

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年8月24日 (24.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/087930 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 11/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)  
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301965
- (22) 国際出願日: 2006年2月6日 (06.02.2006)
- (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2005-043890 2005年2月21日 (21.02.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 愛 (KONDO, Ai) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタエムジー株式会社内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INK SET FOR INKJET, AND METHOD FOR FORMING IMAGE AND INKJET RECORDING DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: インクジェット用インクセット及びそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置

(57) Abstract: Provided are an ink set for the inkjet which can provide a highly fine image having good visibility even when a recording medium having no ink-absorbing property and being transparent or a recording medium having a low lightness is used; and a method for forming an image and an inkjet recording device which comprise using the ink set. The above ink set is an ink set being composed of at least a colored ink containing a coloring agent and a white ink, characterized in that the surface tension of the white ink is lower than that of the colored ink.

(57) 要約: 本発明は、インク吸収性の無い透明な記録媒体や明度が低い記録媒体に対しても、良好な視認性を有する高精細な画像が得られるインクジェット用インクセットと、それを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供する。このインクジェット用インクセットは、少なくとも着色剤を含有するカラーインク及び白インクから構成されるインクジェット用インクセットにおいて、該白インクの表面張力が、該カラーインクの表面張力よりも低いことを特徴とする。

WO 2006/087930 A1

## 明 細 書

### インクジェット用インクセット及びそれを用いた画像形成方法とインクジェット記録装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、新規のインクジェット用インクセット及びそれを用いた画像形成方法とインクジェット記録装置に関するものである。

#### 背景技術

[0002] インクジェット記録方式は、簡便かつ安価に画像を作成でき、また近年の画質向上に伴い、各種印刷分野でも充分に対応できる高品位の画質記録が可能な技術として注目を浴びている。

[0003] 一般に、透明な記録媒体(基材)に反射画像を形成する方法の一つで、白インクとカラーインクとを用いて印刷を行う場合、まず透明基材上に白インクで白地を形成した後、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどのカラーインクで画像を形成し、最終画像を印字面から見る「表刷り」と、透明基材上にカラーインクで画像を形成した上から白インクを重ね、最終画像を透明基材を介して裏面側から見る「裏刷り」と呼ばれる方法がある。

[0004] インクジェット記録方式でも、白インクと各種カラーインクを用いることにより、同様にこれらの画像を作成することが可能であり、インクジェット記録方式で用いられる白インクは、透明な記録媒体や明度が低い記録媒体に対して良好な視認性を有し、特に、カラーインクと併用することで、白色媒体に記録するときと同様の鮮明なフルカラー画像を得ることができ、有効な方法の一つである。

[0005] 上記の様なドットにより画像を作成するインクジェット記録方法においては、より高精細な画像を作成するために、カラーインクは基材上で解像度に合わせたドットサイズを保つ必要がある。特に、インク吸収性の無いプラスチックフィルムなどの基材に印字した場合、カラーインクの表面張力が低すぎると基材上で広がり過ぎ、所望のドットサイズが得られず、その結果、濃度が低くなったり、乾燥するまでの間に他のカラーインクと混じりあったりして、鮮明な画像が得られなくなってしまう。

[0006] 一方、インク吸収性の無いプラスチックフィルムや金属などの記録媒体に固着し印字できるインクジェット用のインクとして、着色剤(色材)、紫外線硬化性化合物、光重合開始剤等を含む紫外線硬化型インク組成物がある。これらのインクとして、着色剤として白色顔料である酸化チタンを用いた紫外線硬化型インクジェット用白色インクが提案されている(特許文献1～3参照)。しかし、これらは、カラーインクと組み合わせて用いることを前提としておらず、白インクとカラーインクを用いて、視認性のある鮮明なフルカラー画像を得るための、最適な組み合わせに関して記載されていない。

特許文献1:特開昭62-64874号公報

特許文献2:特開2000-336295号公報

特許文献3:特開2001-207098号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、インク吸収性の無い透明な記録媒体や明度が低い記録媒体に対しても、良好な視認性を有する高精細な画像が得られるインクジェット用インクセットと、それを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

[0009] 1. 少なくとも着色剤を含有するカラーインク及び白インクから構成されるインクジェット用インクセットにおいて、該白インクの表面張力が、該カラーインクの表面張力よりも低いことを特徴とするインクジェット用インクセット。

