用可能な顔料としては、例えば、C.I. Pigment Red 123、C.I. Pigment Red 168、C.I. Pigment Red 184、C.I. Pigment Red 202、C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48(Ca)、C.I. Pigment Red 48(Mn)、C.I. Pigment Red 57(Ca)、C.I. Pigment Red 57:1、およびC.I. Pigment Red 112等が挙げられる。特に、酸に対する色劣化が

50

少ないキナクリドン系顔料が望ましく、なかでも Pigment Red 122 や分散性に優れる Pigment Red 57 : 1 が望ましい。

【0025】

また、シアンインクで使用可能な顔料としては、例えば、C.I. Pigment Blue 15 : 3、C.I. Pigment Blue 15 : 34、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 22、C.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 2、C.I. Pigment Blue 3、C.I. Vat Blue 4、および C.I. Vat Blue 60 等が挙げられる。特に、酸に対する色劣化が少ないフタロシアニン系顔料が望ましく、なかでも Pigment Blue 15 : 3 が望ましい。

10

【0026】

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

【0027】

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

20

【0028】

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

30

40

【0029】

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

50

## 【0030】

また、色彩を調整するために、顔料の補助成分として染料を添加してもよい。例えば、アゾイック染料、硫化（建材）染料、分散染料、蛍光増白剤、および油溶染料のような、酸性、塩基性が低く、溶媒に対して溶解性の高い染料が挙げられる。これらのなかでもアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アジン系などの油溶染料が好適に用いられる。例えば、C.I. Solvent Yellow - 2、6、14、15、16、19、21、33、56、61、80など、Diarezin Yellow - A、F、GRN、GGなど、C.I. Solvent Violet - 8、13、14、21、27など、C.I. Disperse Violet - 1、Sumiplast Violet RR、C.I. Solvent Blue - 2、11、12、25、35など、Diarezin Blue - J、A、K、Nなど、Orient Oil Blue - IIN、#603など、Sumiplast Blue BGなどを挙げる事ができる。

10

## 【0031】

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

## 【0032】

本発明の実施形態にかかる顔料分散体においては、上述したような顔料は、分散媒の全重量に対して3重量部以上41重量部以下の量で含有される。3重量部未満の場合には、その後の加工工程で色材とした場合に、十分な色濃度を確保することが困難となる。一方、41重量部を超えると安定性が低下する。顔料分散体における顔料の含有量は、より好ましくは、分散媒の全重量に対して3重量部以上28重量部である。

20

## 【0033】

所定量の顔料を特定の分散媒中に均一に分散させるために、本発明の実施形態にかかる顔料分散体において、顔料は、分散媒としての樹脂と組み合わせて樹脂被覆顔料として用いられる。樹脂は、顔料粒子の間に入り込んで粒子の凝集を妨げるのに加え、分散媒への親和力を高めて顔料が沈降することを阻害するといった作用を有する。基本的には、分散媒に対する親和性が良好で、顔料同士の凝集を阻止する立体的分離性を有する任意の樹脂を使用することができる。例えば、ビニル系ポリマーおよびコポリマー、アクリル系ポリマーおよびコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系ポリマー、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、およびエポキシ樹脂等の一種以上を主成分とするものが挙げられる。

30

## 【0034】

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

40

## 【0035】

ポリマーの末端は、必ずしも単一である必要はないが、一般にグラフト共重合した先端部や、櫛形ポリマーの櫛先端部などに導入されうる。これらのポリマーは、結合が強固なうえに、顔料どうしの再凝集が抑えられる立体障害を形成しやすい。

## 【0036】

このようなポリマーを合成するためのモノマーとしては、より具体的には、スチレンおよび置換スチレン、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アミド類、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、イタコン酸およびそのエステル化合物、ヒドロキシスチレンおよびその水素原子置換誘導体などが挙げら

50

れる。また、長鎖のアルキルや、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステル鎖などをエステル側鎖に有する場合には、前述の櫛型ポリマーを形成するうえで有利である。

【0037】

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

10

【0038】

さらに、重合性基および両親媒性を有する重合性界面活性剤と、架橋性モノマーおよび/または単官能モノマーとを重合させて得られる高分子化合物もまた、好ましく用いられる。重合性界面活性剤における重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、およびビニレン基等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を用いてもよい。重合性界面活性剤における親水性基は、分散媒に応じて選択することができる。分散媒が水系の場合には、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基およびこれらの塩等の一種以上が好ましく用いられる。一方、分散媒が油性の場合には、カルボキシル基やそのエステル、ラクトン系化合物、カルボニル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

20

【0039】

顔料の分散安定性を高めるためには、上述したポリマーと顔料との共有結合形成やマイクロカプセル化処理などを施すことがより好ましい。このようなマイクロカプセル化顔料は、公知の手法により製造することができる。例えば、相分離法(コアセルベーション)、液中乾燥法(界面沈殿法)、スプレードライイング法、パンコーティング法、液中硬化被覆法、界面重合法、*in situ*法、および超音波法等を、特に制限されずに用いることができる。より具体的には、特開平9-151342号公報に記載されているアニオン性マイクロカプセル化顔料の製法や、特開平10-316909号公報に記載されている方法が挙げられる。いずれの手法を採用しても、本発明の実施形態にかかる樹脂被覆顔料を得ることができる。

30

【0040】

樹脂被覆顔料における樹脂の含有量は、顔料重量の5%以上37%以下に規定される。この範囲を逸脱した場合には、安定した分散状態で適切な粘度の分散体を得ることができない。樹脂の含有量が少ない場合には分散安定性が著しく損なわれ、一方、樹脂が多すぎる場合には分散体が粘稠になり、特にインクジェット用途では吐出安定性が損なわれる。樹脂重量のより好ましい範囲は、顔料種類によって若干の違いが生じる。例えば、カーボンブラックの場合には、顔料重量に対して10%以上30%以下であることが望ましい。カラー顔料では、ベンズイミダゾロン系イエロー顔料の場合には、顔料重量に対して15%以上39%以下が望ましく、フタロシアニン系シアン顔料の場合には、顔料重量に対して10%以上30%以下が望ましく、キナクリドン系マゼンタ顔料の場合には、顔料重量に対して20%以上39%以下が望ましい。

40

【0041】

所定の含有量で樹脂を含む樹脂被覆顔料の平均粒子径について述べる。インクジェットインクにおいては、色成分や粉体の平均粒径は、色材の耐性などを損なわない範囲で可能

50

な限り小さいことが望ましい。一般に、吐出性能上、問題となる粒子は典型的には $1\mu\text{m}$ 以上の粒子または凝集粒子であり、好適な平均粒子径は $0.35\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\sim 0.25\mu\text{m}$ の間である。樹脂被覆顔料の粒径が、この範囲を超えてあまりに小さすぎる場合は、顔料の耐候性などが劣化するおそれがある。

#### 【0042】

本発明の実施形態にかかる顔料分散体は、特にインクジェット用途へ適用するために、分散液としては通常 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下（通常、分散媒の粘度は最大で $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度である。）であることが望まれる。こうした範囲の粘度となるよう、上述した顔料は樹脂被覆顔料として所定の分散媒に分散される。本発明の実施形態においては、 $25^\circ\text{C}$ における粘度が $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、1気圧で $150^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有するカチオン重合性化合物を主成分とする分散媒が用いられる。分散媒の粘度の上限を規定したことによって分散性が向上し、沸点の下限を規定したことによって、分散体に含有される有害な揮発性分を極力低減することが可能となった。分散媒の粘度が $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ を越えた場合には、特にインクジェットインクとして加工する場合、この粘度範囲を逸脱すると正常なインク吐出が困難になる。

10

#### 【0043】

なお、「・・・のカチオン重合性化合物を主成分とする」とは、具体的には、カチオン重合性化合物が分散媒全体の $80\%$ 以上を占めることをさす。

#### 【0044】

上述した粘度および沸点の条件を満たす任意の分散媒を用いることができ、単独でも2種以上の混合物であってもよい。具体的には、分散媒としては、エポキシ基、オキセタン基、オキソラン基などのような環状エーテル基を有する分子量 $1000$ 以下の化合物、上述した置換基を側鎖に有するアクリルまたはビニル化合物、カーボネート系化合物、低分子量のメラミン化合物、ビニルエーテル類やビニルカルバゾール類、スチレン誘導体、アルファ-メチルスチレン誘導体、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどのエステル化合物をはじめとするビニルアルコールエステル類など、カチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー類を併せて使用することが挙げられる。

20

#### 【0045】

脂肪族骨格や脂環式骨格を有する化合物が分散媒中に含有される場合には、硬化物の透明度を高めて、適切な熱可塑性や再溶解性を付与することができる。そのため、例えば感光性インクとして用いた場合の感度、定着性、転写性、およびメンテナンス性が向上する。

30

#### 【0046】

また、少量の添加量であれば、比較的分子量が高く、例えば常温で固体のような粘性が高い化合物が溶媒中にさらに含有されていてもよい。こうした成分が含有されることによって、硬化物の可撓性や顔料の分散性を高めることが可能となる。さらに、価数の大きな反応性の高い化合物を用いた場合には、その硬化物の硬度や溶媒耐性を高めることができる。そのような化合物としては、例えば、長鎖アルキレン基などによって結合されたエポキシ基、オキセタン基、オキソラン基などのような環状エーテル基を有する分子量 $500$ 以下の化合物、上述した置換基を側鎖に有するアクリルまたはビニル化合物、カーボネート系化合物、低分子量のメラニン化合物、ビニルエーテル類やビニルカルバゾール類、スチレン誘導体、アルファ-メチルスチレン誘導体、ビニルアルコールとアクリル、メタクリルなどとのエステル化合物をはじめとするビニルアルコールエステル類など、カチオン重合可能なビニル結合を有するモノマー、およびそのモノマー1種以上が重合したオリゴマーが挙げられる。

40

#### 【0047】

分散媒には、上述した化合物に加えて、ビニルアルコールの単独もしくは共重合体、カゼイン、セルロースのように酸反応性・脱水縮合性の $\text{OH}$ 基、 $\text{COOH}$ 基、アセタール基等を有する分子量 $5000$ 以下の樹脂、分子量 $5000$ 以下のポリカーボネート樹脂、ポリアミック酸、ポリアミノ酸もしくはアクリル酸と側鎖に酸重合性二重結合を有するビニ

50

ル化合物との共重合体、ビニルアルコールと側鎖に酸重合性二重結合を有するビニル化合物との共重合体、およびメチロール化されたメラミン化合物からなる群から選択される少なくとも1種がさらに含有されていてもよい。

【0048】

分散媒としてエポキシ化合物が用いられる場合には、次のような化合物を用いることができる。例えば、炭素数1ないし15程度の2価の脂肪族骨格または脂環式骨格を有する炭化水素基、あるいは、脂肪族鎖または脂環式骨格（エーテルやエステル結合が骨格内に含まれていてもよい）を一部に有する2価の基の一方あるいは両方に、エポキシ基あるいは脂環式エポキシ基を有する化合物である。

