

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月6日(06.09.2013)

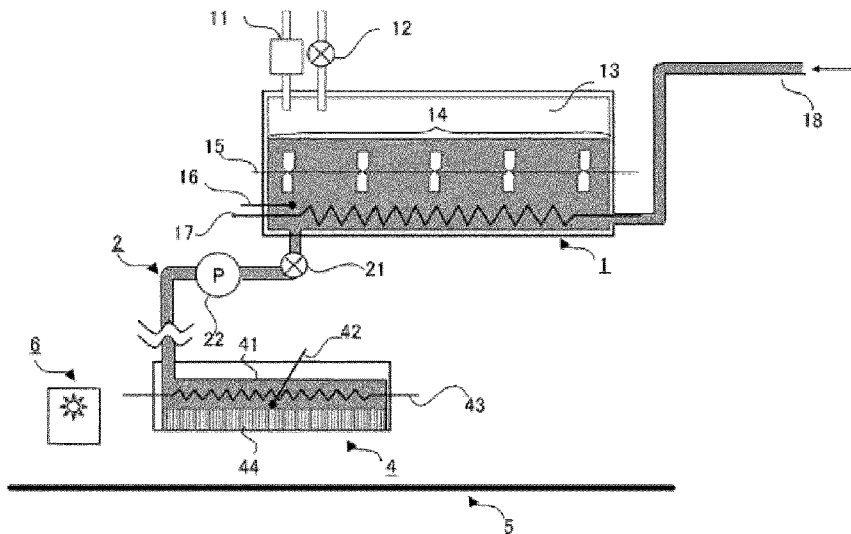


(10) 国際公開番号
WO 2013/128945 A1

- (51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01) B41J 2/175 (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/001281
 - (22) 国際出願日: 2013年3月1日(01.03.2013)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2012-045488 2012年3月1日(01.03.2012) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタ株式会社 (Konica Minolta, Inc.) [JP/JP];
〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (71) 出願人 (米国についてのみ): 飯島 裕隆 (IIJIMA, Hirotaka).
 - (74) 代理人: 鷺田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-2-3-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INKJET PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録方法



(57) Abstract: An inkjet printing method comprises: an inkjet printing device having an inkjet print head with a built-in heater, an ink tank with a built-in heater the tank interior of which communicates with the atmosphere, and an ink supply path that connects the inkjet print head with the ink tank; a process of heating a radiation-curable inkjet ink in the ink tank with a viscosity at 25°C of $1.0 \times 10^3 - 1.0 \times 10^6$ mPa·s to A°C; a process of supplying the inkjet ink to the inkjet print head; a process of making the inkjet ink in the inkjet print head to be a temperature B°C in the range of 70°C to 120°C and ejecting onto the printing medium; and a processing of irradiating radiation on the printing medium. A°C is a temperature 5-30°C higher than B°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/128945 A1



ヒーター内蔵のインクジェット記録ヘッドとヒーター内蔵のタンク内部が大気連通しているインクタンクとインクジェット記録ヘッドとインクタンクとを連通させるインク供給路とを有するインクジェット記録装置と、前記インクタンク内の 25°C における粘度が $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{mPa} \cdot \text{s}$ の活性光線硬化型インクジェットインクを $A^{\circ}\text{C}$ に加熱する工程と前記インクジェットインクをインクジェット記録ヘッドに供給する工程とインクジェット記録ヘッドの前記インクジェットインクを 70°C 以上 120°C 未満の範囲の温度 $B^{\circ}\text{C}$ とし記録媒体に吐出する工程と記録媒体に活性光線を照射する工程とを含み、 $A^{\circ}\text{C}$ は $B^{\circ}\text{C}$ よりも $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 高い温度である、インクジェット記録方法。

明 細 書

発明の名称： インクジェット記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化する活性光線硬化型組成物は、プラスチック、紙、木工及び無機質材等の塗料、接着剤、印刷インキ、印刷回路基板及び電気絶縁関係等の種々の用途に実用化されている。

[0003] また、これらの重合性組成物を使用したインクジェット用インクシステムは、紫外線で硬化する紫外線硬化型インクジェットインクがある。この紫外線硬化型インクを用いたインクジェット方式は、速乾性、及びインク吸収性の無い記録媒体への記録が出来る点で、近年注目されつつある。

[0004] しかしながら、これら紫外線硬化型インクジェットシステムによる画像形成方法は、高速記録（例えば、ライン記録方式であれば記録材料搬送速度 30 m/s 以上、シリアル記録方式であれば印字スピード $50\text{ m}^2/\text{hr}$ 以上）の際に問題となる隣り合うドットの合一を抑制できず、画質が劣化する問題があった。

[0005] また、WAXなどの相変化する化合物をインク組成物中に20%以上用いたホットメルトインクシステムも、特殊な処理をしていない普通紙やインク吸収性の無い記録媒体への記録が出来る点で注目されてはいる。しかしながら、画像形成後の膜面が爪などで簡単に剥がれてしまう問題があった。

[0006] これらの問題を解決することを目的とした、ゲル化剤を用いた放射線硬化型のインクが知られている（特許文献1および2参照）。

[0007] 他方、初期のインク導入時やヘッドクリーニング時にインクジェット記録ヘッドに混入した気泡を排出させる方法として、インク液滴吐出とは独立して気泡排出機構を設けることが知られている（特許文献3参照）。また、連

連続射出時に発生する、射出欠や飛翔曲がりを防止する方法として、インク室隔壁を構成するアクチュエーターを変形動作させインク室の容積を拡大させる拡大パルスと、インク室の容積を収縮させる収縮パルスとの間に、所定の休止時間を設ける技術が開示されている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2006-193745号公報
特許文献2：特表2009-510184号公報
特許文献3：特開2008-044212号公報
特許文献4：特開2007-152873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、紫外線硬化型インクジェットインク（特にゲル化剤を含有するインクジェットインク）を、上記のような従来のインクジェット記録装置あるいは記録方法を用いて印字記録しただけではインクジェット記録ヘッドからの気泡排出性や連続射出安定性を確保できない問題があった。ゲル化剤を含有するインクジェットインクは粘度が高いため、インクジェットインク中に吸収した気体をインク室から外に排出しにくいという問題があった。
- [0010] 本発明の目的は、活性光線硬化型インクジェットインク、特にゲル化剤を含有する活性光線硬化型インクジェットインクを記録する場合、初期のインク導入時にインクジェットインクに混入する気体やヘッドクリーニング時にインクジェット記録ヘッドのインク室に侵入する気体による射出への影響を軽減する。さらには、連続射出時の射出欠や飛翔曲がり防止することで、信頼性の高いインクジェット記録方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、以下のインクジェット記録方法に関する。

[1] ヒーターを内蔵したインクジェット記録ヘッドと、

ヒーターを内蔵しており、タンク内部は大気連通しているインクタンクと、

前記インクジェット記録ヘッドと前記インクタンクとを連通させるインク供給路と、

を有するインクジェット記録装置を用いて、 25°C におけるインク粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である活性光線硬化型インクジェットインクを吐出する工程を含むインクジェット記録方法であって、

前記インクタンク内の前記活性光線硬化型インクジェットインクを $A^{\circ}\text{C}$ に加熱する工程と、

$A^{\circ}\text{C}$ に加熱された前記活性光線硬化型インクジェットインクを、前記インク供給路を介して前記インクジェット記録ヘッドに供給する工程と、

前記インクジェット記録ヘッドに供給された前記活性光線硬化型インクジェットインクを 70°C 以上 120°C 未満の範囲の温度 $B^{\circ}\text{C}$ とし、記録媒体に吐出する工程と、

前記記録媒体に吐出した前記活性光線硬化型インクジェットインクに活性光線を照射する工程と、を含み、

$A^{\circ}\text{C}$ は $B^{\circ}\text{C}$ よりも $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 高い温度である、インクジェット記録方法。

[2] 前記活性光線硬化型インクジェットインクがゲル化剤を含有することを特徴とする、[1]に記載のインクジェット記録方法。

[3] 前記活性光線硬化型インクジェットインクにおけるゾルゲル相転移温度が 25°C 以上であることを特徴とする、[1]または[2]に記載のインクジェット記録方法。

[4] 前記インクジェット記録ヘッド内の前記活性光線硬化型インクジェットインクを前記インクタンクに排出する工程をさらに有することを特徴とする、[1]～[3]のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

[5] 前記インクタンク内の前記活性光線硬化型インクジェットインクを攪拌する工程をさらに有することを特徴とする、[1]～[4]のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

発明の効果

[0012] 本発明のインクジェット記録方法によれば、活性光線硬化型インクジェットインク、特にゲル化剤を含有する活性光線硬化型インクジェットインクを記録する場合、初期のインク導入時にインクジェットインクに混入する気体やヘッドクリーニング時にインクジェット記録ヘッドのインク室に侵入する気体による射出への影響を軽減する。さらには、連続射出時の射出欠や飛翔曲がりを防止することで、信頼性の高いインクジェット記録方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]排出路を有しないインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図である。

[図2]排出路を有するインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、実施形態を挙げて本発明の説明を行うが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

1. 活性光線硬化型インクジェットインクについて

活性光線硬化型インクジェットインクは通常、色材と、活性光線硬化型モノマーと、光重合開始剤とを含んでおり、さらにゲル化剤を含むことが好ましい。

[0015] <重合方式について>

本実施形態で使用するインクジェットインクは、いかなる重合方式を用いても構わないが、カチオン重合方式またはラジカル重合方式であることが好ましい。

[0016] <活性光線硬化型モノマーについて>

活性光線の例には、電子線、紫外線、 α 線、 γ 線、エックス線等が含まれるが、人体への危険性や、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している紫外線または電子線が好ましい。本実施形態では特に紫外線が好まし

い。

[0017] 活性光線硬化型モノマーは活性光線の照射により架橋または重合する化合物である。また、本実施形態で使用する活性光線硬化型モノマーは、モノマーの重合体を主鎖とするオリゴマーおよびポリマーであってもよい。カチオン重合方式、ラジカル重合方式で用いるカチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物の例を次に示す。

[0018] (カチオン重合性化合物)

カチオン重合性化合物の例には、特開平6-9714号、特開2001-31892号、特開2001-40068号、特開2001-55507号、特開2001-310938号、特開2001-310937号、特開2001-220526号の各公報に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物等が含まれる。