[0010] 2. 少なくとも着色剤、重合性化合物及び光重合開始剤を含有するカラーインク及び白インクから構成されるインクジェット用インクセットにおいて、該白インクの表面張力が、該カラーインクの表面張力より低いことを特徴とするインクジェット用インクセット。

[0011] 3. 前記白インクの表面張力が、前記カラーインクの中で最も表面張力の低いインクの表面張力より、0.5～10mN/m低いことを特徴とする前記1または2に記載のインクジェット用インクセット。

- [0012] 4. 前記白インクの表面張力が、前記カラーインクの中で最も表面張力の低いインクの表面張力より、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mN/m}$ 低いことを特徴とする前記1または2に記載のインクジェット用インクセット。
- [0013] 5. 前記重合性化合物が、カチオン重合性化合物であることを特徴とする前記2乃至4のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセット。
- [0014] 6. 前記白インクが、着色剤として酸化チタンを含有していることを特徴とする前記1乃至5のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセット。
- [0015] 7. 前記酸化チタンの平均粒径が、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする前記6に記載のインクジェット用インクセット。
- [0016] 8. 前記カラーインク及び前記白インクの表面張力が、それぞれ $10 \sim 60 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする前記1乃至7のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセット。
- [0017] 9. インクジェット記録ヘッドより、前記2乃至8のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射して該記録媒体上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクが記録媒体上に着弾した後、 $0.001 \sim 1.0$ 秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。
- [0018] 10. インクジェット記録ヘッドより、前記2乃至8のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射した後、活性光線を照射して硬化させる画像形成方法であって、形成した白インク画像の固体表面張力が、 $30 \sim 60 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする画像形成方法。
- [0019] 11. インクジェット記録ヘッドより、前記1乃至8のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射して該記録媒体上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドがラインヘッド方式であることを特徴とする画像形成方法。
- [0020] 12. 前記9乃至11のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置であって、インクジェット用インクセットを構成するインク及びインクジェット記録ヘッドをそれぞれ $35 \sim 100^\circ \text{C}$ に加熱し、該インクジェット記録ヘッドより該インクを、記録媒体上に吐出する手段を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

## 発明の効果

[0021] 本発明により、インク吸収性の無い透明な記録媒体や明度が低い記録媒体に対しても、良好な視認性を有する高精細な画像が得られるインクジェット用インクセットと、それを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することができた。

## 図面の簡単な説明

[0022] [図1]インクジェット記録装置の要部構成を示す概要図。

[図2]インクジェット記録装置の要部構成の他の一例を示す概要図。

## 符号の説明

- [0023]
- 1 記録装置
  - 2 ヘッドキャリッジ
  - 3 インクジェット記録ヘッド
  - 4 照射手段
  - 31 インク吐出部
  - P 記録媒体

## 発明を実施するための最良の形態

[0024] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくとも着色剤を含有するカラーインク及び白インクから構成されるインクジェット用インクセットにおいて、該白インクの表面張力が、該カラーインクの表面張力よりも低いことを特徴とするインクジェット用インクセットとそれを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置により、インク吸収性の無い透明な記録媒体や明度が低い記録媒体に対しても、良好な視認性を有する高精細な画像が得られるインクジェット用インクセットと、それを用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

一般に、白インクを白地形成用のインクとして使用する場合は、高い解像性は必要なく、表刷りのときはカラーインクが良好に印字されるように白インクは透明基材上で素早く広がり、均一な膜を形成することが望まれている。また、裏刷りの場合は、透明基材上に形成されたカラー画像を白インクが均一に覆うように形成する必要がある。