【0049】

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

【0050】

上限を越えて粘度を上昇させない添加量であれば、高耐候性および高Tgを有する透明液状エポキシ樹脂等が含有されていてもよい。例えば、ダイセル化学社製エポリドPB3600、PB3600Mなどのエポキシ化ポリブタジエン、EHPE3150、EHPE3150CEなどである。これらに加えて、例えば、ダイセル社製プラクセルGL61、GL62、G101、G102、G105、G401、G402、G403Xなどのラクトン変性脂環エポキシ樹脂を加えることもできる。

上述した脂環式エポキシ化合物のなかでも、セロキサイド2000、セロキサイド3000、および $\alpha$ -ピネンオキサイドエチレングリコールは、粘度および揮発性の点で望ましい化合物である。特にリモネンジオキサイド（製品名セロキサイド3000）は、分散性が良好であり、臭気安全性も優れていることから好ましく用いられる。

【0051】

一般的に、脂肪族系エポキシ化合物は酸重合性に乏しいものの、一部の化合物は分散媒としての保存安定性が格段に優れている。しかも、ある程度の酸重合性を有していることから、本発明の実施形態における分散媒として好ましく用いられる。特に、下記一般式（1）で表わされるエポキシ化合物を用いた場合には、粘度の安定性および分散性をさらに向上させることができる。

【化1】



【0052】

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

【0053】

10

20

30

40

50

こうした化合物のなかでも、グリセリン、ネオペンチル系多価アルコールやヘキサンジオールアルコールをグリシジルエーテルに変性した化合物が望ましい。特に、ネオペンタン骨格を有するジグリシジルエーテル化合物（商品名：SR-NPG（坂本薬品工業））は、特異的といえるほど良好な性能を示す。

【0054】

通常、脂肪族系エポキシ化合物の製造にはエピクロロヒドリンが用いられ、その成分中には、塩素を中心とするハロゲンが必ず含有される。こうした塩素源は、焼却された際に環境影響物質を生成しやすいため、結果として得られる顔料分散体中における塩素含有量は極力低減する必要がある。具体的には、顔料分散体中における塩素含有量は、1%未満であることが望まれる。このように低い塩素含有量は、蒸留して純度を高めた脂肪族系エポキシ化合物を用いることによって達成することができる。

10

【0055】

なお、顔料分散体からインクジェットインクが調製され、このインクを用いて記録を行なう結果、印刷物が形成される。印刷物に要求される特性は、その用途に応じて異なっており、例えば、印刷物を缶やペットボトルの外装や油性材料からなる容器の外装などに使用する場合には、印字画像の溶剤耐性が要求される。さらに、より高速な印字にも対応するため、高い効果速度が要求される場合がある。

【0056】

こうした場合、上述の脂環・脂肪族エポキシ化合物に加えて、上限を越えて粘度を高めない添加量で、分散媒に前述のようにフェノール性水酸基を有する化合物、例えばビスフェノールAのグリシジルエーテル化合物や、フェノールノボラックやポリヒドロキシステレンをはじめとするフェノール系オリゴマーのグリシジルエーテル化合物や、スチレンオキサイドのような、一般の芳香族エポキシ化合物を添加してもよい。

20

【0057】

さらに、所望される特性や、記録時の条件等に応じて、種々の化合物を添加することができる。例えば、数十m毎分という高速な印字が求められる場合や、溶剤への耐性が要求される場合には、オキセタン化合物を分散媒に添加することが好ましい。しかしながら、芳香族オキセタン化合物を主成分として含有する分散媒は、粘度が高いため、低粘度の脂肪族オキセタン化合物、オキセタン（メタ）アクリレート化合物、あるいはビニルエーテル化合物のような低粘度カチオン重合性化合物を添加することが望まれる。脂肪族オキセタンは、構造内に一部エーテル結合を含有していてもよい。

30

【0058】

2価以上の脂肪族または脂環式オキセタン化合物としては、例えば、（ジ〔1-エチル（3-オキセタニル）〕メチルエーテル、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン、〔（1-エチル-3-オキセタニル）メトキシ〕シクロヘキサン、ビス〔（1-エチル-3-オキセタニル）メトキシ〕シクロヘキサンや、ビス〔（1-エチル-3-オキセタニル）メトキシ〕ノルボルナンなどの脂環に1以上のオキセタン含有基が導入された化合物、エチレングリコールやプロピレングリコール、ネオペンチルアルコールなど脂肪族多価アルコールに、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタンのようなオキセタン含有アルコールを脱水縮合させたエーテル化合物）などが挙げられる。上述した脂肪族あるいは脂環オキセタン化合物は、3-エチル-3-ハロゲン化メチルオキセタンと該当するアルコールのアルカリ金属塩との脱塩反応など、公知の方法で製造することができる。

40

【0059】

また、芳香族骨格を含むオキセタン化合物としては、例えば1,4-ビス（（1-エチル-3オキセタニル）メトキシ）ベンゼン、1,3-ビス（（1-エチル-3オキセタニル）メトキシ）ベンゼン、4,4'-ビス（（3-エチル-3オキセタニル）メトキシ）ビフェニル、およびフェノールノボラックオキセタン類などが挙げられる。なかでも、商品名OXT-221（東亜合成製）で知られるジ〔1-エチル（3-オキセタニル）〕メチルエーテルや、オキセタン基を側鎖に有するアクリル化合物またはメタクリル化合物な

50

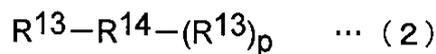
どを用いた場合は、特に粘度の上昇を抑えられるとともに、他のオキセタン化合物の場合と同程度の硬化加速効果を得ることができる。

【0060】

硬化速度の向上や印字画像の溶剤耐性に加えて、よりいっそうの粘度の低下および硬化速度の向上が要求される場合には、分散媒の一部として下記一般式(2)で表わされるビニルエーテル化合物を用いることが好ましい。かかるビニルエーテル化合物は、単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。なお、ビニルエーテル化合物としては、脂肪族グリコール誘導体やシクロヘキサジメタノールなどのメチレン基に結合したものが、通常よく知られている。こうしたビニルエーテル化合物は、カチオン重合性に乏しく、顔料により重合が顕著に阻害されるという問題を有していた。これに対して、下記一般式(2)で表わされるように、脂環式骨格、テルペノイド骨格あるいは芳香族骨格といった環式骨格にビニルエーテル基を直接有する化合物は、顔料と同時に存在した場合でも優れた硬化性を示すので好ましい。

10

【化2】



【0061】

上記一般式(2)中、 $R^{13}$ はビニルエーテル基および水酸基から選択され、その少なくともひとつはビニルエーテル基である。 $R^{14}$ は、脂環式骨格および芳香環を有する骨格から選択される( $p+1$ )価の環式基であり、 $p$ は0を含む正の整数である。ただし、 $R^{14}$ がシクロヘキサン環骨格であり、 $p$ が0の場合には、環上の少なくとも一つの炭素はケトン構造を有する。

20

【0062】

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

【0063】

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

30

【0064】

特に、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物は揮発性に富むため、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物が用いられる場合は、シクロヘキサン環は少なくともシクロヘキサノン環に酸化されていることが望ましい。上記ビニルエーテル化合物の合成方法としては、該当するアルコール化合物を原材料として、*J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, No. 8, 1590 (2002)に示された、石井らの合成方法を適用することによって好適に製造することができる。

40

【0065】

シクロヘキサジオールのジビニルエーテルは、ビニルエーテル化合物の中でも酸反応性に富むことから分散媒として望ましい。しかしながら、他のエーテル化合物と比較すると疎水性が若干高い。そこで、より多くの酸素を含有する極性の高い酸重合性化合物を添加して、分散安定性を高めることが望まれる。この場合、使用し得る化合物としては、例えば、複数の環状エーテルや環状カーボネート、および環状ラクトンなどを骨格に有する

50

化合物が挙げられる。

【0066】

上述したような分散媒へ顔料を分散させて、本発明の実施形態にかかる顔料分散体を得るには、種々の分散方法を採用することができる。それらは大別して、メディアレス分散法と、メディアによる分散法とに分類される。メディアレス分散法として代表的なものは、超音波分散、ジェット流分散、高速ディスクプレートによる分散、ホモジェナイザーなどが挙げられる。一方、メディア分散としては、硬質のビーズ（例えば、ジルコニアやガラス）とそれらとを高速で攪拌させるビーズミルを用いた方法などが知られている。

【0067】

一般にメディアレス分散方法は、顔料の凝集体をほぐすことには向いており、また、顔料と分散媒との副反応を低減することができる。しかしながら、顔料の一次粒子径（顔料が製造された際の本来の粒子サイズ）よりも小さくすることは困難である。一方、メディア分散方法では、一次粒子径よりも小さな粒径の顔料が得られるものの、顔料の破碎課程で活性な顔料表面が生成されて粒子が再凝集し、不安定な状態となりやすい。この傾向は、分散媒として反応性に富む材料が用いられる場合にさらに顕著となる。

【0068】

本発明の実施形態にかかる顔料分散体は、以下に説明するような本発明の実施形態にかかる方法により製造することが最も好ましい。すなわち、顔料に表面処理を施して官能基を付与し、表面修飾顔料を得る工程、

この表面修飾顔料に重量の5%以上37%以下の樹脂を被覆したる後、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の前記被覆顔料を1気圧で140以下の沸点を有する予備分散媒に分散された分散体前駆体を得る工程、または1気圧で140以下の沸点を有する予備分散媒中に、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の量の前記表面修飾顔料と、この表面修飾顔料重量の5%以上37%以下の樹脂とを加えて、前記表面修飾顔料と前記樹脂とを含む樹脂被覆顔料が前記予備分散媒中に分散された分散体前駆体を同時に得る工程、

前記分散体前駆体に、25における粘度が30 mPa・s以下であり、1気圧で150以上の沸点を有する本分散媒を加え、攪拌して混合物を得る工程、および、

前記混合物を70以下の減圧下で前記予備分散媒を留去して、前記本分散媒中に前記樹脂被覆顔料が分散されてなる顔料分散体を得る工程を具備する

方法である。こうした方法を採用することによって、分散媒と、顔料との反応による粘度上昇を極力抑えることが可能になった。

【0069】

顔料の表面修飾は、分散剤としての樹脂との結合性を高める目的で行なわれる。例えば、代表的な分散剤末端であるアミノ基との結合が強いカルボキシ基や、スルホン酸基を顔料表面に部分形成した場合には、顔料分散性を飛躍的に高めることが可能となる。こうした官能基で顔料表面を修飾するためには、例えば顔料結晶の表面を適当な酸化剤によって酸化したり、スルホン化剤などを作用させるといった手法を採用することができる。一般に、顔料に対して物理的吸着力の高いスルホン修飾化合物（シナジスト）を顔料表面に吸着させても、ある程度類似した効果が得られることが知られている。しかしながら、表面がスルホン化剤で直接修飾された表面修飾顔料は、シナジストと比較して顔料とスルホン酸基との結合力に優れ、格段に分散安定性が良好であることから本発明において好適に用いられる。