[0019] インク硬化の際の記録媒体の収縮を抑える目的で、活性光線硬化型モノマーとして少なくとも1種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有することが好ましい。

[0020] 芳香族エポキシドの例には、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるい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またはポリグリシジルエーテルが含まれる。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また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またはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が含まれる。ここでアルキレンオキサイドの例には、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が含まれる。

[0021] 脂環式エポキシドの例には、少なくとも1個のシクロヘキセンまた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り得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が含まれる。

[0022] 脂肪族エポキシドの例には、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またはポリグリシジルエーテル等がある。その代表例には、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは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また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含まれる。ここでアルキレンオキサイドの例には、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が含まれる。

[0023] これらのエポキシドのうち、硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、脂環式エポキシドが特に好ましい。本実施形態で使用するインクジェットインクは、上記エポキシドの1種を単独で含有してもよいが、2種以上を適宜組み合わせると含有してもよい。

[0024] ビニルエーテル化合物の例には、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、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、ヒドロキシ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、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、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、イソプロペニルエーテル、 α -プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニル

エーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が含まれる。

[0025] 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、ジビニルエーテル化合物が特に好ましい。本実施形態では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

[0026] 本実施形態で使用できるオキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物である。特開2001-220526号公報、特開2001-310937号公報に記載されているような公知のあらゆるオキセタン化合物が使用できる。

[0027] オキセタン環を5個以上有する化合物を含有すると、インクジェットインクの粘度が高くなるため、取扱いが困難になる。また、インクジェットインクのガラス転移温度が高くなるため、得られる硬化物の粘着性が十分でなくなることがある。本実施形態で使用するオキセタン環を有する化合物は、オキセタン環を1~4個有する化合物が好ましい。

[0028] 本実施形態で好ましく用いることのできるオキセタン環を有する化合物の例には、特開2005-255821号公報の段落番号(0089)に記載されている、一般式(1)で表される化合物、同じく同号公報の段落番号(0092)に記載されている、一般式(2)、段落番号(0107)の一般式(7)、段落番号(0109)の一般式(8)、段落番号(0166)の一般式(9)等で表される化合物が含まれる。

[0029] 具体的には、同号公報の段落番号(0104)~(0119)に記載されている例示化合物1~6及び段落番号(0121)に記載されている化合物が含まれる。

[0030] (ラジカル重合性化合物)

ラジカル重合性化合物例には、特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号の各公報に記載されているラジカル重合性化合物等が含まれる。

- [0031] ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物である。分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であれば限定されず、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態をもつものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。
- [0032] ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、更に種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が含まれる。
- [0033] 本実施形態で使用する活性光線硬化型モノマーは、公知のあらゆる（メタ）アクリレートモノマーおよび／またはオリゴマーを用いることができる。本実施形態でいう「および／または」は、モノマーであっても、オリゴマーであってもよく、更に両方を含んでもよいことを意味する。また、以下に述べる事項に関しても同様である。
- [0034] 単官能モノマーの例には、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソミルスチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイ

ロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、ラクトン変性可撓性アクリレート、 ϵ -ブチルシクロヘキシルアクリレート等が含まれる。

[0035] 2官能モノマーの例には、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート等が含まれる。

[0036] 3官能以上の多官能モノマーの例には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が含まれる。

[0037] この他、重合性のオリゴマー類も、モノマー同様に配合可能である。重合性オリゴマーの例には、エポキシアクリレート、脂肪族ウレタンアクリレート、芳香族ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、直鎖アクリルオリゴマー等が含まれる。更に具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79ページ、(1989年、シーエム

シー) ; 滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマーオリゴマー及びポリマーを用いることができる。

[0038] これらの中でも、ポリエチレングリコールジアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどが好ましい。

[0039] 本実施形態で使用するラジカル重合性化合物としてビニルエーテルモノマーおよび/またはオリゴマーと(メタ)アクリレートモノマーおよび/またはオリゴマーを併用しても構わない。ビニルエーテルモノマーの例には、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、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、ヒドロキシ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、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、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、イソプロペニルエーテル、o-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が含まれる。ビニルエーテルオリゴマーを用いる場合は、分子量が300~1000で、エステル基を分子内に2~3個持つ2官能のビニルエーテル化合物が好ましく、例えばALDRICH社のVEctomerシリーズとして入手可能な化合物、VEctomer 4010、VEctomer 4020、VEctomer 4040、VEctomer 4060、VEctomer 5015などが含まれるが、これに限定されない。

[0040] また本実施形態で使用するラジカル重合性化合物として各種ビニルエーテル化合物とマレイミド化合物を併用して用いることも可能である。マレイミド化合物の例には、N-メチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N, N'-メチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、テトラエチレングリコール-ビス(3-マレイミドプロピル)エーテル、ビス(2-マレイミドエチル)カーボネート、N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、あるいは、また特開平11-124403号公報に開示されているマレイミドカルボン酸と種々のポリオール類とのエステル化合物である多官能マレイミド化合物等が含まれるが、これに限定されない。

[0041] インクジェットインクに含まれる活性光線硬化型モノマーの含有量は好ましくは1~97質量%であり、30~95質量%がより好ましい。

[0042] <色材について>

本実施形態で使用するインクジェットインクを構成する色材は、染料あるいは顔料を制限なく用いることができる。その中でも、インク成分に対し良好な分散安定性を有し、かつ耐候性に優れた顔料を用いることが好ましい。特に限定されるわけではないが、顔料の例には、カラーインデックスに記載される下記の番号の有機又は無機顔料が使用できる。

赤或いはマゼンタ顔料の例には、Pigment Red 3、5、19、22、31、38、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet 3、19、23、29、30、37、50、88、Pigment Orange 13、16、2

0、36、

青又はシアン顔料の例には、Pigment Blue 1、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、17-1、22、27、28、29、36、60、

緑顔料の例には、Pigment Green 7、26、36、50、

黄顔料の例には、Pigment Yellow 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193、

黒顔料の例には、Pigment Black 7、28、26などが目的に応じて使用できる。

[0043] 具体的に商品名の例には、クロモファインイエロー2080、5900、5930、AF-1300、2700L、クロモファインオレンジ3700L、6730、クロモファインスカーレット6750、クロモファインマゼンタ6880、6886、6891N、6790、6887、クロモファインバイオレットRE、クロモファインレッド6820、6830、クロモファインブルーHS-3、5187、5108、5197、5085N、SR-5020、5026、5050、4920、4927、4937、4824、4933GN-EP、4940、4973、5205、5208、5214、5221、5000P、クロモファイングリーン2GN、2GO、2G-550D、5310、5370、6830、クロモファインブラックA-1103、セイカファストイエロー10GH、A-3、2035、2054、2200、2270、2300、2400(B)、2500、2600、ZAY-260、2700(B)、2770、セイカファストレッド8040、C405(F)、CA120、LR-116、1531B、8060R、1547、ZAW-262、1537B、GY、4R-4016、3820、3891、ZA-215、セイカファストカーミン6B1476T-7

、 1483LT、3840、3870、セイカファストボルドー10B-430、セイカライトローズR40、セイカライトバイオレットB800、7805、セイカファストマルーン460N、セイカファストオレンジ900、2900、セイカライトブルーC718、A612、シアニンブルー4933M、4933GN-EP、4940、4973（大日精化工業製）、KET Yellow 401、402、403、404、405、406、416、424、KET Orange 501、KET Red 301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、336、337、338、346、KET Blue 101、102、103、104、105、106、111、118、124、KET Green 201（大日本インキ化学製）、Colortex Yellow 301、314、315、316、P-624、314、U10GN、U3GN、UNN、UA-414、U263、Finecol Yellow T-13、T-05、Pigment Yellow1705、Colortex Orange 202、Colortex Red101、103、115、116、D3B、P-625、102、H-1024、105C、UFN、UCN、UBN、U3BN、URN、UGN、UG276、U456、U457、105C、USN、Colortex Maroon601、Colortex BrownB610N、Colortex Violet600、Pigment Red 122、Colortex Blue516、517、518、519、A818、P-908、510、Colortex Green402、403、Colortex Black 702、U905（山陽色素製）、Lionol Yellow 1405G、Lionol Blue FG7330、FG7350、FG7400G、FG7405G、ES、ESP-S（東洋インキ製）、Toner Magenta E02、Permanent Rubinf6B、Toner Yellow HG、Permanent Yellow GG-02、Hostapeam BlueB2G（ヘキストインダストリ製

)、Novoperm P-HG、Hostaperm Pink E、Hostaperm Blue B2G (クラリアント製)、カーボンブラック#2600、#2400、#2350、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#850、MCF88、#750、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA77、#52、#50、#47、#45、#45L、#40、#33、#32、#30、#25、#20、#10、#5、#44、CF9 (三菱化学製) 等が含まれる。

[0044] 前記顔料の分散は、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。

[0045] また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤の例には、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤の例には、Avecia社のSolisperseシリーズや、味の素ファインテクノ社のPBシリーズ等が含まれる。更には、下記のものが含まれる。

[0046] 顔料分散剤は、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキル燐酸エステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を含む。

[0047] 顔料分散剤の製品の具体例は、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U (ポリアミノアמיד燐酸塩)」、「Anti-Terra-203/204 (高分子量ポリカルボン酸塩)」、「Disperbyk-101 (ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル)、107 (水酸基含有カ

ルボン酸エステル)、110(酸基を含む共重合体)、130(ポリアマイド)、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)」を含む。

[0048] また、E f k a CHEMICALS社製「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「フローレンTG-710(ウレタンオリゴマー)」、「フローレン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「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)」等を含む。

[0049] 更には、花王社製「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「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)」；日光ケミカル社製「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-LEX(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)」等を含む。

[0050] これらの顔料分散剤は、インク中に0.1～20質量%の範囲で含有させることが好ましい。また、分散助剤は各種顔料に応じた顔料誘導体（シナジスト）を用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物である。

[0051] 本実施形態においては、記録媒体に着弾したインク液滴に活性光線を照射して、画像を硬化させるため、使用するインクジェットインクは無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

[0052] 顔料の平均粒径は0.08～0.5 μm であることが好ましく、顔料の最大粒径は0.3～10 μm であり、好ましくは0.3～3 μm である。顔料の平均粒径の調節を行うには、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、記録ヘッドのノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