- [0025] 着色剤(例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック等の色材)を含有したカラーインクと着色剤(例えば、白色顔料等)を含有した白インクからなるインクジェット用インクセットにおいて、白インクの表面張力をカラーインクの表面張力よりも低くすることで、透明な記録媒体や明度の低い記録媒体に対しても、視認性に優れた高精細な画像を得られることを見出した。
- [0026] 更に、重合性化合物と光重合開始剤を含有したカラーインク及び白インクからなるインクジェット用インクセットを用いて、白インクの表面張力をカラーインクの表面張力よりも低くすることでインク吸収性の無い基材やインク吸収性の低い基材にも、視認性に優れた高精細な画像を得られるのが、本発明の特徴である。
- [0027] 従って、本発明に係る活性光線硬化性のインクを用いることで、乾燥工程が省略できる。その結果、インク吸収性の高い記録媒体にインク打ち込み量の多い高濃度画像の形成が可能となり、また、着弾後、瞬時に硬化させるので、繊維質の粗い記録媒体にも滲みの発生が無く、鮮鋭性に優れた高精細画像の形成が可能となる。
- [0028] これらの活性光線硬化性のインクの種類としては、硬化性、安全性、記録媒体対応性の観点から、カチオン系の活性光線硬化性インクを用いることがより好ましい。
- [0029] 以下、本発明のインクジェット用インクセット(以下、インクセットともいう)に用いられる各構成要素、インク構成、画像形成方法等について、その詳細を説明する。
- [0030] [インクの表面張力]
- 少なくとも着色剤を含有するカラーインク及び白インクから構成される本発明のインクジェット用インクセットにおいては、白インクの表面張力が、カラーインクの表面張力よりも低いことを特徴とし、更には、白インクの表面張力が、カラーインクの中で最も表面張力の低いインクの表面張力より、0.5~10mN/m低いことが好ましく、特に好ましくは、白インクの表面張力が、カラーインクの中で最も表面張力の低いインクの表面張力より、0.5~3.0mN/m低いことである。本発明で規定する各インクの表面張力値は、表面張力計(例えば、協和界面科学製:CBVP-Z)を用いて、白金プレート法により温度25℃における静的表面張力値(mN/m)として求めることができる。
- また、本発明の画像形成方法においては、インクジェット記録ヘッドより、本発明のイ

ンクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射した後、活性光線を照射して硬化させて形成した白インク画像の固体表面張力が、30～60mN/mであることを特徴とする。ここでいう活性光線の照射により硬化した白インク画像の固体表面張力値は、硬化後の白インク画像面に、水、沃化メチレン及びニトロメタンによる各々の接触角を測定した後、日本接着学会誌、8巻、131ページ(1972)に記載の計算式に従って計算することにより、白インク画像の固体表面張力値(mN/m)を求めることができる。

- [0031] 本発明において、上記で規定する出射前のインクの表面張力、あるいは活性光線の照射により硬化したインク画像の固体表面張力を本発明で規定する条件とする手段としては、特に制限はないが、インクの調製で用いる界面活性剤の種類や添加量、顔料分散剤の種類や添加量、重合性化合物の種類や添加量、あるいは重合開始剤の種類や添加量を適宜調整することにより、実現することができる。
- [0032] 上記各表面張力の調整手段の1つである界面活性剤について、以下説明する。
- [0033] 本発明で用いることのできる界面活性剤としては、特に制限はなく、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、シリコーンオイルなどが挙げられる。
- [0034] 本発明においては、特にシリコーンオイルを用いることが好ましく、シリコーンオイルとしては、例えば、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイルジメチルポリシロキサンのメチル基の一部にポリエーテル基を導入したポリエーテル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アルコキシ変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、メチルスチレン変性シリコーンオイル、オレフィン変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイルなどが挙げられる。
- [0035] 本発明に係るカラーインクと白インクのそれぞれの表面張力は、10～60mN/mに

調整されることが好ましく、特に好ましくはカラーインクでは20~40mN/m、白インクでは15~35mN/mである。

[0036] この時、インクジェット用インクセットにおいては、白インクの表面張力がカラーインクの表面張力よりも低くなるようにインク物性を調整することが必要で、白インクの表面張力がカラーインクの表面張力よりも高い場合、平滑性が得られにくく、画像ムラとなってしまうため、本発明が目的とする高品質の画像が得られない。

[0037] また、白インクを記録媒体上に吐出した後、活性光線を照射して硬化させた硬化膜（白インク画像）の表面張力を30~60mN/mの範囲とすることで、その後吐出するカラーインクを、白インク画像上でも、記録媒体上と同様の条件で良好な画像が得られることを見出した。

[0038] [カラーインク]

本発明のインクジェット用インクセットは、カラーインク及び白インクとで構成されているが、カラーインクは、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクから選ばれる少なくとも1種のインクであり、より好ましくはイエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクの全てのインクを含むものである。また、用途や画質に応じて、インク中の着色剤濃度が低いライトイエローインク、ライトマゼンタインク、ライトシアンインクなどの淡色インク、レッド、ブルー、グリーン、オレンジ、バイオレットなどの特定色のインク、金、銀色等の金属光沢インク等が用いられる。