【0070】

官能基による修飾率は、例えば修飾元素が硫黄原子やリンなどを含む場合、EDXなどの表面分光分析法などによって直接的に測定可能であり、対象となる元素含有量が顔料の表面組成の0.1%程度以上であることが望まれる。ただし、修飾率が大きすぎる場合には、顔料の酸性度が強くなりすぎ、分散媒との反応し、凝集や増粘が加速されるおそれがあるため、最大でも30%程度にとどめておくことが好ましい。EDXなどにより求めにくいカルボン酸などの導入基の場合、修飾率は、吸着法などにより定量した表面積と、滴

10

20

30

40

50

定法などから見積もった修飾基の数から概算することが可能である。

【0071】

こうして得られた表面修飾顔料は、樹脂や、モノマーと反応させて一度カプセル化顔料を得た後、さらに予備分散媒に分散せしめるか、あるいは所定の予備分散媒中で樹脂やモノマーと反応させて直接、分散体前駆体を得る。予備分散媒は、1気圧で140以下の沸点を有するものであり、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル(イソ)ブチルケトン、3-ペンタノン、酢酸エチル、酢酸メチル、および酢酸ブチル等が用いられる。予備分散媒の溶解度パラメーターと、本分散媒の溶解度パラメーターとが大きく異なる場合には、適切な分散剤量が変化して樹脂の再凝集が生じやすくなる。好ましくは本分散媒に対して $\pm 5 \text{ MPa}^{1/2}$ 、より好ましくは $\pm 2 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の溶解度パラメーターを有する予備分散媒を用いることが望ましい。

10

【0072】

カプセル顔料および分散体前駆体の調製時における各成分の含有量は、得られる顔料分散体の特性に大きな影響を及ぼす。適切な量の分散媒を用いて分散が行なわれないと、顔料表面の活性点を樹脂で十分に被覆することができず、この場合には、引き続いて行なわれる本分散媒への置換課程で、再凝集が生じるおそれがある。したがって、分散媒全重量に対して10重量部以上41重量部以下の量となるように、表面修飾顔料が用いられる。一方の樹脂は、この顔料重量の5%以上37%以下の量で用いられる。

【0073】

カプセル顔料および分散体前駆体の調製時に、樹脂やモノマーは顔料表面の官能基と結合、またはその官能基を活性点として重合し、樹脂被覆顔料が生じる。但し、この際、適切な方法で、顔料をほぐしながら被覆を行なわないと、被覆顔料の大きさは小さくならない。通常、超音波照射下や、高速ジェット流、ビーズミル中などで反応を行なわないと粒子径は小さくならない。その時のプロセス条件によって、樹脂被覆顔料の顔料平均粒子径を制御することができる。カプセル化顔料の生成と顔料の粒子径確認は、例えば上記分散液を塗布乾燥し、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いて観察することにより、確認することができる。カプセル化されている場合、顔料粒子の表面にうっすらと膜が形成されているのを確認することができる。ただし、分散液内でのこのようなカプセル顔料の樹脂も含む粒子径は特定しにくく、通常は、動的光散乱のような粒子の運動測定によって、これらの粒子径を算出した値を粒子径とする。以上のようにして予備分散媒中に樹脂被覆顔料が分散されてなる分散体前駆体を得られる。

20

30

【0074】

分散体前駆体には、すでに説明したような粘度および沸点の条件を満たした本分散媒を加え、攪拌して混合物を得た後、予備分散媒を留去する。予備分散媒は、容量や与える熱量などによって一概に規定できないが、例えば、常圧 $\sim 30 \text{ mmHg}$ 、常温 $\sim 70$ で0.5 $\sim 3.0$ 時間、さらに $30 \sim 0.5 \text{ mmHg}$ で0.5 $\sim 3$ 時間加熱することによって、除去することができる。

【0075】

上述したような方法で顔料分散体を製造することによって、樹脂被覆顔料の平均粒子径が小さいのみならず、反応性に富む本分散媒との副反応による再凝集を最低限に抑えて、理想的な分散状態を達成することが可能となった。

40

【0076】

場合によっては、上述したような条件下で分散を行なっても、分散安定性上は問題ないレベルで凝集粒子が発生することがある。ここでの凝集粒子とは、粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ 以上のものをさす。こうした凝集粒子が存在すると、特にインクジェットインクの吐出の際に吐出エラーを生じやすくなることから、極力除くことが望まれる。凝集粒子は、濾過や遠心分離などの方法によって除去することができるが、本来の顔料濃度を損なうことが少なく簡便・低コストな遠心分離法がより好ましい。遠心分離の具体的な条件は、顔料、分散剤、容器サイズや、連続・バッチ式などの違いによって異なるが、通常は、 $2500 \text{ G}$ 乃至 $70000 \text{ G}$ の重力を、5分乃至3時間作用させて遠心分離処理を行なうことによ

50

って、凝集粒子を除くことが可能である。

【0077】

より厳密には、下記数式(A)で表わされるストークスの式を用いて、遠心容器サイズ、液粘度、粒子密度、遠心Gとの関係からこれらの遠心作用時間をおよそ概算することができる。

【数1】

$$\text{沈降速度} = \frac{G \times (\text{顔料の密度} - \text{分散媒の密度}) \times \text{粒子サイズ}}{18 \times (\text{分散媒の粘度})}$$

……数式(A)

10

【0078】

前記数式(A)式にしたがって、遠心容器のサイズの高さを、1ミクロンの顔料粒子が沈降するのに必要な時間とGを、顔料分散体に作用させることが望ましい。具体的には、顔料分散体中の凝集粒子は次のように制限されることが望ましい。すなわち、1ミリリットルに含有される1ミクロン以上の凝集粒子数を、 $1.6 \times 10^8$ 個以下に制限する。この範囲を超えて1ミクロン以上の凝集粒子が含有された場合には、インクジェットインクの吐出の際に吐出エラーを生じやすくなる。

【0079】

本発明の実施形態にかかる顔料分散体は、必要に応じて他の酸重合性化合物あるいは光酸発生剤を添加することによって、UV硬化型液体インク前駆体とすることができる。この前駆体とは、そのままでは感光性がないか、インクジェット吐出に必要な常温で30 mPa・s程度の粘度以下である状況が達成されていないインクジェットインクの前駆体を示す。例えばさらなる酸重合性化合物や、増感剤、界面活性剤や粘度安定剤など、所定の特性や物性を付与するための薬剤を添加して、液体インクが得られる。

20

【0080】

このような液体インクに光を照射した場合、光酸発生剤から酸が発生し、この酸は重合性化合物の架橋反応の触媒として機能するとともに、発生した酸はインク層内で拡散する。酸の拡散および酸を触媒とした架橋反応は、加熱することにより加速可能であり、この架橋反応は、ラジカル重合とは異なって、酸素の存在によって阻害されることがない。そのため、1つの光子で複数の架橋反応を生じさせることができ、高い感度を実現することができる。しかも、インク層の深部や吸収性のメディア内部でも架橋反応を速やかに進行させることができる。そのため、得られるインク層は、ラジカル重合系の場合と比較して密着性にも格段に優れる。

30

【0081】

したがって、このような液体インクを用いると、被印刷面に吐出した後に光照射および加熱を行なうことによって、インク層を速やかに非流動化することができる。すなわち、大規模な露光システムを必要とすることなく高品質な印刷物を得ることができる。しかも、このような液体インクでは、ラジカル重合を利用する液体インクとは異なり、発癌性のラジカル発生剤や皮膚刺激や臭気大きなラジカル重合性モノマーを使用する必要がない。

40

【0082】

さらに、液体インクにおける重合性化合物の溶媒全体に対する割合が十分に高い場合には、印刷時に有機溶剤が揮発することは殆どない。したがって、有機溶剤の揮発に起因した雰囲気汚染の問題を防止することが可能となり、排気設備や溶剤回収機構などが不要となる。こうした場合には、インク層を速やかに非流動化することができるため、性質が異なる様々な被印刷面に対して、しみなどを殆ど生じることなく容易に画像を定着させることができる。しかも、インク層の乾燥に伴う被印刷面の劣化を生じ難い。

【0083】

光照射により酸を発生する光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩、ジアゾニウム塩、キノンジアジド化合物、有機ハロゲン化物、芳香族スルフォネート化合物、バイスルフ

50

オン化合物、スルフォニル化合物、スルフォネート化合物、スルフォニウム化合物、スルファミド化合物、ヨードニウム化合物、スルフォニルジアゾメタン化合物、およびそれらの混合物などを使用することができる。

【0084】

これらの化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 3, 4, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン-4-ナフトキノンジアジドスルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムp-エチルフェニルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウム2-ナフチルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、2, 5-ジエトキシ-4-N-4'-メトキシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム-3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、2-メトキシ-4-N-フェニルフェニルジアゾニウム-3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、-メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレート、みどり化学社製MPI-103 (CAS.NO.(87709-41-9))、みどり化学社製BDS-105 (CAS.NO.(145612-66-4))、みどり化学社製NDS-103 (CAS.NO.(110098-97-0))、みどり化学社製MDS-203 (CAS.NO.(127855-15-5))、みどり化学社製Pyrogallol tritosylate (CAS.NO.(20032-64-8))、みどり化学社製DTS-102 (CAS.NO.(75482-18-7))、みどり化学社製DTS-103 (CAS.NO.(71449-78-0))、みどり化学社製MDS-103 (CAS.NO.(127279-74-7))、みどり化学社製MDS-105 (CAS.NO.(116808-67-4))、みどり化学社製MDS-205 (CAS.NO.(81416-37-7))、みどり化学社製BMS-105 (CAS.NO.(149934-68-9))、みどり化学社製TMS-105 (CAS.NO.(127820-38-6))、みどり化学社製NB-101 (CAS.NO.(20444-09-1))、みどり化学社製NB-201 (CAS.NO.(4450-68-4))、みどり化学社製DNB-101 (CAS.NO.(114719-51-6))、みどり化学社製DNB-102 (CAS.NO.(131509-55-2))、みどり化学社製DNB-103 (CAS.NO.(132898-35-2))、みどり化学社製DNB-104 (CAS.NO.(132898-36-3))、みどり化学社製DNB-105 (CAS.NO.(132898-37-4))、みどり化学社製DAM-101 (CAS.NO.(1886-74-4))、みどり化学社製DAM-102 (CAS.NO.(28343-24-0))、みどり化学社製DAM-103 (CAS.NO.(14159-45-6))、みどり化学社製DAM-104 (CAS.NO.(130290-80-1))、CAS.NO.(130290-82-3)、みどり化学社製DAM-201 (CAS.NO.(28322-50-1))、みどり化学社製CMS-105、みどり化学社製DAM-301 (CAS.No.(138529-81-4))、みどり化学社製SI-105 (CAS.No.(34694-40-7))、みどり化学社製NDI-105 (CAS.No.(133710-62-0))、みどり化学社製EPI-105 (CAS.No.(135133-12-9))、ダイセルUCB社製UVACURE1591、ランベルティ-社製ESACURE-1064などを挙げる事ができる。