[0053] また、本実施形態で使用するインクジェットインクは、従来公知の染料、好ましくは油溶性染料を必要に応じて用いることができる。本実施形態で用いることのできる油溶性染料の例には以下のものが含まれるが、これらに限定されない。

[0054] (マゼンタ染料)

MS Magenta VP、MS Magenta HM-1450、MS Magenta HSo-147（以上、三井東圧社製）、AIZEN SOT Red-1、AIZEN SOT Red-2、AIZEN SOT Red-3、AIZEN SOT Pink-1、SPIRON Red GEH SPECIAL（以上、保土谷化学社製）、RESOLIN

Red FB 200%、MACROLEX Red Violet R、MACROLEX ROT5B (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Red B、KAYASET Red 130、KAYASET Red 802 (以上、日本化薬社製)、PHLOXIN、ROSE BENGAL、ACID Red (以上、ダイワ化成社製)、HSR-31、DIARESIN Red K (以上、三菱化成社製)、Oil Red (BASFジャパン社製)。

[0055] (シアン染料)

MS Cyan HM-1238、MS Cyan HSo-16、Cyan HSo-144、MS Cyan VPG (以上、三井東圧社製)、AIZEN SOT Blue-4 (保土谷化学社製)、RESOLIN BR. Blue BGLN 200%、MACROLEX Blue RR、CERES Blue GN、SIRIUS SUPRATURQ. Blue Z-BGL、SIRIUS SUPRA TURQ. Blue FB-LL 330% (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Blue FR、KAYASET Blue N、KAYASET Blue 814、Turq. Blue GL-5 200、Light Blue BGL-5 200 (以上、日本化薬社製)、DAIWA Blue 7000、Oleosol Fast Blue GL (以上、ダイワ化成社製)、DIARESIN Blue P (三菱化成社製)、SUDAN Blue 670、NEOPEN Blue 808、ZAPON Blue 806 (以上、BASFジャパン社製)。

[0056] (イエロー染料)

MS Yellow HSm-41、Yellow KX-7、Yellow EX-27 (三井東圧社製)、AIZEN SOT Yellow-1、AIZEN SOT Yellow-3、AIZEN SOT Yellow-6 (以上、保土谷化学社製)、MACROLEX Yellow 6G、MACROLEX FLUOR. Yellow 10GN (以上、バ

イエルジャパン社製)、KAYASET Yellow SF-G、KAYASET Yellow 2G、KAYASET Yellow A-G、KAYASET Yellow E-G (以上、日本化薬社製)、DAIWA Yellow 330HB (ダイワ化成社製)、HSY-68 (三菱化成社製)、SUDAN Yellow 146、NEOPEN Yellow 075 (以上、BASFジャパン社製)。

[0057] (ブラック染料)

MS Black VPC (三井東圧社製)、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5 (以上、保土谷化学社製)、RESORIN Black GSN 200%、RESOLIN Black BS (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Black A-N (日本化薬社製)、DAIWA Black MSC (ダイワ化成社製)、HSB-202 (三菱化成社製)、NEPTUNE Black X60、NEOPEN Black X58 (以上、BASFジャパン社製) 等である。

[0058] 顔料あるいは油溶性染料の含有量は、インク全体の質量に対して0.1~20質量%が好ましく、更に好ましくは0.4~10質量%である。0.1質量%以上であれば、良好な画像品質を得ることができ、20質量%以下であれば、インク出射における適正なインク粘度を得ることができる。又、色の調整等で2種類以上の着色剤を適時混合して使用できる。

[0059] <光重合開始剤>

本実施形態で使用するインクジェットインクは、活性光線として紫外線等を用いる場合には、少なくとも1種の光重合開始剤を含有することが好ましい。ただし、活性光線として電子線を用いる多くの場合には、光重合開始剤を必要としない。

[0060] ラジカル重合方式で用いられる光重合開始剤は、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別されうる。

[0061] 分子内結合開裂型の光重合開始剤の例には、ジエトキシアセトフェノン、

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル等が含まれる。

[0062] 一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤の例には、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、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、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファ-キノン等が含まれる。

[0063] また、ラジカル重合開始剤の例には、特公昭59-1281号、特公昭61-9621号、及び特開昭60-60104号等の各公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号及び特開昭61-243807号等の各公報に記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、特公昭44-6413号、特公昭44-6413号及び特公昭47-1604号等の各公報並

びに米国特許第3, 567, 453号明細書に記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2, 848, 328号、米国特許第2, 852, 379号及び米国特許第2, 940, 853号各明細書に記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号、特公昭37-13109号、特公昭38-18015号、特公昭45-9610号等の各公報に記載のオルトキノンジアジド類、特公昭55-39162号、特開昭59-14023号等の各公報及び「マクロモレキュルス (Macromolecules)、第10巻、第1307頁(1977年)」に記載の各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報に記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109, 851号、ヨーロッパ特許第126, 712号等の各明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス (J. Imag. Sci.)、第30巻、第174頁(1986年)」に記載の金属アレン錯体、特許第2711491号及び特許第2803454号公報に記載の(オキソ)スルホニウム有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」、第84巻、第85~第277頁(1988年)及び特開平2-182701号公報に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報に記載の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等が含まれる。

[0064] 光重合開始剤を使用する場合の含有量は、活性光線硬化型モノマーの質量に対し0.01~10質量%の範囲が好ましい。

[0065] また、カチオン重合方式では光酸発生剤が用いられる。

[0066] 光酸発生剤は、例えば、化学増幅型フォトレジストやカチオン重合に利用され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)。本実施形態に好適な化合物の例には以下のものが含まれるが、これ

らに限定されない。

- [0067] 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^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩が含まれる。オニウム化合物の例には、特開 2005-255821 号公報の段落番号 (0132) に記載されている化合物が含まれる。
- [0068] スルホン酸を発生するスルホン化物の具体的な化合物例には、特開 2005-255821 号公報の段落番号 (0136) に記載されている化合物が含まれる。
- [0069] ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物の具体的な化合物例には、特開 2005-255821 号公報の段落番号 (0138) に記載されている化合物が含まれる。
- [0070] 特開 2005-255821 号公報の段落番号 (0140) に記載されている鉄アレン錯体が含まれる。
- [0071] 本実施形態で使用するインクジェットインクは、必要に応じて光重合開始剤助剤、増感剤、重合禁止剤等を更に含んでもよい。
- [0072] 光重合開始剤助剤は、第 3 級アミン化合物であってよく、芳香族第 3 級アミン化合物が好ましい。芳香族第 3 級アミン化合物の例には、 N,N -ジメチルアニリン、 N,N -ジエチルアニリン、 N,N -ジメチル- p -トルイジン、 N,N -ジメチルアミノ- p -安息香酸エチルエステル、 N,N -ジメチルアミノ- p -安息香酸イソアミルエチルエステル、 N,N -ジヒドロキシエチルアニリン、トリエチルアミン及び N,N -ジメチルヘキシルアミン等が含まれる。なかでも、 N,N -ジメチルアミノ- p -安息香酸エチルエステル、 N,N -ジメチルアミノ- p -安息香酸イソアミルエチルエステルが好ましい。これらの化合物は、単独で用いられてもよいし、2 種類以上が併用されてもよい。
- [0073] 増感剤は、300 nm よりも長波長に紫外線スペクトル吸収を有するものであることが好ましく、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、チオキサントン誘導体、アントラセン誘導体等を含む。

[0074] 重合禁止剤の例には、(アルキル)フェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、t-ブチルヒドロキノン、ピロガロール、1,1-ピクリルヒドラジル、フェノチアジン、p-ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノン、ジチオベンゾイルジスルフィド、ピクリン酸、クペロン、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、N-(3-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ジブチルクレゾール、シクロヘキサノンオキシムクレゾール、グアヤコール、o-イソプロピルフェノール、ブチラルドキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム等が含まれる。

[0075] <ゲル化剤について>

ゲルとは、ラメラ構造、非共有結合や水素結合により形成される高分子網目、物理的な凝集状態によって形成される高分子網目、微粒子の凝集構造などの相互作用、析出した微結晶の相互作用などにより、物質が独立した運動を失って集合した構造をいう。また、ゲル化するとは、急激な粘度上昇や弾性増加を伴って固化したり、半固化したり、または増粘したりすることをいう。ゲル化温度とは、流動性のある溶液状態から急激に粘度が変化してゲル状態になる温度のことをいう。ゲル転移温度、ゲル溶解温度、相転移温度、ゾルゲル相転移温度、ゲル化点と称される用語と同義である。また、ゾル化とは前記ゲル化により形成された相互作用が解消されて、流動性を持つ液体状態に変化した状態をいう。ゾル化温度とは、ゲル化したインクを加熱していく際に、ゾル化により流動性が発現する温度である。

[0076] 一般に、ゲルは、加熱により流動性のある溶液(ゾルと呼ばれる場合もある)となり、冷却すると元のゲルに戻る熱可逆性ゲルと、一旦ゲル化してしまえば加熱しても、ふたたび溶液には戻らない熱不可逆性ゲルがある。本実施形態においてゲル化剤を使用する場合には、ゲル化剤によって形成される

ゲルは、ヘッド内の目詰まり防止の観点からは、熱可逆性ゲルであることが好ましい。

[0077] 本実施形態で使用するインクジェットインクがゲル化剤を含む場合には、ゲル化温度（ゾルゲル相転移温度）は、40℃以上、120℃未満であることが好ましく、45℃以上、70℃以下であることがより好ましい。夏場環境での気温を考慮すると、インクの相転移温度が40℃以上であれば、インクジェット記録ヘッドからインク液滴を吐出する際に、印字環境温度に影響されることなく安定した出射性を得ることができる。また120℃未満であれば、インクジェット記録ヘッドを過度の高温に加熱する必要がなく、インクジェット記録ヘッドやインク供給系の部材への負荷を低減することができる。