[0039] [着色剤]

上記カラーインクに含有されている着色剤としては、その他のインク組成物の主成分に溶解または分散できる顔料や染料等の各種着色剤を使用することができるが、耐候性の観点から顔料が好ましい。

[0040] 本発明に係るカラーインクに含まれる顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色無機顔料または有彩色の有機顔料を使用することができる。有機顔料としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトード、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建築染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フ

タロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンイエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリンイエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンストラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

[0041] 有機顔料をカラーインデックス(C. I. )ナンバーで例示すると、

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

C. I. ピグメントオレンジ;16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、147、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、

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

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

C. I. ピグメントグリーン;7、36、

C. I. ピグメントブラウン;23、25、26、

C. I. ピグメントブラック;7、26、28が挙げられる。

[0042] また、上記以外に新たに合成した顔料を用いることもできる。さらに、これらの顔料は、表面処理されたものであってもよい。表面処理方法としては、例えば、アルコール、酸、塩基、シラン化合物等のカップリング剤による処理、ポリマーグラフト化処理、プラズマ処理等があげられる。本発明において使用する着色剤は、有機及び無機不純物の含有量が少ないものが好ましい。一般に市販されている着色剤は不純物の含有量が多いので、その精製品を使用することが望ましい。

[0043] 上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミ

ダズロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。

[0044] 有機顔料は、レーザー散乱による測定値で平均粒径10～200nmの微細顔料であることが好ましい。顔料の平均粒径が10nm未満の場合は、粒径が小さくなることにより濃度が出にくく耐光性の低下が生じ、200nmを越える場合は、分散の安定維持が困難になり、顔料の沈澱が生じやすくなる。

[0045] 本発明のカラーインクに用いられる着色剤は、インク総質量に対し0.1～30質量%、好ましくは1～15質量%の範囲で使用される。

[0046] [白インク用着色剤]

本発明に係る白インクに用いられる着色剤としては、無機または有機の白色顔料を用いることができる。無機の白色顔料としては、例えば、硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等があげられる。隠蔽性や着色力の点から酸化チタンが好ましい。

[0047] 有機白色顔料としては、特開平11-129613号に示される、有機化合物塩や特開平11-140365号、特開2001-234093号に示されるアルキレンビスメラミン誘導体が挙げられる。上記白色顔料の具体的な商品としては、ShigenoxOWP、ShigenoxOWPL、ShigenoxFWP、ShigenoxFWG、ShigenoxUL、ShigenoxU(以上、ハッコールケミカル社製、何れも商品名)などが挙げられる。

[0048] (酸化チタン)

本発明のインクジェット用インクセットにおいては、白インクが着色剤として酸化チタンを含有することが好ましい。酸化チタンには、アナターゼ型、ルチル型及びブルーカイト型の3つの結晶形態があるが、汎用なものとしてはアナターゼ型とルチル型に大別できる。アナターゼ型は比重が小さく小粒径化しやすく、一方ルチル型は屈折率が大きく隠蔽性が高い。本発明においては、いずれを用いても良いが、それぞれの特徴を生かし、用途に応じて選択することが好ましい。比重が小さく小粒径化しやすいアナターゼ型を用いることで、より分散安定性やインク保存性、出射性が良好に

なる。また、異なる結晶形態を2種以上用いても良く、アナターゼ型と着色力の高いルチル型を併用することで、酸化チタンの添加量を減らすことができ、インクの保存性や出射性が良好になる。

[0049] 酸化チタンの表面処理方法としては、水系処理、気相処理等が行われるが、表面処理剤としては一般的にアルミナ・シリカ処理が使用され、未処理、アルミナ処理、アルミナ・シリカ処理のものがある。

[0050] 酸化チタンの平均粒径は、50～500nmであることが好ましく、50nm以下では十分な隠蔽性が得られず、500nmを超えると、インク保存性や出射性が劣化する傾向にある。より好ましくは100～300nmである。