【0085】

なかでも光酸発生剤としては、オニウム塩を使用することが望ましい。使用可能なオニウム塩としては、例えば、フルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、パラトルエンスルホネートアニオン、およびパラニトロトルエンスルホネートアニオンを対イオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、およびスルホニウム塩を挙げる事ができる

10

20

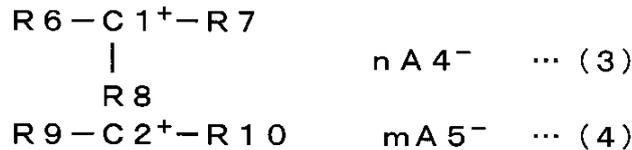
30

40

50

。特に、光酸発生剤は、下記一般式(3)および(4)に示すオニウム塩を含有していることが好ましい。この場合、感度と安定性との双方で有利である。

【化3】



【0086】

上記一般式中、R6乃至R10はそれぞれ芳香族基およびカルコゲニド原子と芳香族とを有する官能基の何れか一方を示し、C1乃至C2はそれぞれカルコゲニド原子を示し、A4およびA5はそれぞれPF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、およびCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>からなる群より選択されるアニオン種を示し、mおよびnは整数を示す。なお、ここでいう「カルコゲニド原子」はカルコゲン原子とカルコゲン原子よりも陽性な原子を意味する。また、「カルコゲン原子」は、硫黄、セレン、テルル、ポロニウム、または沃素原子を意味する。

10

【0087】

一般式(3)、(4)で表わされるオニウム塩は、硬化反応性が高く、しかも、常温での安定性に優れる。そのため、上述した液体インクが光を照射していない状態で硬化するのを抑制することができる。

20

【0088】

上記一般式(3)、(4)で表わされる化合物を光酸発生剤として使用する場合、熱的安定性や水分に対する安定性の観点から、カルコゲニド原子は硫黄原子またはヨウ素原子であることが好ましい。また、この場合、アニオン種は非有機酸、特にPF<sub>6</sub><sup>-</sup>であることが酸性度や熱的安定性の観点から望ましい。感光性能と併せた場合、フェニルスルフォニウム骨格を有するヘキサフルオロフォスフェート化合物は特に望ましい。

【0089】

光酸発生剤は、場合によって、増感色素をさらに含んでいてもよい。増感色素としては、例えば、アクリジン化合物、ベンゾフラビン類、ペリレン、アントラセン、およびレーザ色素類などを挙げるができる。

30

【0090】

さらに、光解離性を有する酸エステルなども、光酸発生剤として好適に用いることができる。そのような化合物としては、例えば、アルミシラノールのオルトニトロベンジルエステルを挙げるができる。

【0091】

液体インク中における光酸発生剤の含有量は、使用する光酸発生剤の酸発生効率や添加する色成分の量などに応じて設定することができる。例えば、顔料の濃度が5重量%程度である場合には、光酸発生剤の含有量は、液体インク中に含まれる酸の存在下で重合する溶媒100重量部に対して、通常、1重量部乃至10重量部である。光酸発生剤の溶媒100重量部に対する割合が1重量部未満である場合には、液体インクの感度が低くなる。一方、10重量部を超えると、インクの経時間的増粘が激しくなり塗膜性や光硬化後のインク膜の硬度が低下する。また、記録装置の配管やヘッド部材の腐食が生じることがある。光酸発生剤の含有量は、好ましくは2重量部乃至8重量部であり、より好ましくは2重量部乃至6重量部である。特に、より好ましい範囲であると、インクの保存安定性や、配管、ヘッド部材の腐食性も低減するため望ましいものとなる。

40

【0092】

上述した液体インクは、加熱を必要とする感光性インクであるため、安全性や臭気の観点からインクの揮発性は低いことが望まれる。具体的には、露光後、かつ80℃における揮発速度が、0.2mg/cm<sup>2</sup>・min以下であることが望ましい。ここでの揮発量は、例えば開口面積10cm<sup>2</sup>の容器を加熱した場合、毎分あたりの揮発量(mg)を示す

50

。この値は、容器の開口に依存するが、通常6 cm直径のシャーレに4 gのインクを収容して常圧下、加熱した際の値と定義している。この範囲を逸脱した組成のインクは、加熱時の揮発速度が大きすぎて安全性が損なわれるとともに、臭気が著しいものとなる。一方、揮発性が著しく乏しい、例えば $0.00001 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 以下のインクでは、通常は粘度が高くなってインクジェット吐出が困難である場合が多い。

【0093】

すでに説明したように、本発明の実施形態にかかる顔料分散体から調製される液体インクは、常温で少なくとも $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の流動性を有していることが望まれる。こうした性能を達成するため、上述してきたようなn種の酸重合性化合物が混合して含有される場合、下記数式(B)式で表わされる $\eta_t$ が $3 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$ 以上 $30 \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$ 以下

10

【数2】

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

【0094】

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

この範囲を逸脱すると、インクの吐出が著しく困難になるか、吐出の乱れによる像の乱れが生じやすい。

20

【0095】

上述した液体インクは、光を照射することにより硬化させて、インク層を形成する。特にその成分中に脂環や脂肪族骨格を多く含む場合、硬化後のインク層が十分な熱可塑性や再溶解性を有し、液体インクを像担持体上に吐出してインク層を形成した後、このインク層を記録媒体上に転写することができる。すなわち、液体インクを像担持体上に吐出してインク層を形成し、このインク層に光照射および加熱を行なうことによって硬化させる。さらに、このインク層に記録媒体を接触させた状態で圧力、あるいは圧力および熱の両方を加えることによって再流動化または可塑化させて、記録媒体上へ転写することができる。

【0096】

また、液体インクを記録媒体上に直接吐出した場合には、記録媒体上に形成したインク層に光照射および加熱を行なうことにより硬化または予備硬化させ、さらに、このインク層に熱を加えることによって本硬化させて記録媒体上に定着させることも可能である。

30

【0097】

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

40

【0098】

塩基性化合物としては、上述したような酸で重合する化合物中に溶解可能な任意の無機塩基および有機塩基を使用することができるが、その溶解性から有機塩基がより望ましい。有機塩基としては、アンモニアやアンモニウム化合物、置換または非置換アルキルアミン、置換または非置換の芳香族アミン、ピリジン、ピリミジン、およびイミダゾールなどのヘテロ環骨格を有する有機アミンが挙げられる。より具体的には、n-ヘキシルアミン、ドデシルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミ

50

ン、ジアザピシクロオクタン、ジアザピシクロウンデカン、3 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、ルチジン、2, 6 - ジ - t - ブチルピリジン、4 - メチルベンゼンスルホニルヒドラジド、4, 4' - オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、および1, 3 - ベンゼンジスルホニルヒドラジドのようなスルホニルヒドラジドなどが挙げられる。

#### 【0099】

塩基性化合物としては、アンモニウム化合物を用いることもできる。好ましいアンモニウム化合物は、第四級アンモニウム塩である。例えば、アンモニウム原子の置換基として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ドデシル、フェニル、ベンジルなどであり、対イオンが水酸イオン、 $^-\text{OR}$ であって(RはC1 ~ C4 アルキル基)、 $^-\text{OCOR}'$ (R'はアルキル、アリール、アルキルアリール)、 $\text{OCOO}^-$ 、 $\text{OSO}_2^-$ で表されるアニオンが好ましく用いられる。特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、および水酸化テトラブチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらの塩基性化合物は、1種あるいは2種以上を併用して用いることができる。

10

#### 【0100】

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

20

#### 【0101】

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

#### 【0102】

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

30

40

#### 【0103】

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

#### 【0104】

その他の窒素ヘテロ環化合物およびその誘導体としては、例えば、シノリン、3 - アセチルピペリジン、ピラジン、2 - メチルピラジン、メチルアミノピラジン、ピリダジン、2 - アミノピリミジン、2 - アミノ - 4, 6 - ジメチルピリミジン、2 - アミノ - 5 - ニ

50

トロピリミジン、2, 4, 6 - トリアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、ピロール、ピラゾール、1 - メチルピラゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、インダゾール、ベンゾトリアゾール、キナゾリン、キノリン、3 - アミノキノリン、3 - プロモキノリン、8 - カルボキシキノリン、3 - ヒドロキシキノリン、6 - メトキシキノリン、5 - メチルキノリン、キノキサリン、チアゾール、2 - アミノチアゾール、3, 4 - ジアザインドール、プリン、8 - アザプリン、インドール、およびインドリジン等を挙げることができる。

【0105】

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

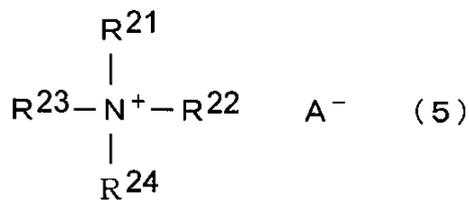
【0106】

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

【0107】

また、上述した塩基性化合物が、下記一般式(5)で表されるようなアニオンと塩を形成し、しかもアニオンの酸性度が低い場合には、化合物自体が弱い塩基としての作用があるので、同様に用いることができる。

【化4】



【0108】

上記一般式(5)中、 $A^-$ はスルフォネートアニオンまたはカルボキシルアニオンを有する化合物、 $R^{21}$ ないし $R^{24}$ は同一であっても異なってもよく、置換または非置換の芳香族基、水素原子、ヒドロキシル基、置換または非置換の芳香族基、置換または非置換のアルキル基である。) 30

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

【0109】

液体インクまたは顔料分散体を含むその前駆体における塩基性化合物または塩基性を発現する化合物は、光酸発生剤の総モル量に対して、30モル%以下1モル%以上の割合で配合されることが望ましい。より好ましくは、15モル%以下2モル%以上である。この範囲を逸脱すると、感度が著しく低下するかあるいは粘度の安定化効果がなくなる。

【0110】

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

【0111】

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

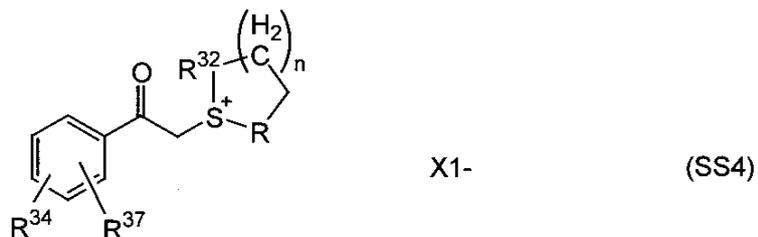
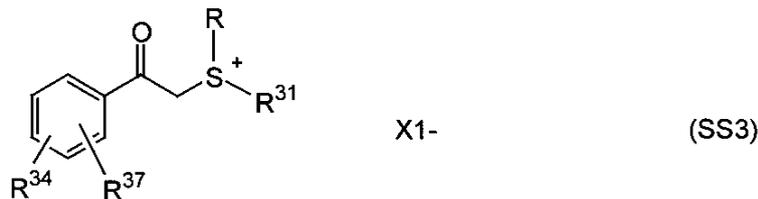
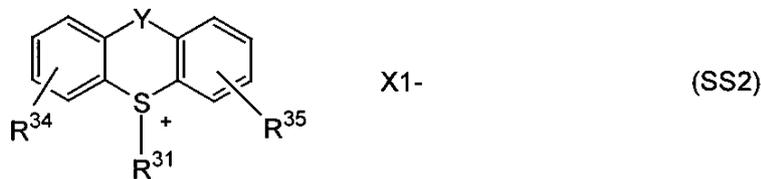
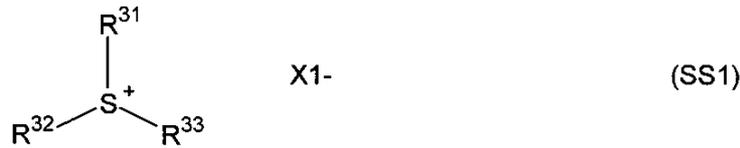
10