[0078] インクのゲル化温度は、例えば、各種レオメータ（例えばコーンプレートを使用したストレス制御型レオメータ、Physica MCRシリーズ、Anton Paar社製）を用いて測定する。ゾル状態にある高温のインクを低剪断速度で温度変化をさせながら粘度の温度変化曲線を得る。そして、得られた粘度の温度変化曲線からゲル化温度を求めることができる。また、ガラス管に封じ込めた小鉄片を膨張計の中に入れ、温度変化に対してインク液中を自然落下しなくなった時点を相転移点とする方法（J. Polym. Sci., 21, 57 (1956)）がある。その他に、インク上にアルミニウム製シリンダーを置き、ゲル温度を変化させた時に、アルミニウム製シリンダーが自然落下する温度を、ゲル化温度として測定する方法（日本レオロジー学会誌 Vol. 17, 86 (1989)）がある。また、簡便な方法の例には、ヒートプレート上にゲル状の試験片を置き、ヒートプレートを加熱していき、試験片の形状が崩れる温度を測定し、これをゲル化温度として求めることができる。なお、インクのゲル化温度は使用するゲル化剤の種類、ゲル化剤の添加量、活性光線硬化型モノマーの種類を変えることで適宜調製することができる。

[0079] 本実施形態で使用するインクジェットインクがゲル化剤を含む場合には、

高分子化合物であっても、低分子化合物であってもよいが、インクジェット射出性の観点から低分子化合物が好ましい。

[0080] 以下に、本実施形態で使用することのできるゲル化剤の例を示すが、これらの化合物に限定されない。

[0081] 本実施形態で好ましく用いられる高分子化合物の例には、ステアリン酸イヌリンなどの脂肪酸イヌリンや、パルミチン酸デキストリン、ミリスチン酸デキストリンなどの脂肪酸デキストリン（レオパールシリーズとして千葉製粉より入手可能）、

ベヘン酸エイコサン二酸グリセリル、ベヘン酸エイコサン二酸ポリグリセリル（ノムコートシリーズとして日清オイリオより入手可能）などが含まれる。

[0082] 本実施形態で好ましく用いられる低分子化合物の例には、例えば特開 2005-126507号や特開 2005-255821号や特開 2010-111790号の各公報に記載の低分子オイルゲル化剤、

N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミド、N-2エチルヘキサノイル-L-グルタミン酸ジブチルアミドなどのアミド化合物（味の素ファインテックより入手可能）、

1,3:2,4-ビス-O-ベンジリデン-D-グルシトール（ゲルオールD 新日本理化より入手可能）などのジベンジリデンソルビトール類、

パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、ホホバ固体ロウ、ホホバエステル、ミツロウ、ラノリン、鯨ロウ、モンタンワックス、水素化ワックス、硬化ヒマシ油または硬化ヒマシ油誘導体、モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体またはポリエチレンワックス（誘導体）、 α -オレフィン無水マレイン酸共重合体ワックスなどの各種ワックス（UNILINシリーズ Baker-Petrolite社製、ルナックBA 花王社製、カオーワックスT1 花王社製）、

ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、オレイン酸、エルカ酸などの高級脂肪酸、

ステアリルアルコール、ベヘニルアルコールなどの高級アルコール、

12-ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸誘導体、

ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド（例えば、ニッカアマイドシリーズ 日本化成社製や、I T O W A X シリーズ 伊藤製油社製や、F A T T Y A M I D シリーズ 花王社製）、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミドなどのN-置換脂肪酸アミド、N, N'-エチレンビスステアリルアミド、N, N'-エチレンビス12-ヒドロキシステアリルアミド、N, N'-キシリレンビスステアリルアミドなどの特殊脂肪酸アミド、

ドデシルアミン、テトラデシルアミンまたはオクタデシルアミンなどの高級アミン、

ステアリルステアリン酸、オレイルパルミチン酸、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの脂肪酸エステル化合物（例えばE M A L L E X シリーズ 日本エマルジョン社製、リケマールシリーズ 理研ビタミン社製や、ポエムシリーズ 理研ビタミン社製）、

ショ糖ステアリン酸、ショ糖パルミチン酸などのショ糖脂肪酸エステル（例えばリョートーシュガーエステルシリーズ 三菱化学フーズ社製）、

ダイマー酸、ダイマージオール（P R I P O R シリーズ C R O D A 社製）等が含まれる。ゲル化剤は、単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

[0083] 本実施形態で使用するインクジェットインクがゲル化剤を含む場合には、インクジェット記録ヘッドより吐出された後、ゲル化温度よりも低い温度の

記録媒体上に着弾すると、インク温度が低下することにより直ちにゲル状態となる。ゲル状態となることで、ドットどうしの混じり合い・ドットの合一が抑制され高速印字時の高画質形成が可能となる。その後、活性光線の照射により硬化することにより記録媒体上に定着され強固な画像膜を形成する。

[0084] インクジェットインクに含まれるゲル化剤の含有量は、1～10質量%が好ましく、2～7質量%がより好ましい。1質量%以上とすることで、ゲル形成が十分にされてドットの合一による画質の劣化を抑制でき、かつゲル形成によるインク液滴の増粘によってラジカル硬化系で用いた場合には酸素阻害による硬化性低減することができ、また、10質量%未満とすることで、活性光線照射後の未硬化成分による硬化膜の劣化、インクジェット射出性の劣化を低減できる。

[0085] <その他の添加剤について>

本実施形態で使用するインクジェットインクは、任意の他の添加剤を含有することができる。例えば、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することができる。また、保存安定性を改良する目的で公知のあらゆる塩基性化合物を用いることができるが、代表的なものとして、塩基性アルカリ金属化合物、塩基性アルカリ土類金属化合物、アミンなどの塩基性有機化合物等が含まれる。

[0086] 塩基性化合物は、公知のあらゆるものを用いることができる。塩基性化合物の例には、塩基性アルカリ金属化合物、塩基性アルカリ土類金属化合物、アミンなどの塩基性有機化合物等が含まれる。

[0087] 塩基性アルカリ金属化合物の例には、アルカリ金属の水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等）、アルカリ金属のアルコール（ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド等）が含まれる。

[0088] 塩基性アルカリ土類金属化合物の例には、同様に、アルカリ土類金属の水

酸化物（水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、アルカリ金属のアルコラート（マグネシウムメトキシド等）が含まれる。

[0089] 塩基性有機化合物の例には、アミンならびにキノリンおよびキノリジンなど含窒素複素環化合物などが挙げられるが、これらの中でも、光重合モノマーとの相溶性の面からアミンが好ましく、例えば、オクチルアミン、ナフチルアミン、キシレンジアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジメチルアニリン、キヌクリジン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、2-(メチルアミノ)エタノールおよびトリエタノールアミン等が含まれる。

[0090] 塩基性化合物を存在させる際のその濃度は、光重合性モノマーの総量に対して10~50000質量ppm、特に100~5000質量ppmの範囲であることが好ましい。なお、塩基性化合物は単独で使用しても複数を併用して使用してもよい。

[0091] <ゾルゲル相転移型のインクジェットインクについて>

活性光線硬化型インクジェットインクがゲル化剤を含む場合には、可逆的にゾルゲル相転移する。ゾルゲル相転移する活性光線硬化型インクジェットインクは、高温（例えば80℃程度）では液体（ゾル）であるため、インクジェット記録ヘッドからゾル状態で吐出することができる。高温下で活性光線硬化型インクジェットインクを吐出すると、インク液滴（ドット）が記録媒体に着弾した後、自然冷却されてゲル化する。これにより、隣り合うドット同士の合一を抑制し、画質を高めることができる。本実施形態で使用するインクジェットインクのゾルゲル相転移温度は25℃以上であることが好ましく、40℃以上であることがより好ましい。

[0092] 本実施形態で使用するインクジェットインクの25℃における粘度は、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましい。25℃における

インク粘度が $1.0 \times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満のインクでは、インク液滴の合一を防止するには粘度が不十分であり、上記温度範囲では画質が劣化してしまう。また、 25°C におけるインク粘度が 1.0×10^6 を越えるインクでは、ゲル化後の粘度が高く、かつ冷却過程で大きく粘度が増加する傾向がある。そのため、上記温度範囲では適度にレベリングさせる粘度に制御することが困難となり、光沢低下を生じてしまう。

[0093] なお、インクの粘度は使用するゲル化剤の種類、ゲル化剤の添加量、活性光線硬化型モノマーの種類を変えることで適宜調節することが可能である。本実施形態でいう粘度とは、コーンプレートを使用したストレス制御型レオメータ（Physica MCRシリーズ、Anton Paar社製）を用いて、剪断速度 11.7 s^{-1} で測定されたものである。

[0094] ゲル化剤を含有するインクジェットインクは粘度が高いため、インクジェットインク中に吸収した気体を放出しにくい。しかしながら、本実施形態のインクジェット記録方法はインクタンク中で加熱処理を行うことにより、インク中に含まれる気体の量を低減させる。これにより、ゲル化剤を含有するインクジェットインクを用いて印字記録を行う場合に、インク室に空気が侵入しても安定した射出が実現できる。

[0095] 2. インクジェット記録装置

本実施形態で使用するインクジェット記録装置は、ヒーターを内蔵したインクジェット記録ヘッドと、ヒーターを内蔵しており、タンク内部は大気連通しているインクタンクと、前記インクジェット記録ヘッドと前記インクタンクとを連通させるインク供給路とを有する。さらに、吐出されて記録媒体に着弾したインクに光を照射するための光源と、記録媒体をインクジェット記録ヘッドに対し相対移動させ、調温する搬送台とを有する。

[0096] 以下、本実施形態で使用するインクジェット記録装置を、図面を適宜参照しながら説明する。図面の記録装置はあくまでも本実施形態の記録装置の一態様であり、本実施形態はこの図面に限定されない。

[0097] <第1の記録装置>

図1はインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図であり、インクタンク1と、インク供給路2と、インクジェット記録ヘッド4とを有する。

[0098] (インクタンク)

インクタンク1は、インクジェットインクを加熱するタンク内部ヒーター17と、インクタンク1の内部と外部を連通する大気連通弁12と、背圧調整機構11と、攪拌装置15と、インク供給口18と、タンク内部サーミスタ16とを有する。

[0099] インクタンク1の内部に、インク供給口18からインクジェットインクが充填される。インクタンク1の内部に充填されたインクジェットインクの液面14は空気13と接触し、気液界面を構成する。

[0100] インクタンク1の内部には、インクジェットインクを加熱するタンク内部ヒーター17がある。また、インクジェットインクの加熱温度が適切であるかを検知するタンク内部サーミスタ16がある。加熱温度が低い場合には、タンク内部ヒーター17の出力を上げて温度制御する。