20

30

40

## 【化5】



## 【0112】

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

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

## 【0113】

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

## 【0114】

$X1^-$ としては、水酸イオン、 $OR$ は $C1\sim C4$ アルキル基本、 $OCOR'$  ( $R'$ はアル

10

20

30

40

50

キル基、アリール基またはアルキルアリール基)、 $\text{O C O O}^-$ 、 $\text{O S O O}^-$  で表されるアニオンが挙げられる。

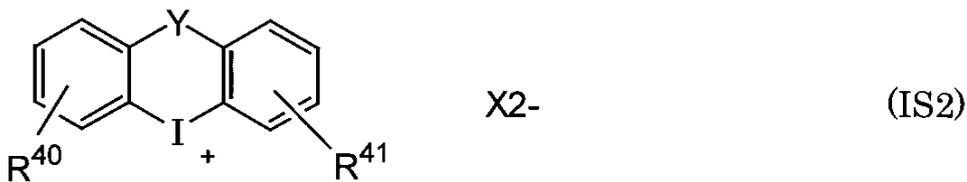
## 【0115】

ヨードニウム化合物としては、下記一般式 (IS1) - (IS4) で示される化合物が好ましい。

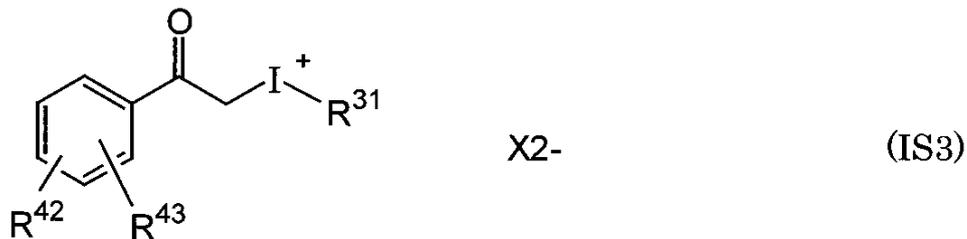
## 【化6】



10



20



30

## 【0116】

上記一般式中、 $\text{R}^{38}$ 、 $\text{R}^{39}$ は、おのおのアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、あるいはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、フェノキシ基、チオフェノール基、フェニルスルホニル基またはフェニルスルフェニル基によりモノ、ジまたはトリ置換されたアリール基である。Yは $\text{C H}_2$ 、OまたはSであり、 $\text{R}^{40}$ 、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ は、おのおのアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、nは5または6であり、 $\text{X2}^-$ は、塩基性陰イオンである。

40

## 【0117】

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

## 【0118】

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

50

## 【0119】

X<sup>2-</sup>としては、好ましくは水酸イオン、<sup>-</sup>ORはC1~C4アルキル基本、<sup>-</sup>OCOR' (R'はアルキル基、アリール基、アルキルアリール基)、OCOO<sup>-</sup>、OSO<sup>-</sup>で表わされるアニオンが挙げられる。

## 【0120】

スルホニウム化合物、ヨードニウム化合物として特に好ましいものとしては、例えば、トリフェニルスルフォニウムアセテート、水酸化トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムフェノレート、水酸化トリス-(4-メチルフェニル)スルホニウム、トリス-(4-メチルフェニル)スルホニウムアセテート、トリス-(4-メチルフェニル)スルホニウムフェノレート、水酸化ジフェニルヨードニウム、ジフェニルヨードニウムアセテート、ジフェニルヨードニウムフェノレート、水酸化ビス-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムアセテート、ビス-(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムフェノレート、チオフェニル置換されたトリフェニルスルフォニウムアセテートや、チオフェニル置換されたトリフェニルスルフォニウムヒドロキサイドなどが挙げられる。

10

## 【0121】

上述の塩基性化合物に加えて、他の塩基性化合物を添加することもできる。また、使用される光酸発生剤がオニウム塩の場合は、光酸発生剤と塩基性化合物とが同種の化合物であることが好ましい。例えば、両者がスルホニウム系化合物やヨードニウム系化合物の場合には、感度、保存安定性の点で良好な結果が得られる。

20

## 【0122】

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

## 【0123】

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

30

## 【0124】

本実施形態に係る液体インクは、通常、水または有機溶剤のような揮発成分を極力含まないように調製することが望まれる。しかしながら、上述した光酸発生剤などの経時的析出などを押さえるために、例えばメチルエチルケトン、プロピレングリコール系溶媒、乳酸エチルのような、比較的 안전한溶剤を微量含有してもよい。なかでも、メチルエチルケトンのようなケトン系有機溶剤を全分散媒に対して5%以内含有することは、分散安定性の観点からも望ましいものとなる。

40

## 【0125】

また、例えば排気機構や溶媒回収機構を設けた場合には、所望の印刷物を得る目的などで、比較的少量の有機溶媒を含有させることができる。この場合、安全性の観点からは、水、エタノールやプロパノール類のようなアルコール類、アイソパーやテルペンのような石油成分を使用することが望ましい。

## 【0126】

本実施形態にかかる顔料分散体から調製される液体インクは、上述したように、その像

50

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

**【 0 1 2 7 】**

特定の分散媒を用いて、特定の樹脂被覆顔料として顔料が分散されているので、本発明の実施形態にかかる顔料分散体は、適切な粘度を有するとともに分散安定性も良好である。こうした顔料分散体を用いて調製されるUV硬化型インクジェットインクは、粘度変化が小さく、成分安定で分散劣化の問題が少ない。したがって、インクジェット記録に適用した場合には、吐出エラーなしに印字を行なうことが可能であり、抜けのない優れた品質の印刷物を得ることができる。

10

**【 0 1 2 8 】**

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

**【 0 1 2 9 】**

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

20

**【 0 1 3 0 】**

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

**【 0 1 3 1 】**

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

30

**【 0 1 3 2 】**

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

40

**【 0 1 3 3 】**

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

**【 0 1 3 4 】**

加熱機構6としてのヒーターは、記録媒体2上のインク層を加熱して、酸を触媒とした

50

架橋反応を促進する。具体的には、ヒーターとしては、例えば、赤外ランプ、発熱体を内蔵したローラ（熱ローラ）、温風または熱風を吹き出すプロワなどを使用することができる。

【0135】

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

【0136】

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

10

【0137】

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

【0138】

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

20

【0139】

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

【0140】

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

30

【0141】

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

40

【0142】

例えば、光源を冷却した気流を紙面や搬送/保持機構内に再導入して、加熱に用いる機構を有する百w以上の出力の光源が該当する。光源の熱の還元による記録媒体の到達温度は、上述したヒーターによる加熱と同程度の効果が得られる温度とすればよい。好ましい温度は、加熱時間に依存するが、通常少なくとも60以上、より好ましくは80から100である。また、露光速度が数m/秒と高速な場合には、瞬間的に加熱されるために180程度の高温としてもよい。

【0143】

光源5として、例えば可視光に加えて赤外光を発生し得るものを使用した場合には、光

50

照射と同時に加熱を行なうことができる。この場合には、硬化を促進させることができるので好ましい。

【0144】

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

10

【0145】

このような記録方法とインクにより形成された画像は、印字品質のみならず、硬化性能が高いため、硬度、密着性、耐光性の3点から優れたものとなりうる。

【0146】

以下、具体例を示して本発明の実施形態を詳細に説明する。

(実施例I：表面修飾顔料の作製)

種々の顔料に表面処理を施してスルホン酸基を結合させて、スルホン酸化顔料を製造した。

【0147】

(実施例I-1)

カーボンブラック 100g、バナジウムアセチルアセトナート[V(acac)3] 0.1モルの混合液を、クロロホルム中、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>) (0.5atm=50.5kPa)および酸素(0.5atm=50.5kPa)の雰囲気下、24KHz、300Wの超音波分散ヘッドで処理しつつ、60℃で4時間攪拌した。反応液を水洗した後、クロロホルムを分別した。

20

【0148】

減圧下でクロロホルムを除去して表面修飾カーボンブラック(I-K)を得て、これを減圧乾燥した。元素分析により同定したスルホン酸修飾率は、EDX元素分析法により全カーボン表面の1.4%と推測された。また、IR吸収の3200cm<sup>-1</sup>付近にブロードな吸収が現れ、同時に表面に水酸基が発生している様子がみられた。

30

【0149】

他の市販のカーボンブラック(CB)数種類に上述の方法を適用したところ、同様にスルホン酸基で修飾されたカーボンブラックを得られることが確認された。

【0150】

(実施例I-2)

カーボンブラックをPigment Yellow 180に変更した以外は前述の(実施例I-1)と同様の手法により、表面修飾イエロー顔料(I-Y)を得た。EDX元素分析法により同定したスルホン酸修飾率は全顔料表面の0.9%と推測され、同時に表面に水酸基が発生している様子がみられた。

【0151】

他の市販のベンズイミダゾロン系顔料数種に上述の方法を適用したところ、同様にスルホン酸基で修飾されたイエロー顔料が得られることが確認された。

40

【0152】

(実施例I-3)

カーボンブラックをPigment Red 122に変更した以外は前述の(実施例I-1)と同様の手法により、表面修飾マゼンタ顔料(I-M)を得た。EDX元素分析により同定したスルホン酸修飾率は全顔料表面の1.2%と推測され、同時に表面に水酸基が発生している様子がみられた。

【0153】

他の市販のキナクリドン系顔料数種に上述の方法を適用したところ、同様にスルホン酸

50

修飾されたマゼンタ顔料が得られることが確認された。

【0154】

(実施例 I - 4)

カーボンブラックを Pigment Blue 15 : 3 に変更した以外は同様にして、表面修飾シアン顔料 (I - C) を得た。EDX 元素分析法により同定したスルホン酸修飾率は全顔料表面の 1.8% と推測された。同時に表面に水酸基が発生している様子がみられた。

【0155】

他の市販のフタロシアニン系顔料数種に上述の方法を適用したところ、同様にスルホン酸修飾されたシアン顔料が得られることが確認された。

10

【0156】

得られた表面修飾顔料を用いて、以下のような手法によりカプセル化顔料が分散された顔料分散体を調製した。

【0157】

(実施例 II : 顔料分散体の製造)

実施例 I - 1 で作製した表面修飾カーボンブラック 60 g を、1500 g の純水中に加え、30分攪拌してスラリーを得た。このスラリーに、エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製エポリド) を溶解したトルエン 60 g を少量づつ添加して攪拌した。水に分散していたカーボンブラックは徐々にトルエン側に移行したので、これをろ別して、真空乾燥した。その後、オゾン処理により表面に再凝集防止処理を施し、これをカプセル化ブラック顔料 (II - K) とした。この顔料を TEM (透過型電子顕微鏡) を用いて観測したところ、顔料の表面にエポキシ樹脂によるカプセル状の膜が形成されていることが確認された。

20

【0158】

さらに、表面修飾カーボンブラックを、表面修飾イエロー顔料 (I - Y)、表面修飾マゼンタ顔料 (I - M)、および表面修飾シアン顔料 (I - C) に変更した以外は同様の手法により、カプセル化イエロー顔料 (II - Y)、カプセル化マゼンタ顔料 (II - M)、およびカプセル化シアン顔料 (II - C) をそれぞれ得た。

【0159】

次に、使用するエポキシ樹脂の量を変化させて、顔料を調整し、さらに 0.3 ミリのジルコニアビーズとビーズミルを用いて、予備分散媒としてのメチルエチルケトン (MEK) に再分散させて、分散体前駆体を得た。それぞれの分散体前駆体に対し、本分散剤としてのリモネンジオキサイド (ダイセル化学社セロキサイド 3000) を等量添加した。これを 1 時間攪拌した後、50 50 mmHg で攪拌しつつ 1 時間加熱し、さらに 5 mmHg で 3 時間加熱して MEK を除去した。このようにして、下記表 1 に示すような種々の顔料分散体を製造した。本実施例で得られた顔料分散体においては、分散媒としてのリモネンジオキサイド (C 3000) 中にカプセル化顔料が分散されている。

30

【0160】

なお、未処理のカーボンブラックをビーズミルでリモネンジオキサイドに直接分散させて比較例 1 の分散体を調製し、下記表 1 に記載した。

【表 1】

表 1

顔料記号	顔料種類	顔料含有量 (%)	樹脂含有量 (%)	分散媒	備考
II-K(5)	CB	27	5	C3000	分散安定性不良
II-K(10)	CB	27	10	C3000	
II-K(20)	CB	27	20	C3000	
II-K(30)	CB	27	30	C3000	
II-K(35)	CB	27	35	C3000	粘度高い
II-K(A)	CB	1	30	C3000	色感なし
II-K(B)	CB	3	30	C3000	色感薄
II-K(C)	CB	10	30	C3000	
II-K(D)	CB	30	30	C3000	
II-K(E)	CB	35	30	C3000	部分沈殿観測
II-Y(10)	P.Y.180	27	10	C3000	分散安定性不良
II-Y(15)	P.Y.180	27	15	C3000	
II-Y(30)	P.Y.180	27	30	C3000	
II-Y(40)	P.Y.180	27	40	C3000	粘度やや高い
II-Y(45)	P.Y.180	27	45	C3000	粘度高い
II-C(5)	P.B.15:3	27	5	C3000	分散安定性不良
II-C(10)	P.B.15:3	27	10	C3000	
II-C(20)	P.B.15:3	27	20	C3000	
II-C(30)	P.B.15:3	27	30	C3000	
II-C(35)	P.B.15:3	27	35	C3000	粘度高い
II-C(A)	P.B.15:3	1	30	C3000	色感なし
II-C(B)	P.B.15:3	3	30	C3000	色感薄
II-C(C)	P.B.15:3	10	30	C3000	
II-C(D)	P.B.15:3	30	30	C3000	
II-C(E)	P.B.15:3	35	30	C3000	部分沈殿観測
II-M(15)	P.R.122	27	15	C3000	分散安定性不良
II-M(20)	P.R.122	27	20	C3000	
II-M(30)	P.R.122	27	30	C3000	
II-M(40)	P.R.122	27	40	C3000	粘度やや高い
II-M(45)	P.R.122	27	45	C3000	粘度高い
比較例 1	CB	27	30	C3000	粘度極度に高い

\* 顔料含有量は全分散媒重量に対する%、樹脂含有量は顔料重量に対する%を示す。

## 【0161】

(実施例III：顔料分散体の製造)

実施例I-1で作製した表面修飾カーボンブラック(I-K)に微量のアンモニアを加え、加熱して一部のスルホン基を変性した。この変性顔料15g、酸価が100の数平均分子量12500のアクリル-スチレン系共重合樹脂とメラミン樹脂との1:1混合体の50%溶液、および予備分散媒としてのMPK(メチルプロピルケトン)を混合し、ジルコニアビーズとビーズミル分散機とを用いて分散しながら、マイクロカプセル化を行なった。

## 【0162】

こうして得られた反応液に1gのジメチルアミノエタノールを加え、表面に親水性基を生成させた後、さらにシランカップリング剤を加えてカプセルを不溶化処理した。その後、還留エージングすることにより、マイクロカプセル化顔料(III-K)のMPK溶液(分

10

20

30

40

50

散体前駆体)を得た。この分散体前駆体を乾燥しTEM(透過型電子顕微鏡)を用いて観測したところ、顔料の表面にアクリルースチレン系共重合樹脂とメラミン樹脂とを主成分としたカプセル状の膜が形成されていることが確認できた。

【0163】

さらに、表面修飾カーボンブラックを、表面修飾イエロー顔料(I-Y)、表面修飾マゼンタ顔料(I-M)、および表面修飾シアン顔料(I-C)に変更した以外は同様の手法により、カプセル化イエロー顔料(III-Y)、カプセル化マゼンタ顔料(III-M)、およびカプセル化シアン顔料(III-C)それぞれのMPK溶液(分散体前駆体)を得た。

【0164】

次に、使用する樹脂の量を変化させた分散体前駆体を調製し、それぞれの分散体前駆体に対して、本分散媒としてのシクロヘキサンの1,4ジビニルエーテル化合物(CHDV)を等量添加した。これを1時間攪拌した後、50 50 mmHgで攪拌しつつ1時間加熱し、さらに5 mmHgで3時間加熱してMPKを除去した。このようにして、下記表2に示すような種々の顔料分散体を製造した。本実施例で得られた顔料分散体においては、分散媒としてのシクロヘキサン1,4ジビニルエーテル(CHDV)中にカプセル化顔料が分散されている。

【0165】

なお、未処理のカーボンブラックをシクロヘキサン1,4ジビニルエーテルに直接分散させて比較例2の分散体を調製し、下記表2に記載した。

10

20

【表 2】

表 2

顔料記号	顔料種類	顔料含有量 (%)	樹脂含有量 (%)	分散媒	備考
Ⅲ-K(5)	CB	2.5	5	CHDV	分散安定性不良
Ⅲ-K(10)	CB	2.5	1.0	CHDV	分散安定性不良
Ⅲ-K(20)	CB	2.5	2.0	CHDV	
Ⅲ-K(30)	CB	2.5	3.0	CHDV	
Ⅲ-K(35)	CB	2.5	3.5	CHDV	
Ⅲ-Y(10)	P.Y.180	2.5	1.0	CHDV	チクソ性あり
Ⅲ-Y(15)	P.Y.180	2.5	1.5	CHDV	分散安定性不良
Ⅲ-Y(30)	P.Y.180	2.5	3.0	CHDV	
Ⅲ-Y(40)	P.Y.180	2.5	4.0	CHDV	
Ⅲ-Y(45)	P.Y.180	2.5	4.5	CHDV	チクソ性あり
Ⅲ-Y(A)	P.Y.180	1	3.0	CHDV	色感なし
Ⅲ-Y(B)	P.Y.180	3	3.0	CHDV	色感薄
Ⅲ-Y(C)	P.Y.180	1.0	3.0	CHDV	
Ⅲ-Y(D)	P.Y.180	3.0	3.0	CHDV	
Ⅲ-Y(E)	P.Y.180	3.5	3.0	CHDV	部分沈殿観測
Ⅲ-C(5)	P.B.15:3	2.5	5	CHDV	チクソ性あり
Ⅲ-C(10)	P.B.15:3	2.5	1.0	CHDV	分散安定性不良
Ⅲ-C(20)	P.B.15:3	2.5	2.0	CHDV	
Ⅲ-C(30)	P.B.15:3	2.5	3.0	CHDV	
Ⅲ-C(35)	P.B.15:3	2.5	3.5	CHDV	
Ⅲ-M(15)	P.R.122	2.5	1.5	CHDV	チクソ性あり
Ⅲ-M(20)	P.R.122	2.5	2.0	CHDV	チクソ性あり
Ⅲ-M(30)	P.R.122	2.5	3.0	CHDV	
Ⅲ-M(40)	P.R.122	2.5	4.0	CHDV	
Ⅲ-M(45)	P.R.122	2.5	4.5	CHDV	チクソ性あり
Ⅲ-K(30)V	CB	2.5	3.0	CHV	
Ⅲ-K(30) OXT	CB	2.5	3.0	OXT	
比較例 2	CB	2.5	3.0	CHDV	数日中に固化

\* 顔料含有量は全分散媒重量に対する%、樹脂含有量は顔料重量に対する%を示す。

## 【0166】

(実施例Ⅳ：顔料分散液の製造)

実施例Ⅰ-1で作製した面処理カーボンブラック(Ⅰ-K)と、樹脂としての末端アミノ基を有するポリエステル樹脂(アビシア社：ソルスパース)とを、予備分散媒としてのMEKに添加し、ホモジェナイザーで予備分散処理を施した。その後、0.3ミリのジルコニアビーズとビーズミルで1時間循環処理して、マイクロカプセル化顔料(Ⅳ-K)のMEK溶液(分散体前駆体)を得た。

## 【0167】

この分散体前駆体を乾燥しTEM(透過型電子顕微鏡)を用いて観測したところ、顔料の表面にポリエステル樹脂からなる膜が形成されていることが確認された。

## 【0168】

さらに、表面修飾カーボンブラックを、表面修飾イエロー顔料(Ⅰ-Y)、表面修飾マゼンタ顔料(Ⅰ-M)、および表面修飾シアン顔料(Ⅰ-C)に変更した以外は同様の手法により、カプセル化イエロー顔料(Ⅳ-Y)、カプセル化マゼンタ顔料(Ⅳ-M)、およびカプセル化シアン顔料(Ⅳ-C)それぞれのMEK溶液(分散体前駆体)を得た。

## 【 0 1 6 9 】

次に、使用する樹脂の量を変化させた分散体前駆体を調製し、それぞれの分散体前駆体に対して、本分散媒としてのネオペンタンのジジグリシジルエーテル化合物（阪本薬品工業：商品名：SR-NPG）を等量添加して1時間攪拌した。その後、50 50 mmHgで攪拌しつつ1時間加熱し、さらに5 mmHgで3時間加熱してMEKを除去した。このようにして、下記表3に示すような種々の顔料分散体を製造した。本実施例で得られた顔料分散体においては、溶媒としてのSR-NPG中にカプセル化顔料が分散されている。