[0101] インクタンク1の内部と大気とを連通する大気連通弁12は、加熱されたインクジェットインクから発生した気体を大気に排出することができる。

[0102] インクタンク1内部の背圧を調整する背圧調整機構11を有する。背圧とは、ノズル44にあるインクジェットインクをインクジェット記録ヘッド4内部に引き込む力である。背圧は、ノズル44からインクジェットインクが漏れ出さないようにし、かつ、適切なメニスカスを形成できるように調整される。

[0103] また、インクタンク1内部のインクジェットインクを攪拌する攪拌装置15を有する。攪拌装置15は、例えば攪拌ハネであればよい。

[0104] (インク供給路)

インク供給路2は供給弁21とポンプ22とを有する。インクタンク1とインク供給路2との間に備え付けられた供給弁21を開放することで、インクタンク1内部のインクジェットインクはインク供給路2を介してインクジ

ェット記録ヘッド4に供給される。インク供給路2に備え付けられたポンプ22を作動させることで、インクタンク1内部のインクジェットインクを効率よくインクジェット記録ヘッド4に供給できる。

[0105] インクタンク1で加熱されたインクジェットインクは、インク供給路2を通過する間にインク供給路2の管壁により冷却されることが好ましく；より好ましくは、インクジェットインクの温度を5～30℃低下させる。

[0106] (インクジェット記録ヘッド)

インクジェット記録ヘッド4は共通流路41とインク流路方向に沿って配置された複数のノズル44とヘッド内部サーミスタ42とヘッド内部ヒーター43とを有する。

[0107] 前述の通り、インクジェットインクはインク供給路2を通過してインクジェット記録ヘッド4のインク共通流路41に供給される。共通流路41に供給されたインクジェットインクは、不図示の複数の圧力室に送られる。各圧力室は、不図示の隔壁によって隔てられており、隔壁には電極を有する圧電材料である圧電素子が配置されている。また、各圧力室にはノズル44が配置されている。圧電素子の動きにより、各圧力室のノズル44からインクジェットインクの液滴が吐出される。

[0108] インクジェット記録ヘッド4内部のインクジェットインクの温度はヘッド内部サーミスタ42により検知される。インク温度が低い場合には、ヘッド内部ヒーター43の出力を上げて温度制御する。

[0109] 記録媒体を相対移動させる搬送台5は、記録媒体が載せられており、記録媒体を所定の温度に調温する。記録媒体の調温手段の例には、記録媒体を固定する搬送台5、もしくは固定用のドラムに予め冷却装置および加熱装置を取り付けて、記録媒体を裏面から調温する方法や、冷風や温風を記録媒体に吹き付けて調温する方法や、冷媒やヒーターを装置上の記録媒体固定位置の上面に取り付けて、非接触で調温する方式や、IRレーザーなどを照射して調温する方式や、インクジェット記録前に予め記録媒体を調温しておく方式等が含まれる。なかでも、記録媒体の温度を均一にするため、記録媒体を裏

面から調温する方式が好ましい。

[0110] 光源6は、記録媒体の全幅を覆い、かつ記録媒体の搬送方向についてインクジェット記録ヘッド4の下流側に配置されている。光源6は、インクジェット記録ヘッド4により吐出されて、記録媒体に着弾した液滴に光を照射し、液滴を硬化させる。光源はLEDを用いることが好ましい。光源としてのLEDは、インク液滴を硬化させるために、370~410nmの紫外線を画像表面におけるピーク照度が0.5~10W/cm²となるように設置することが好ましく、1~5W/cm²となるように設置することがより好ましい。画像に照射される光量は、350mJ/cm²未満となるようにすることが好ましい。輻射熱がインク液滴に照射されることを抑制するためである。

[0111] <第2の記録装置>

図2はインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図であり、インクジェット記録ヘッドとインクタンクとを連通させるインク供給路を有する以外は、図1のインクジェット記録装置と同様に構成されうる。

[0112] (インク排出路)

インク排出路3はインク排出弁31を有する。インクタンク1とインク排出路3の境界に備え付けられた排出弁31を開放することで、インクジェット記録ヘッド4内部のインクジェットインクはインク排出路3を介してインクタンク1に排出される。

[0113] 3. インクジェット記録方法

本実施形態は、25℃におけるインク粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ mPa·sである活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方法であり、少なくとも以下の(1)~(4)工程を含み、さらに(5)、(6)工程を含んでもよい。

(1) インクタンク内の活性光線硬化型インクジェットインクをA℃に加熱する工程

(2) 加熱された前記活性光線硬化型インクジェットインクをインクジェット記録ヘッドに供給する工程

(3) 前記インクジェット記録ヘッドに供給された前記活性光線硬化型インクジェットインクを70℃以上120℃未満の範囲の温度B℃とし、記録媒体に吐出する工程

(4) 前記記録媒体に吐出した前記活性光線硬化型インクジェットインクに活性光線を照射する工程

(5) 前記インクジェット記録ヘッド内の前記活性光線硬化型インクジェットインクを前記インクタンクに排出する工程

(6) 前記インクタンク内の前記活性光線硬化型インクジェットインクを攪拌する工程

[0114] <(1) 工程について>

活性光線硬化型インクジェットインクは前述したインクジェットインクであればよい。すなわち、特定の粘度を有する、活性光線硬化型インクジェットインクであればよい。

[0115] 前記インクジェットインクはインク供給口からインクタンク内に充填される。充填された前記インクジェットインクは、大気連通弁を開放することでインクタンク内部は大気と連通し、前記インクジェットインクは気液界面を有する状態で充填されている。このように、インクタンク内に充填されたインクジェットインクは、特別なパッケージに収容されたインクである必要はなく、本実施形態のインクジェット記録方法は簡便な装置で実現されうる。

[0116] 前記インクジェットインクはインクタンク内のヒーターによりA℃にまで加熱される。インクタンク内のインク温度(A℃)は、後述するインクヘッド内のインク温度(B℃)よりも、5~30℃高いことが好ましく、5~20℃高いことがより好ましい。インクタンク内の前記インクジェットインクを加熱することで、インクの飽和溶存気体濃度が低下する。飽和溶存気体濃度が低下すると過飽和分の気体は泡となり、インク中の気体溶解濃度(インク量に対する溶解気体の量)は低下する。一方で、インクの温度が高すぎるとインク成分の劣化が生じることがある。なお、インク温度(A℃)までは、例えば0.08~0.12℃/sの加熱速度でインクを加熱することがで

きる。

[0117] インクタンク内の前記インクジェットインクは、背圧調整されることが好ましい。背圧調整によりノズル先端のインク液滴にメニスカスを形成することができ、インク液滴の吐出を安定させることができる。背圧としては $-22 \sim -18 \text{ cmHg}$ 程度が好ましい。なお、背圧をかける前後におけるインクの温度変化は微少であることにより、背圧がインクの温度変化もしくは気体溶存度に与える影響は微少である。

[0118] < (2) 工程について >

前記温度範囲内で加熱された前記インクジェットインクはインク供給路を介してインクジェット記録ヘッドに供給される。インク供給路は閉鎖系であって、インク供給路内の前記インクジェットインクは外気と接することができない。すなわち、インク供給路内のインクジェットインク中の気体溶解濃度は、インクタンク内のインクジェットインクの気体溶解濃度と同じである。

[0119] インクジェット記録ヘッドへのインク供給は、インク供給路上のポンプを稼働させて行うこともできる。

[0120] 前記インクジェットインクは、インク供給路を通過する間にインク供給路の管壁により冷却される。インク供給路が短か過ぎる場合は、インク供給路の周囲を水などの冷媒で覆い、前記インクジェットインクを冷却してもよい。前記インクジェットインクは冷却されることで、飽和溶存気体濃度が高くなる。一方で、インク中の気体溶解濃度自体は変化しないので、インクタンク中のインクジェットインクの「気体溶解濃度／飽和溶存気体濃度」よりも、インクジェット記録ヘッド中のインクジェットインクの「気体溶解濃度／飽和溶存気体濃度」の方が低くなる。

[0121] < (3) 工程について >

インク供給路で冷却された前記インクジェットインクは、インクジェット記録ヘッド内の共通流路に供給される。前記インクジェットインクを冷却し過ぎた場合は、ヘッド内部サーミスタにより温度検知がされ、ヘッド内部ヒ

ーターの出力をあげて後述する温度に加熱することができる。

[0122] インクジェット記録ヘッド内のインク温度（B℃）は、70℃以上120℃未満の範囲であることが好ましく、70～100℃の範囲であることがより好ましい。インク温度が高すぎると、インクジェット記録ヘッドの部材を劣化させることがあるし、インク成分を劣化させることがある。インク温度が低すぎると、インク粘度を十分に低下させることができず、インク液滴の射出性が低下する。インクジェット記録ヘッド内のインク温度は、インクジェットインクの各成分の沸点よりも低いことが好ましい。なお、上述のインク温度（A℃）、インク温度（B℃）は、特に言及しない限り、大気圧下（101325Pa）における温度である。

[0123] インクジェットインクはインクジェット記録ヘッドの各ノズルから吐出される。この時に高い射出駆動周波数で連続して射出を行うとインクジェット記録ヘッド内の圧力変動により、インクジェット記録ヘッド内のインク中に気泡が発生することがある。インクジェット記録ヘッド内で気泡が発生した場合、射出の為の圧力が気泡に吸収されてしまい、ノズルから液滴が射出できなくなることや射出角度の曲がりなどの不具合を発生させる。この現象の発生を防止するために、予め脱気したインクを使用することやプリンタに脱気膜を設けて使用前に脱気を行うなどの対策がされている。しかしながら、本実施形態で使用するインクジェットインクは、室温付近での粘度が非常に高くゲル状であるために、従来の方法では脱気ができないという問題があった。

[0124] また、インクジェット記録途中にノズルを介して圧力室に空気が入り、射出曲がりや射出欠になることがある。射出欠が発生した場合、射出欠を回復するためのヘッドメンテナンス方法として、一定量のインクジェットインクをノズルから排出し、ノズルプレートに付着したインクジェットインクを不織布やゴムプレートで拭く操作が行われる。一回のメンテナンス操作で、あるいは少量のインク排出で射出欠の回復が行われることが望ましい。