## 【 0 1 7 0 】

なお、未処理のカーボンブラックをSR-NPGに直接分散させて比較例3の分散体を調製し、下記表3に記載した。

## 【表3】

表 3

顔料記号	顔料種類	顔料含有量 (%)	樹脂含有量 (%)	分散媒	備考
IV-K(5)	CB	2.7	5	SR-NPG	分散安定性不良
IV-K(10)	CB	2.7	10	SR-NPG	
IV-K(20)	CB	2.7	20	SR-NPG	
IV-K(30)	CB	2.7	30	SR-NPG	
IV-K(35)	CB	2.7	35	SR-NPG	粘度高い
IV-Y(10)	P.Y.180	2.7	10	SR-NPG	分散安定性不良
IV-Y(15)	P.Y.180	2.7	15	SR-NPG	
IV-Y(30)	P.Y.180	2.7	30	SR-NPG	
IV-Y(40)	P.Y.180	2.7	40	SR-NPG	粘度やや高い
IV-Y(45)	P.Y.180	2.7	45	SR-NPG	粘度高い
IV-C(5)	P.B.15:3	2.7	5	SR-NPG	分散安定性不良
IV-C(10)	P.B.15:3	2.7	10	SR-NPG	
IV-C(20)	P.B.15:3	2.7	20	SR-NPG	
IV-C(30)	P.B.15:3	2.7	30	SR-NPG	
IV-C(35)	P.B.15:3	2.7	35	SR-NPG	粘度高い
IV-M(15)	P.R.122	2.7	15	SR-NPG	分散安定性不良
IV-M(20)	P.R.122	2.7	20	SR-NPG	
IV-M(30)	P.R.122	2.7	30	SR-NPG	
IV-M(40)	P.R.122	2.7	40	SR-NPG	粘度やや高い
IV-M(45)	P.R.122	2.7	45	SR-NPG	粘度高い
IV-M(A)	P.R.122	1	30	SR-NPG	色感なし
IV-M(B)	P.R.122	3	30	SR-NPG	色感薄
IV-M(C)	P.R.122	10	30	SR-NPG	
IV-M(D)	P.R.122	30	30	SR-NPG	
IV-M(E)	P.R.122	35	30	SR-NPG	部分沈殿観測
比較例3	CB	2.7	30	SR-NPG	粘度極度に高い

\* 顔料含有量は全分散媒重量に対する%、樹脂含有量は顔料重量に対する%を示す。

## 【 0 1 7 1 】

（実施例V）

実施例II乃至IVで調製した顔料分散液を、それぞれの分散媒で希釈し、希釈後の粒子径 ( $d_1$ )、および加速試験後の粒子径 ( $d_2$ ) を調べた。希釈後の粒子径をマルバーン社製 H P P S 測定器により測定して求めた Z 平均粒子径であり、熱加速試験後の粒子径は、60 2 週間保管後の熱加速試験後の粒子径である。

## 【 0 1 7 2 】

初期の粒子径 ( $d_0$ ) からの増加率により、次のように分散安定性を評価した。

## 【 0 1 7 3 】

(希釈後)  $S_D = ((d_1 - d_0) / d_0)$

A :  $S_D < 1.2$

B :  $1.2 \leq S_D < 2$

C :  $S_D \geq 2$

(加速試験後)  $S_A = ((d_2 - d_0) / d_0)$

A :  $S_A < 1.2$

B :  $1.2 \leq S_A < 2$

C :  $S_A \geq 2$

得られた結果を、下記表 4 乃至 6 にまとめる。

【表4】

表 4

加 工 化 顔 料	初 期 粒 子 径 (nm)	希 釈 後		加 速 試 験 後		備 考
		粒 子 径 (nm)	安 定 性	粒 子 径 (nm)	安 定 性	
II-K(5)	240	1350	C	650	C	分散安定性不良
II-K(10)	230	245	A	232	A	
II-K(20)	135	145	A	138	A	
II-K(30)	135	140	A	135	A	
II-K(35)	250	250	A	340	B	加速で粘度が大幅に上昇
II-K(A)	135	140	A	135	A	色感なし
II-K(B)	135	140	A	135	A	色感薄
II-K(C)	135	140	A	135	A	
II-K(D)	145	145	A	138	A	
II-K(E)	250	250	A	340	B	加速で沈殿増大
II-Y(10)	190	1750	C	760	C	分散安定性不良
II-Y(15)	150	154	A	155	A	
II-Y(30)	145	145	A	146	A	
II-Y(40)	160	172	A	320	A	加速で粘度が上昇
II-Y(45)	220	254	A	360	B	加速で粘度が大幅に上昇
II-C(5)	180	2300	C	1250	C	分散安定性不良
II-C(10)	150	165	A	390	C	
II-C(20)	141	142	A	145	A	
II-C(30)	130	132	A	132	A	
II-C(35)	135	140	A	210	B	加速で粘度が大幅に上昇
II-C(A)	135	140	A	142	A	色感なし
II-C(B)	137	137	A	139	A	色感薄
II-C(C)	135	135	A	138	A	
II-C(D)	132	133	A	135	A	
II-C(E)	131	141	A	182	B	加速で沈殿増大
II-M(15)	192	1370	C	895	C	分散安定性不良
II-M(20)	180	222	B	180	A	
II-M(30)	171	172	A	175	A	
II-M(40)	165	165	A	170	A	加速で粘度が上昇
II-M(45)	166	175	A	236	B	加速で粘度が大幅に上昇
比較例1	148	150	A	356	C	加速で固化

\* C3000により希釈

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

【表 5】

表 5

加 〃 化 顔料	初期 粒子径 (nm)	希釈後		加速試験後		備考
		粒子径 (nm)	安定性	粒子径 (nm)	安定性	
Ⅲ-K(5)	250	1450	C	950	C	分散安定性不良
Ⅲ-K(10)	241	247	A	237	A	
Ⅲ-K(20)	145	152	A	147	A	
Ⅲ-K(30)	141	143	A	145	A	
Ⅲ-K(35)	263	259	A	395	B	加速で粘度が上昇
Ⅲ-Y(10)	155	1650	C	1269	C	分散安定性不良
Ⅲ-Y(15)	151	154	A	155	A	
Ⅲ-Y(30)	138	143	A	148	A	
Ⅲ-Y(40)	145	153	A	277	B	加速で粘度が上昇
Ⅲ-Y(45)	246	248	A	395	B	加速で粘度が上昇
Ⅲ-Y(A)	140	145	A	149	A	色感なし
Ⅲ-Y(B)	143	150	A	148	A	色感薄
Ⅲ-Y(C)	139	142	A	145	A	
Ⅲ-Y(D)	139	145	A	151	A	
Ⅲ-Y(E)	142	146	A	237	B	加速で沈殿増大
Ⅲ-C(5)	195	3120	C	2232	C	分散安定性不良
Ⅲ-C(10)	159	165	A	159	A	
Ⅲ-C(20)	155	159	A	161	A	
Ⅲ-C(30)	143	144	A	143	A	
Ⅲ-C(35)	156	192	B	320	B	加速で粘度が上昇
Ⅲ-M(15)	225	1540	C	927	C	分散安定性不良
Ⅲ-M(20)	201	230	A	221	A	
Ⅲ-M(30)	181	182	A	185	A	
Ⅲ-M(40)	172	174	A	179	A	
Ⅲ-M(45)	176	195	A	298	B	加速で粘度が上昇
Ⅲ-K(30)V	130	136	A	135	A	
Ⅲ-K(30) OXT	135	140	A	141	A	
比較例2	142	150	A	1244	C	加速で固化

\* CHDV により希釈。但しⅢ-K(30)V、Ⅲ-K(30)OXT はそれぞれ CHV、OXT で希釈。

【 0 1 7 5 】

【表 6】

表 6

加 <sup>o</sup> セル化 顔料	初期 粒子径 (nm)	希釈後		加速試験後		備考
		粒子径 (nm)	安定性	粒子径 (nm)	安定性	
IV-K(5)	245	1322	C	722	C	分散安定性不良
IV-K(10)	232	229	A	236	A	
IV-K(20)	138	138	A	139	A	
IV-K(30)	136	139	A	139	A	
IV-K(35)	295	322	A	475	B	加速でチクソ性発現
IV-Y(10)	165	1420	C	887	C	分散安定性不良
IV-Y(15)	146	151	A	153	A	
IV-Y(30)	138	143	A	143	A	
IV-Y(40)	155	179	A	253	B	加速でチクソ性発現
IV-Y(45)	286	259	A	368	B	加速でチクソ性発現
IV-C(5)	177	1225	C	1220	C	分散安定性不良
IV-C(10)	142	144	A	145	A	
IV-C(20)	142	155	A	152	A	
IV-C(30)	135	140	A	141	A	
IV-C(35)	166	181	A	247	B	加速でチクソ性発現
IV-M(15)	195	970	C	1896	C	加速でチクソ性発現
IV-M(20)	192	213	A	209	A	
IV-M(30)	179	187	A	179	A	
IV-M(40)	172	172	A	176	A	
IV-M(45)	182	206	A	325	B	加速でチクソ性発現
IV-M(A)	177	181	A	185	A	色感なし
IV-M(B)	175	188	A	179	A	色感薄
IV-M(C)	182	190	A	190	A	
IV-M(D)	176	187	A	185	A	
IV-M(E)	190	200	A	340	B	加速で沈殿増大
比較例3	141	162	A	1930	C	加速で粘度が上昇

\* SR-NPGにより希釈

【 0 1 7 6 】

上記表 4 の結果から、カーボンブラックの場合には、分散媒の全重量に対して 3 重量部以上 2 8 重量部以下の割合で含有されていると、色彩および分散安定性が良好であることがわかる。こうした傾向は、他の色の顔料でも同様であった。

【 0 1 7 7 】

また、表 4 乃至表 6 に示されるように、顔料の種類に応じて最適な樹脂量が異なる。最適な樹脂量は、例えば、カーボンブラックの場合には、顔料重量に対して 1 0 % 以上 3 0 % 以下であり、ベンズイミダゾロン系イエロー顔料の場合には、顔料重量に対して 1 5 % 以上 3 9 % 以下である。また、フタロシアニン系シアン顔料の場合には、顔料重量に対して 1 0 % 以上 3 0 % 以下であり、キナクリドン系マゼンタ顔料の場合には、顔料重量に対して 2 0 % 以上 3 9 % 以下であることがわかる。いずれの場合も、これらの範囲より小さい場合には分散安定性が悪く、越えた場合には粘度などの問題が大きくなる。

【 0 1 7 8 】

各カチオン重合性化合物（分散媒）に顔料を直接分散させてなる比較例 1 乃至 3 では、いずれの場合も加速試験により固化または増粘することが確認された。これは、顔料や樹脂と分散媒との反応に起因するものと推測される。