[0125] 本実施形態で使用するインクジェットインクは、インクジェット記録ヘッ

ド中のインクジェットインクの「気体溶解濃度／飽和溶存気体濃度」は低減されている。したがって、高い射出周波数で連続射出を行う場合やインクジェット記録ヘッド中のインクジェットインクがノズルを介して浸入した空気を吸収した場合でも、安定した射出を実現できる。また、前記メンテナンス操作に対して、少ないインク排出量で確実にノズル回復を行うことができる。これは、インクジェット記録ヘッド内のインク温度を、インクタンク内のインク温度よりも、5～30℃低く設定しているためである。

[0126] インクジェット記録ヘッドの各ノズルから吐出される1滴あたりの液滴量は、画像の解像度にもよるが、1～10pIであることが好ましい。

[0127] 記録媒体は、特に限定されず、コピー等で使用されている普通紙、アート紙等の紙製の基材、通常のコート紙、基紙の両面を樹脂等で被覆したコート紙、各種貼合紙、合成紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができる。各種プラスチックフィルムの例には、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを含む。また、金属類やガラス類にも適用可能である。

[0128] 本実施形態で使用するインクジェットインクにゲル化剤を含む場合には、記録媒体の表面温度はゲル化剤のゲル化温度から5～15℃低くすることであり、5～10℃低くすることがより好ましい。

[0129] 本実施形態のインクジェット記録方法は所謂シャトル記録方式でも、シングルパス記録方式でも効果は発揮されるが、高速記録であるシングルパス記録方式において、従来の活性光線硬化型インクを用いた画像形成方式に対してより顕著な効果を得ることが出来る。

[0130] シングルパス記録方式における記録媒体の搬送速度は、500～3000mm/sであることが好ましい。搬送速度が速いほど画像形成速度が速まるので好ましいが、搬送速度が速すぎると、画像品質が低下したり、インクの硬化が不十分になったりする。

[0131] <(4) 工程について>

記録媒体に着弾したインク液滴に活性光線を照射することで、インク液滴に含有される活性硬化性モノマーが架橋又は重合してインク液滴が硬化して、画像となる。

[0132] 記録媒体に付着したインク液滴に照射する光は、LED光源からの紫外線であることが好ましい。具体的には、Phoseon Technology社製 395nm、水冷LEDを用いることができる。紫外線の光源は、メタルハライドランプ等もありうるが、LEDを光源とすることで、光源の輻射熱によってインク液滴が溶けることによる、インク液滴の硬化膜表面の硬化不良を防ぐという効果が得られる。

[0133] インク液滴への光照射は、隣り合うインク液滴同士が合一するのを抑制するために、インク液滴が記録媒体上に付着した後10秒以内、好ましくは0.001秒～5秒以内、より好ましくは0.01秒～2秒以内に行うことが好ましい。光照射は、ヘッドキャリッジに収容された全てのインクジェット記録ヘッドからインク液滴を吐出した後に行われることが好ましい。

[0134] <(5) 工程について>

本実施形態で使用するインクジェット記録装置がインク排出路を有する場合には、インクジェット記録ヘッドとインクタンクとの間で循環流路を形成することができる。それにより、インクジェット記録ヘッド内に気体が侵入しても、インクタンク内で再度飽和溶存気体濃度を低下させ、気体溶解濃度を低下させることができるため、射出安定性を確保できる。また、インクの初期導入時または装置のメンテナンスの時にインクを循環させることができる。

[0135] <(6) 工程について>

本実施形態で使用するインクジェット記録装置が攪拌装置を有する場合には、インクタンク内の前記インクジェットインクを攪拌することで流動させることができる。流動させる方法の例には、攪拌装置を回転させてインクジェットインクを流動させる方法などが含まれる。インクタンク内の前記インクジェットインクを流動させることで、インク温度が均一になる。

実施例

[0136] 以下に本発明について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらの例に限定されるものではない。

[0137] <ラジカル重合型インクの調製>

(顔料分散液 1 の調製)

以下の手順で顔料分散液 1 を調製した。以下二種の化合物をステンレスビーカーに入れ、65℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌溶解した。

顔料分散剤：アジスパーPB824（味の素ファインテクノ社製） 9質量部

重合性化合物：APG-200（トリプロピレングリコールジアクリレート、新中村化学社製） 70質量部

重合禁止剤：Irgastab UV10（チバ・ジャパン社製） 0.02質量部

[0138] 室温まで冷却した後、顔料としてPigment Red 122（大日精化製、クロモファインレッド6112JC）を21質量部加えた。そして、直径0.5mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて8時間分散処理した。その後、ジルコニアビーズを除去して顔料分散液 1 を調製した。

[0139] (インク 1 の調製)

以下に記載のインク組成にしたがって各成分と前記顔料分散液 1 を各質量部混合して、100℃に加熱して攪拌した。得られた溶液を加熱下において、#3000の金属メッシュフィルターで濾過、冷却を行ってインク 1 を調製した。

[0140] [ゲル化剤]

FATTY AMID T（花王社製） 5.0質量部

[0141] [重合性化合物]

NKエステルA-400（ポリエチレングリコールジアクリレート、新中

村化学社製) 29.8質量部

SR494 (4EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、SARTOMER社製) 15.0質量部

SR499 (6EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、SARTOMER社製) 20.0質量部

[0142] [光重合開始剤]

TPO (フォスフィンオキサイド、DAROCURE TPO、チバ・ジャパン社製) 6.0質量部

[0143] [開始剤助剤]

ITX (イソプロピルチオキサントン、Speedcure ITX、Lambson社製) 1.0質量部

EDB (アミン助剤、Speedcure EDB、Lambson社製)
) 1.0質量部

[0144] [重合禁止剤]

Irgastab UV10 (チバ・ジャパン社製) 0.1質量部

[0145] [界面活性剤]

KF-352 (ポリエーテル変性シリコン、信越化学工業社製) 0.05質量部

[0146] [顔料分散液]

顔料分散液1 19.0質量部

[0147] <カチオン重合型インクの調製>

(顔料分散液2の調製)

以下の手順で顔料分散液2を調製した。以下二種の化合物をステンレスビーカーに入れ、65℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌溶解した。

顔料分散剤：アジスパーPB824 (味の素ファインテクノ社製) 9質量部

重合性化合物：OXT221 (オキセタン化合物、東亜合成社製) 70

質量部

[0148] 以降の手順は顔料分散液 1 の調製と同様に行い、顔料分散液 2 を調製した。

[0149] (インク 2 の調製)

以下に記載のインク組成にしたがって各成分と前記顔料分散液 2 を各質量部混合して、100℃に加熱して攪拌した。得られた溶液を加熱下において、#3000の金属メッシュフィルターで濾過、冷却を行ってインク 2 を調製した。

[0150] [ゲル化剤]

カオーワックス T 1 (花王社製) 1.8 質量部

[0151] [重合性化合物]

O X T 2 2 1 (オキセタン化合物、東亜合成社製) 42.1 質量部

セロキサイド 2 0 2 1 P (脂環式エポキシ、ダイセル化学社製) 30.

0 質量部

[0152] [光重合開始剤]

C P I - 1 0 0 P (トリアリルスルホニウム塩のプロピレンカーボネート 50%溶液、サンアプロ社製) 5.0 質量部

[0153] [増感剤]

D E A (ジエトキシアントラセン、川崎化成工業社製) 2.0 質量部

[0154] [界面活性剤]

X 2 2 - 4 2 7 2 (信越化学工業社製) 0.05 質量部

[0155] [顔料分散液]

顔料分散液 2 19.0 質量部

[0156] <インク物性の測定>

上記方法にて調製したインク 1 およびインク 2 について、以下の方法でゲル化温度、インク粘度を測定した。

[0157] 温度制御可能なストレス制御型レオメータ (P h y s i c a M C R 3 0 0、A n t o n P a a r 社製) に調製したインクをセットして 100℃に加

熱し、降温速度 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、で 25°C まで冷却し、シアレート 11.7 s^{-1} での粘度測定を行った。測定は直径 75 mm 、コーン角 1° のコーンプレート（CP75-1、Anton Paar社製）を用いて行った。また温度制御は、Physica MCR300に付属のペルチェ素子型温度制御装置（TEK150P/MC1）により行った。測定により得られた粘度曲線から、粘度が急激に増加する温度を読み取り、粘度が $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を示す温度をゲル化温度とした。また、同様にインクを 25°C に温度調整した。その後、加熱温度 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で 100°C まで加熱し、シアレート 11.7 s^{-1} での粘度測定を行った。測定により得られた粘度曲線から、粘度が急激に減少する温度を読み取り、粘度が $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を示す温度をゾル化温度とした。

[0158] インク1およびインク2のゲル化温度とゾル化温度を表1に示す。

[表1]

インク		インク 1	インク 2
25°C粘度	mPa秒	9.8×10^3	1.7×10^3
ゲル化温度	°C	51	53
ゾル化温度	°C	66	68

[0159] 実施例1

図1に示す構成でインクタンクとインクジェット記録ヘッドを接続し、気泡排出評価および連続射出評価を行った。

[0160] インクタンク内のインク温度が表2に示す温度になるように調整した。インクタンク内のインク温度はインクタンクに設けたヒーターにて加熱を行った。インクタンク内のインク温度は、サーミスタにより検知して、ヒーターの出力を調整して制御した。内容積が 200 cm^3 のインクタンクに、インクジェットインクを 150 cm^3 充填した状態で実験を開始した。

[0161] また、インクタンク内に攪拌装置を設けた。攪拌有りの場合には、インクタンク内のインクジェットインクを弱く攪拌しながら連続射出評価を行った。

。

[0162] インクジェット記録ヘッドはノズル径 $24\ \mu\text{m}$ 、ノズル数 512 ノズルのピエゾヘッドを用いた。インクジェット記録ヘッド内のインク温度が表2に示す温度になるように加熱した。インクジェット記録ヘッド内のインク温度は、インクジェット記録ヘッドに設けたヒーターにて加熱を行った。インクジェット記録ヘッド内のインク温度は、サーミスタにより検知して、ヒーターの出力を調整して制御した。インクジェット記録ヘッド内の容積は約 $1\ \text{cm}^3$ 、インクジェット記録ヘッドとインクタンクを連結するインク供給路の容積は約 $3\ \text{cm}^3$ である。

[0163] インクタンク内のインクジェットインクとインクジェット記録ヘッド内のインクジェットインクがそれぞれ設定温度になるまで、インクタンクの大気連通弁を開放した。それぞれのインク温度が設定温度になった後に大気連通弁を閉じた。そして、背圧調整機構により背圧を $-20\ \text{cmAq}$ として5分間保持した。