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

50

また、上記記してきたカプセル顔料及び分散方法を、以下のカチオン重合性化合物に適用した結果、同様に粘度、粒径等が安定であることが確認できた。

【0180】

OXT（ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル：東亜合成製商品名OXT221）、

CHV（シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル：商品名：ISPジャパン：ラピキュアCHVE）

（実施例VI）

実施例IIで調製した顔料分散液II-K(30)を、6ヶ月間放置したところ、粘度は初期72.3 mPa・sから85.4 mPa・sまで上昇したが、全分散媒(C3000)量に対して0.5%のジメチルアニリン(DA)を添加することによって、粘度の上昇を抑制することができた。この場合、6ヵ月放置後の粘度は、76.0 mPa・sと非常に安定であった。

10

【0181】

いずれのリモネジオキサイド含有系においても、粘度安定剤として塩基性化合物を添加することが有効であることがわかった。

【0182】

（実施例VII：液体インクの調製）

前記表1乃至3に示した分散液から良好なものをいくつか用いて、下記表7に記載する処方により液体インクを調製した。

20

【0183】

表7中、分散媒2として配合したOXTは、先述のオキセタン化合物（ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル：商品名：東亜合成製OXT221）である。また、光酸発生剤PAGとしては、ダイセルUCB社製UVACURE1591（フェニルスルフォニウムヘキサフルオロフォスフェート系オニウム塩混合物の50%炭酸プロピレン溶液）をそのまま用いた。なお、C3000を含む系には、光酸発生剤に対して10%のDMAを安定剤として添加した。いずれも、顔料の含有量は酸重合性化合物（分散媒）に対して5wt%となるように調整した。

【0184】

さらに、比較例1ないし3の分散液を使用して、比較例5ないし6の液体インクを調製した。

30

【表 7】

表 7

液体インク	カプセル化顔料		分散媒 1 (添加量)	分散媒 2 (添加量)	PAG 添加量
	種類	添加量			
VII-K(30)	II-K(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-NPG(50)	8
VII-Y(30)	II-Y(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-NPG(50)	8
VII-C(30)	II-C(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-NPG(50)	8
VII-M(30)	II-M(30)	18.5	C3000(31.5)	SR-NPG(50)	8
IX-K(30)	III-K(30)	20	CHDV(80)	なし	8
IX-Y(30)	III-Y(30)	20	CHDV(80)	なし	8
IX-C(30)	III-C(30)	20	CHDV(80)	なし	8
IX-M(30)	III-M(30)	20	CHDV(80)	なし	8
X-K(30)	IV-K(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
X-K(30)OXT	III-K(30)OXT	20	SR-NPG(50)	OXT(30)	8
X-K(30)V	III-K(30)V	20	CHV(30)	OXT(50)	8
X-Y(30)	IV-Y(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
X-C(30)	IV-C(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
X-M(30)	IV-M(30)	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8
比較例4	比較例1	18.5	C3000(31.5)	SR-NPG(50)	8
比較例5	比較例2	20	CHDV(80)	なし	8
比較例6	比較例3	18.5	SR-NPG(31.5)	OXT(50)	8

10

20

## 【0185】

表 7 中、カプセル化顔料および分散媒 1, 2 の添加量は、光酸発生剤 PAG を除く、液体インク組成を重量 100 とした時における値である。

## 【0186】

次に、図 1 に示したインクジェット記録装置 1 を用いて、各液体インクの性能試験を行った。

## 【0187】

表 7 に示した液体インクは、そのままあるいは 15000G で 20 分間遠心分離した後、90% の上澄みを用いたものを準備した。記録媒体 2 としては通常の光沢紙を使用し、光源 5 としては出力 230W の超高圧水銀ランプを用いて、露光量は  $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  とした。また、記録ヘッドの 4 温度は 45 に保ち、加熱機構 6 としては、600W の赤外セラミックヒーターを用いた。

30

## 【0188】

形成されたインク層の鉛筆硬度、印字安定性、溶剤耐性、および画像画質を測定し、得られた結果を下記表 8 に示す。

## 【0189】

印字安定性は、24 時間あたりの吐出エラー頻度（回数）で示した。ただし、2, 3 日で吐出不能となったものは「×」とした。溶剤耐性は、水のみ耐性を有するものを 1 とし、水およびエタノールに耐性を有するものを 2 とした。水、エタノールおよびアセトン全てに耐性があるものは、3 とした。画像品質は目視により判断して、問題があるものについてその状況を記した。なお、画像の若干の乱れ（ミス・ディレクション・ショットなど）が若干観測されるが、詳細に調べないとミスショットに気づかないレベルは良好とし、エラーショットが全く観測されないものは優秀とした。

40

【表 8】

表 8

液体インク	遠心分離	鉛筆硬度	印字安定性	溶剤耐性	印字画質
VII-K(30)		F(H)	2 4	1	良好
VII-K(30)	有	H	2	1	優秀
VII-Y(30)		F(H)	1 2	1	良好
VII-Y(30)	有	F(H)	4	1	優秀
VII-C(30)		F(H)	1 0	1	良好
VII-C(30)	有	F(H)	2	1	優秀
VII-M(30)		F(H)	1 5	1	良好
VII-M(30)	有	H	3	1	優秀
IX-K(30)		2H	2 7	3	良好
IX-K(30)	有	2H	3	3	優秀
IX-Y(30)	有	2H	5	3	優秀
IX-C(30)	有	2H	4	3	優秀
IX-M(30)	有	2H	6	3	優秀
X-K(30)		H	1 8	3	良好
X-K(30)	有	H(2H)	1	3	優秀
X-K(30)OXT	有	H(2H)	2	3	優秀
X-K(30)V	有	H(2H)	4	3	優秀
X-Y(30)	有	H	0	3	優秀
X-C(30)	有	H	2	3	優秀
X-M(30)	有	H	5	3	優秀
比較例4		F(H)	4 8→×	1	にじみあり
比較例4	有	F(H)	4 5→×	1	にじみあり
比較例5		2H	3 5→×	3	色むら
比較例5	有	2H	3 6→×	3	色むら
比較例6		H	4 4→×	3	色むら
比較例6	有	H	4 7→×	3	色むら

## 【 0 1 9 0 】

上記表 8 に示されるように、実施例のインクは、いずれも印字が比較的安定しており、得られる画像も良好である。特に、遠心分離を行なうことによって、吐出安定性はよりいっそう向上することがわかる。

## 【 0 1 9 1 】

一方、比較例のインクは、初期には吐出可能であるものの吐出安定性に欠けており、また長期的にはヘッドつまりなどの吐出障害を起こすことがわかる。

## 【 0 1 9 2 】

また、SR - NPG 顔料分散体 I V -K(30) のかわりに O X T 顔料分散体である I I I -K(30) O X T を使用し、最終的な顔料含有量と分散媒組成が同じになるように調整したインク ( X -K(30)、 X -K(30) O X T ) を用いた結果において、印字の安定性に変化はみられなかった。

## 【 0 1 9 3 】

(実施例 IX)

インクの感度を高めるため、表 7 に示した組成のうち、光酸発生剤の添加量を 2 倍に増量 ( 1 6 % ) していくつかのインクを調製し、2 ヶ月経時して粒径分布計で測定した。その結果、3 乃至 4 μ m の粒子径を有する粒子が増加することが観測された。これをろ別して分析したところ、光酸発生剤中のオニウム塩の結晶が確認された。

## 【0194】

同様の組成の液体インクに、分散媒全重量の0.5～3%の割合でMEKやMPKを添加したところ、そのような析出は観測されなかった。

## 【0195】

(比較例)

表面修飾顔料I-Kに対して、末端アミノ基を有するポリエステル樹脂(アビシア社:商品名ソルスパス)を、顔料に対して30wt%の割合で加え、予備分散媒としてのイソプロパノール(IPA)に添加した。IPAは、その水酸基により、溶解度パラメーターが23.5MPa<sup>1/2</sup>付近であることから、極性の高いことが知られている。

## 【0196】

これをホモジェナイザーで予備分散処理した後、0.3ミリのジルコニアビーズおよびビーズミルで1時間、循環処理して分散体前駆体を調製した。さらに、本分散媒としてのSR-NPGを等量添加して1時間攪拌した後、5050mmHgで攪拌しつつ1時間加熱し、さらに5mmHgで3時間加熱してIPAを除去した。その結果、SR-NPG中に樹脂被覆顔料が分散されてなる顔料分散体を得られた。

## 【0197】

動的光散乱法による粒径測定器(マルバーン社:HPPS)により観察したところ、樹脂被覆顔料の粒子径は500nm以上であり、あまりに極性の高い溶媒を予備分散媒として用いるのは好ましくないことがわかった。

## 【0198】

一方、表面処理顔料I-Kに対して、末端アミノ基を有するポリエステル樹脂(アビシア社:ソルスパス)を、顔料に対して30wt%の割合で加え、予備分散体としてのシクロヘキサン(CH)に添加した。CHは、その構造より、溶解度パラメーターが16.8MPa<sup>1/2</sup>付近であることから極性が低いことが知られている。

## 【0199】

これをホモジェナイザーで予備分散処理した後、0.3ミリのジルコニアビーズとビーズミルで1時間、循環処理して分散体前駆体を調製した。さらに、本分散媒としてのSR-NPGを等量添加して1時間攪拌した後、5050mmHgで攪拌しつつ1時間加熱し、さらに5mmHgで3時間加熱してCHを除去した。その結果、SR-NPG中に樹脂被覆顔料が分散されてなる顔料分散体を得られた。

## 【0200】

粒径測定器(マルバーン社:HPPS)により観察したところ、樹脂被覆顔料の粒子径は600nm以上であり、あまりに極性の低い溶媒を予備分散媒として用いることもまた、好ましくないことが確認された。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0201】

【図1】本発明の実施形態にかかる記録方法に用いられるインクジェット記録装置の概略図。

## 【符号の説明】

## 【0202】

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

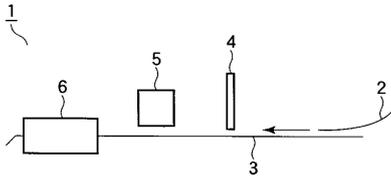
10

20

30

40

【図 1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 後河内 透  
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 秋山 良造  
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 大津 和彦  
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 廣木 正士  
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 石橋 充  
静岡県三島市南町6番78号 東芝テック株式会社三島事業所内

審査官 中西 祐子

- (56)参考文献 特開平05 - 247370 (JP, A)  
特開平11 - 322944 (JP, A)  
特開2003 - 127517 (JP, A)  
特開2002 - 348478 (JP, A)  
特開2002 - 060470 (JP, A)  
特開2003 - 292606 (JP, A)  
国際公開第02 / 026892 (WO, A1)  
国際公開第00 / 031189 (WO, A1)  
特開平09 - 249821 (JP, A)  
特開2003 - 138161 (JP, A)  
特開平09 - 296142 (JP, A)  
米国特許出願公開第2002 / 0068772 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C1 / 00 - 3 / 12、C09D11 / 00 - 13 / 00、17 / 00