[0164] その後、瞬間的に背圧を $-60\ \text{cmAq}$ としてノズルに形成しているインクメニスカスブレイクを起こした。それにより、ノズル面よりノズル内に空気を侵入させて、空気巻き込みによる射出欠の状態を作った。

[0165] (回復動作)

次に射出欠回復の為に、インクタンクとインクジェット記録ヘッドを結びインク流路上のポンプを稼働させ、インクジェット記録ヘッドからインクジェットインクを約 $5\ \text{cc}$ 押し出した。その後、ノズル面に残っているインクジェットインクを不織布で拭った。

[0166] (気泡排出評価)

背圧が $-20\ \text{cmAq}$ であることを確認した後に、インクジェット記録ヘッドの駆動電圧波形を調整した。液適量 $3.5\ \text{pl}$ 、液滴速度 $6\ \text{m}/\text{sec}$ 、および射出周波数 $25\ \text{kHz}$ で射出を行ない、射出していないノズル数を、射出欠ノズル数としてカウントした。

[0167] (連続射出評価)

インクの押し出しとノズル面に残ったインクの拭き取りを繰り返し、全ノ

ズルから射出する状態にした。次に背圧が -20 cm A q であることを確認し、512ノズルの中で連続した30ノズルを液適量 3.5 pl 、液滴速度 6 m/sec 、および射出周波数 25 kHz で連続駆動させた。駆動開始から1分後、5分後、10分後に射出していないノズル数を射出欠ノズル数としてカウントした。なお、射出開始時に射出欠ノズルがある場合は再度回復動作を行い、連続した30ノズルの射出を確認してから、実験を開始した。

[0168] 得られた評価結果を表2に示す。

[表2]

インク番号		比較例	比較例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
		1-1	1-2	1-1	1-2	1-3	1-4	1-3
インクタンク-インクジェット記録ヘッド間の循環流路		インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク
インクタンク内		1	1	1	1	1	1	1
インクタンク内		25	75	82	83	95	95	135
インクジェット記録ヘッド内		75	76	75	76	76	85	120
温度差		-50	-1	7	7	19	10	15
インクタンク内攪拌		あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり
気泡排出評価		87	54	0	4	0	0	512
連続射出1分後		25	10	0	0	0	0	
連続射出5分後		30	22	0	1	1	0	※射出できず
連続射出10分後		30	30	1	5	3	2	

[0169] 実施例 2

図 2 に示す構成でインクタンクとインクジェット記録ヘッドを接続し、気泡排出評価および連続射出評価を行った。

- [0170] インクタンク内のインク温度が表3に示す温度になるように調整した。インクタンク内のインク温度はインクタンクに設けたヒーターにて加熱を行った。インクタンク内のインク温度は、サーミスタにより検知して、ヒーターの出力を調整して制御した。内容積が 200 cm^3 のインクタンクに、インクジェットインクを 150 cm^3 充填した状態で実験を開始した。
- [0171] また、インクタンク内に攪拌装置を設けた。攪拌有りの場合には、インクタンク内のインクを弱く攪拌しながら連続射出評価を行った。
- [0172] インクジェット記録ヘッドはノズル径 $24\text{ }\mu\text{m}$ 、ノズル数512ノズルのピエゾヘッドを用いた。インクジェット記録ヘッド内のインク温度が表3に示す温度になるように加熱した。インクジェット記録ヘッド内のインク温度は、インクジェット記録ヘッドに設けたヒーターにて加熱を行った。インクジェット記録ヘッド内のインク温度は、サーミスタにより検知して、ヒーターの出力を調整して制御した。インクジェット記録ヘッド内の容積は約 1 cm^3 、インクジェット記録ヘッドとインクタンクを連結するインク供給路の容積は約 6 cm^3 である。
- [0173] インクタンク内のインクとインクジェット記録ヘッド内のインクがそれぞれ設定温度になるまで、インクタンクの大気連通弁を開放した。それぞれのインク温度が設定温度になった後に大気連通弁を閉じた。そして、背圧調整機構により背圧を -20 cmHg として5分間保持した。
- [0174] その後、瞬間的に背圧を -60 cmHg としてノズルに形成しているインクメニスカスブレイクを起こした。それにより、ノズル面よりノズル内に空気を侵入させて、空気巻き込みによる射出欠の状態を作り、インクジェット記録ヘッド内のインクジェットインクの気体溶存度を上げた。
- [0175] (回復動作)
- 弁2を開放した後に、インクタンクとインクジェット記録ヘッドを結ぶインク流路上のポンプを流量 $100\text{ cm}^3/\text{分}$ で稼働させ、1分間インクを循環した。その後、ポンプを停止し、弁2を閉じた。次に、弁2を閉じたままインクタンクとインクジェット記録ヘッドを結ぶインク流路上のポンプを稼働

させ、インクジェット記録ヘッドからインクを約5cc押し出した。その後、ノズル面に残っているインクを不織布で拭った。

[0176] (評価)

背圧が -20 cm A q であることを確認した後に、インクジェット記録ヘッドの駆動電圧波形を調整した。液適量 3.5 p l 、液滴速度 6 m/s e c 、および射出周波数 25 k H z で射出を行ない、射出していないノズル数を、射出欠ノズル数としてカウントした。

[0177] (連続射出評価)

インクの押し出しとノズル面に残ったインクの拭き取りを繰り返し、全ノズルから射出する状態にした。次に背圧が -20 cm A q であることを確認し、512ノズルの中で連続した30ノズルを液適量 3.5 p l 、液滴速度 6 m/s e c 、および射出周波数 25 k H z で連続駆動させた。駆動開始から1分後、5分後、10分後に射出していないノズル数を射出欠ノズル数としてカウントした。なお、射出開始時に射出欠ノズルがある場合は再度回復動作を行い、連続した30ノズルの射出を確認してから、実験を開始した。

[0178] 得られた結果を表3に示す。

[表3]

インク番号		比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例
インク温度	インクタンク内	2-1 インク	2-1 インク	2-2 インク	2-2 インク	2-3 インク	2-3 インク	2-4 インク	2-4 インク	2-5 インク	2-5 インク
	インクジェット記録ヘッド内	2-1 1	2-1 1	2-2 1	2-2 1	2-3 1	2-3 1	2-4 1	2-4 1	2-5 2	2-5 2
インク温度差		2-1 あり	2-1 あり	2-2 なし	2-2 あり	2-3 あり	2-3 あり	2-4 あり	2-4 あり	2-5 あり	2-5 あり
気泡排出評価		36	0	2	0	0	0	0	0	41	0
連続射出評価	連続射出1分後	8	0	0	0	0	0	0	0	7	0
	連続射出5分後	20	0	1	0	0	1	1	0	22	0
	連続射出10分後	30	0	5	0	0	2	2	0	30	0
循環流路あり (図2)											
インクタンク-インクジェット記録ヘッド間の循環流路		75	82	83	90	95	95	76	83	91	98
サーミスタ1 (T1)		75	75	76	80	84	84	75	75	82	88
サーミスタ2 (T2)		0	7	7	10	11	11	1	8	9	10
ΔT (T1-T2)		あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
インクタンク内攪拌		あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
射出欠ノズル数		36	0	2	0	0	0	0	0	0	0
連続射出1分後		8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
連続射出5分後		20	0	1	0	0	1	1	0	0	0
連続射出10分後		30	0	5	0	0	2	2	0	0	0

[0179] 実施例3

図2に示す構成でインクタンクとインクジェット記録ヘッドを接続し、気

泡排出評価および連続射出評価を行った。

[0180] ノズル口径 $28\ \mu\text{m}$ 、ノズル数 256 ノズルのピエゾヘッドを用いて、液適量 $12\ \text{pl}$ 、液滴速度 $5\ \text{m}/\text{sec}$ 、射出周波数 $18\ \text{kHz}$ で射出させた以外は、実験例 2 と同様の条件で実験を行った。

[0181] 得られた結果を表 4 に示す。

[表4]

		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例
		3-1	3-1	3-2	3-3	3-4	3-2	3-5	3-6	3-7	
		インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	
		1	1	1	1	1	2	2	2	2	
インク番号		比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例	
インクタンク-インクジェット記録ヘッド間の循環流路		3-1	3-1	3-2	3-3	3-4	3-2	3-5	3-6	3-7	
インク温度		インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	インク	
インクタンク内		75	82	84	90	95	76	83	91	98	
インクジェット記録ヘッド内		75	75	76	79	83	75	76	82	88	
インク温度差		0	7	8	11	12	1	7	9	10	
インクタンク内攪拌		あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり	あり	
気泡排出評価		25	0	2	0	0	27	0	0	0	
連続射出1分後		7	0	0	0	0	5	0	0	0	
連続射出5分後		17	0	1	0	0	15	0	0	1	
連続射出10分後		30	0	4	0	1	30	0	1	3	

- [0182] 表2～4の結果より、インクタンク内のインク温度（ T_1 ）とインクジェット記録ヘッド内のインク温度（ T_2 ）との差（ $T_1 - T_2$ ）が 5°C 未満である場合は気泡排出性、連続射出性ともに低下する（例えば、比較例2-1、比較例3-1）。
- [0183] また、インクタンク内のインク温度（ T_1 ）とインクジェット記録ヘッド内のインク温度（ T_2 ）との差（ $T_1 - T_2$ ）が $5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内にある場合でも、インクジェット記録ヘッド内のインク温度（ T_2 ）が 120°C 以上であると気泡排出性は低下し、連続射出ができなくなる（比較例1-3）。インクジェット記録ヘッド内のインク温度を高温（ 120°C 以上）にした場合、インクに含まれる成分が沸騰することが原因と考えられる。
- [0184] インクジェット記録ヘッドのインク温度（ T_2 ）を 70°C 以上 120°C 未満とし、かつ、インクタンク内のインク温度（ T_1 ）との差（ $T_1 - T_2$ ）を $5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内に設定することにより、気泡排出性と連続射出性が向上することがわかる。
- [0185] インクタンク内のインク温度とインクジェット記録ヘッド内との差が同じであっても、インクタンク内を攪拌した方が、気泡排出性、連続射出性が向上する（例えば、実施例1-1と実施例1-2）。また、インクタンク内のインク温度とインクジェット記録ヘッド内の温度との差が同じであっても、循環流路がある方が、気泡排出性、連続射出性がさらに向上した（例えば、実施例1-1と実施例2-1）。

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願2012-045488号（出願日2012年3月1日）に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書の内容を参照して本発明の一部としてここに組み込むものとする。

産業上の利用可能性

- [0186] 本発明のインクジェット記録方法によれば、活性光線硬化型インクジェットインク、特にゲル化剤を含有する活性光線硬化型インクジェットインクを記録する場合、初期のインク導入時にインクジェットインクに混入する気体

やヘッドクリーニング時にインクジェット記録ヘッドのインク室に侵入する気体による射出への影響を軽減する。さらには、連続射出時の射出欠や飛翔曲がりを防止することで、信頼性の高いインクジェット記録方法を提供できる。

符号の説明

- [0187] 1 インクタンク
 - 1 1 背圧調整機構
 - 1 2 大気連通弁
 - 1 3 空気
 - 1 4 インクジェットインク液面
 - 1 5 攪拌装置
 - 1 6 タンク内部サーミスタ
 - 1 7 タンク内部ヒーター
 - 1 8 インク供給口
- 2 インク供給路
 - 2 1 供給弁
 - 2 2 ポンプ
- 3 インク排出路
 - 3 1 排出弁
- 4 インクジェット記録ヘッド
 - 4 1 共通流路
 - 4 2 ヘッド内部サーミスタ
 - 4 3 ヘッド内部ヒーター
 - 4 4 ノズル
- 5 搬送台
- 6 光源

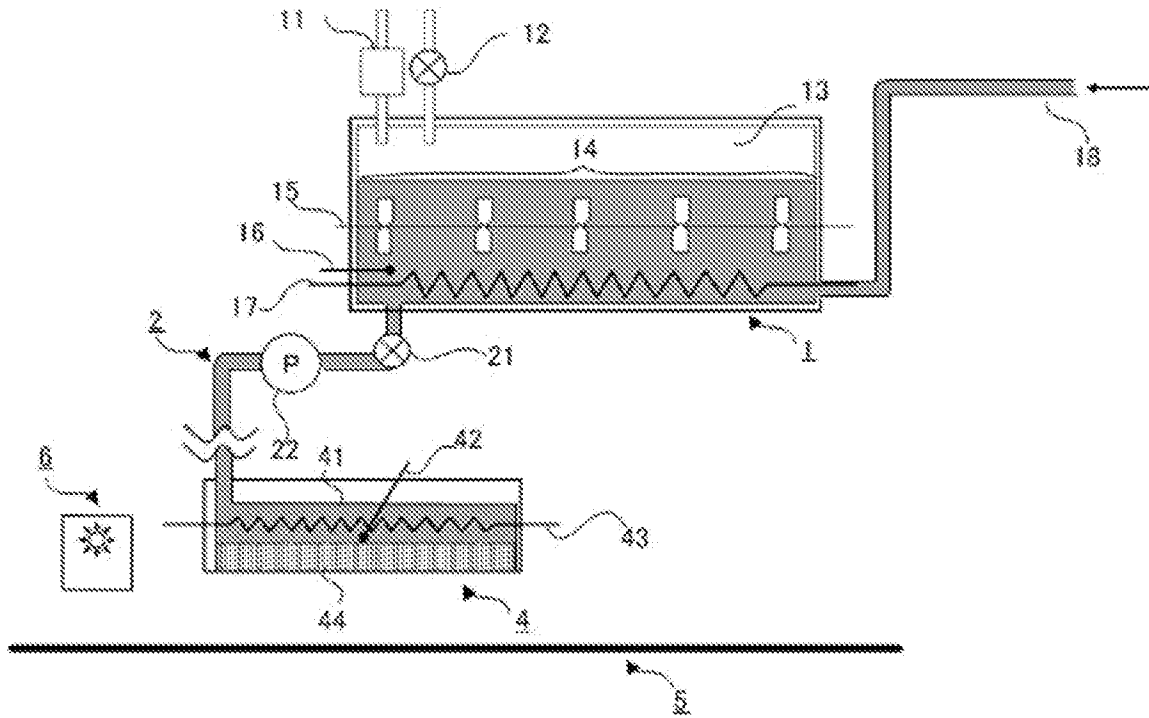
請求の範囲

- [請求項1] ヒーターを内蔵したインクジェット記録ヘッドと、
ヒーターを内蔵しており、タンク内部は大気連通しているインクタンクと、
前記インクジェット記録ヘッドと前記インクタンクとを連通させるインク供給路と、
を有するインクジェット記録装置を用いて、25℃におけるインク粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である活性光線硬化型インクジェットインクを吐出する工程を含むインクジェット記録方法であって、
前記インクタンク内の前記活性光線硬化型インクジェットインクをA℃に加熱する工程と、
A℃に加熱された前記活性光線硬化型インクジェットインクを、前記インク供給路を介して前記インクジェット記録ヘッドに供給する工程と、
前記インクジェット記録ヘッドに供給された前記活性光線硬化型インクジェットインクを70℃以上120℃未満の範囲の温度B℃とし、記録媒体に吐出する工程と、
前記記録媒体に吐出した前記活性光線硬化型インクジェットインクに活性光線を照射する工程と、を含み、
A℃はB℃よりも5～30℃高い温度である、インクジェット記録方法。
- [請求項2] 前記活性光線硬化型インクジェットインクがゲル化剤を含有することを特徴とする、請求項1に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項3] 前記活性光線硬化型インクジェットインクにおけるゾルゲル相転移温度が25℃以上であることを特徴とする、請求項1に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項4] 前記インクジェット記録ヘッド内の前記活性光線硬化型インクジェ

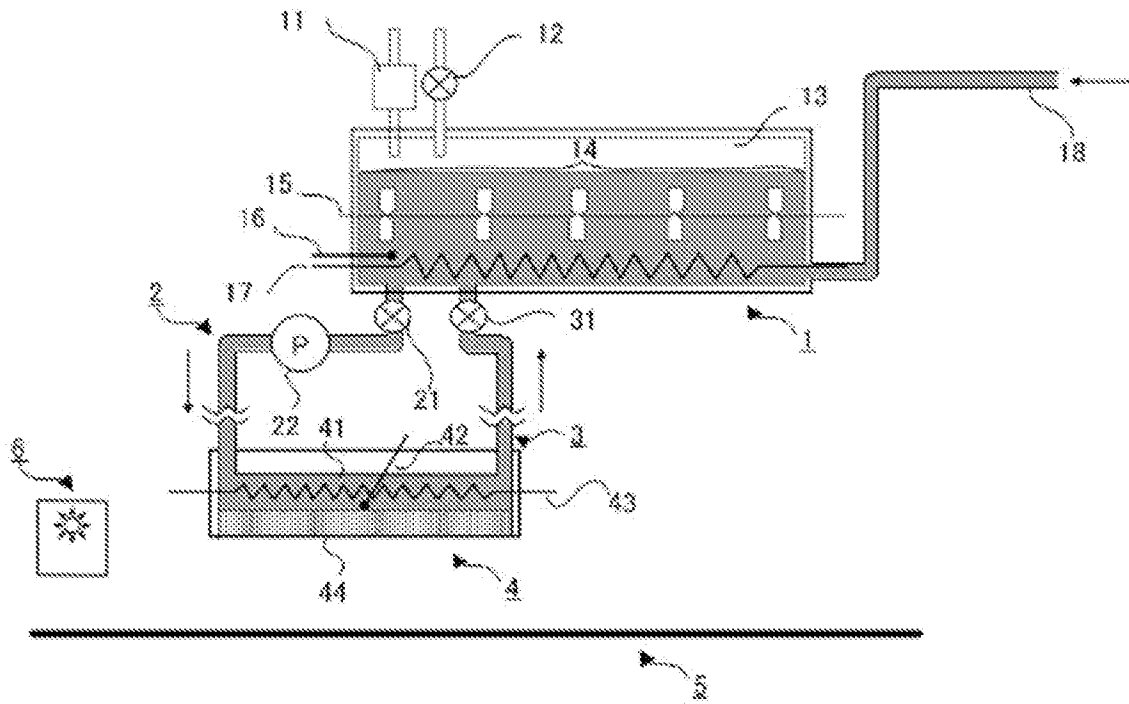
ットインクを前記インクタンクに排出する工程をさらに有することを特徴とする、請求項 1 に記載のインクジェット記録方法。

[請求項5] 前記インクタンク内の前記活性光線硬化型インクジェットインクを攪拌する工程をさらに有することを特徴とする、請求項 1 に記載のインクジェット記録方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41J2/01(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B41J2/175(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41J2/01, B05D1/26, B41J2/175, B41M5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-51172 A (Seiko Epson Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0005] to [0047]; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2011-121297 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), paragraphs [0019], [0059] to [0065], [0086] to [0091], [0105], [0106] & US 2011/0141187 A1 & EP 2332735 A1	1-5
A	JP 2003-105239 A (Konica Corp.), 09 April 2003 (09.04.2003), paragraphs [0017], [0055] & US 2003/0128264 A1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2013 (16.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-297251 A (Canon Inc.), 30 November 1989 (30.11.1989), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2005-53048 A (Canon Finetech Inc.), 03 March 2005 (03.03.2005), paragraphs [0013], [0014]; fig. 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2010-240948 A (Seiko Epson Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraphs [0082] to [0091]; fig. 12 (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B41J2/01(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B41J2/175(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B41J2/01, B05D1/26, B41J2/175, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-51172 A (セイコーエプソン株式会社) 2011.03.17, 段落 0005-0047, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-121297 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2011.06.23, 段落 0019, 0059-0065, 0086-0091, 0105, 0106 & US 2011/0141187 A1 & EP 2332735 A1	1-5

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

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 16.05.2013	国際調査報告の発送日 28.05.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 金田 理香	2 P	3 0 0 8
	電話番号 03-3581-1101 内線 3261		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-105239 A (コニカ株式会社) 2003.04.09, 段落 0017, 0055 & US 2003/0128264 A1	1-5
A	JP 1-297251 A (キヤノン株式会社) 1989.11.30, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2005-53048 A (キヤノンファインテック株式会社) 2005.03.03, 段落 0013, 0014, 第1図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2010-240948 A (セイコーエプソン株式会社) 2010.10.28, 段落 0082-0091, 第12図 (ファミリーなし)	5