[0051] 酸化チタンの添加量は、白インク組成物中に3～50質量%の範囲で用いることが好ましく、3質量%未満では十分な隠蔽性が得られず、50質量%を超えると、インク保存性や出射性が劣化する傾向にある。より好ましくは5～20質量%である。

[0052] 上記着色剤の分散には、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。着色剤の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散媒体としては、溶剤または重合性化合物を用いて行う。

[0053] [分散剤]

本発明に係る着色剤の分散に用いる分散剤は、インク組成物中の着色剤の分散性を良くすることにより、インク調製時の混練、及び調製後のインクの保存性や出射性を改良するものであり、無論、インクの表面張力を調整する機能を有する。

[0054] 化学構造的には、例えば、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミド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、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、顔料誘導体等を挙げることができる。

- [0055] 特に、酸化チタンを分散させるための分散剤としては、高分子量共重合体または高分子量ポリエステル酸アミドアミン塩を用いることで、分散安定性、インク保存性、出射性がより良好になる。
- [0056] 活性剤の添加量は、着色剤に対して0.1～30質量%、より好ましくは5～20質量%の範囲で用いる。
- [0057] [インクとしての性質]
- 本発明のインクジェット用インクセットを構成するインクの別の形態として、重合性化合物及び光開始剤を含有する活性光線硬化性インクにすることも可能であり、種々の硬化性インクを用いることができるが、この中でも、硬化性、安全性、基材対応性の点から、カチオン系の活性光線硬化性インクとすることが好ましい。
- [0058] 活性光線硬化性インクは、着色剤と重合性化合物及び光重合開始剤を含み、必要に応じて重合禁止剤、界面活性剤、樹脂、溶剤等が適宜配合される。
- [0059] カチオン系の活性光線硬化性インクとしては、従来公知のインク組成が使用でき、例えば、特開平6-9714号公報、特開2001-31892号公報、同2001-40068号公報、同2001-55507号公報、同2001-310938号公報、同2001-310937号公報、同2001-220526号公報、同2003-183551号公報、同2004-59627号公報、同2005-41893号公報、同2005-290246号公報が挙げられる。ラジカル系の硬化性インクとしては、例えば、特開平7-159983号公報、特公平7-31399号公報、特開平8-224982号公報、同10-863号公報に記載のインク組成を挙げることができる。
- [0060] また、カチオン系の重合性化合物とラジカル系の重合性化合物を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。
- [0061] 本発明に係る活性光線硬化性インクにおいては、25℃における粘度が7～50mPa・sであることが、硬化環境(温度・湿度)に関係なく、吐出が安定し、良好な硬化性を得られる点で好ましい。
- [0062] [画像形成方法]
- 本発明の活性光線硬化性のインクジェット用インクセットを用いた画像形成方法について述べる。

- [0063] 本発明に係るインクの吐出条件としては、インクジェット記録ヘッド及びインクをそれぞれ35～100℃の範囲に加熱し、該インクジェット記録ヘッドより該インクを、記録媒体上に吐出することを特徴とし、この条件にすることにより、高い吐出安定性を得ることができる。本発明に係る重合性化合物を含む活性光線硬化性インクは、温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インクジェット記録ヘッド及びインク温度を一定に保つことが必要である。インクジェット記録ヘッド及びインク温度の制御幅としては、設定温度±5℃、好ましくは設定温度±2℃、更に好ましくは設定温度±1℃である。
- [0064] 本発明の画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、インクが記録媒体上に着弾した後、0.001～2.0秒の間に活性光線が照射されることが好ましく、本発明の目的効果をより発揮できる観点から、0.001～1.0秒であることが好ましい。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来るだけ早いことが特に重要となる。
- [0065] 活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号公報に開示されている。これによると、インクジェット記録ヘッドユニットの両側に、活性光線の照射光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射はインク着弾後、上述のように一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6,145,979号明細書では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へ紫外線を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これら開示されている何れの照射方法も用いることができる。
- [0066] また、活性光線の照射を2段階に分け、はじめにインク着弾後0.001～2.0秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、次いで、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録媒体の収縮を抑えることが可能となる。
- [0067] 従来、活性光線硬化型インクジェット方式では、インク着弾後のドット広がり、滲みを抑制のために、光源の総消費電力が1kW・hrを超える高照度の光源が用いられるのが通常であった。しかしながら、この様な高照度の光源を用いると、特にシュリンクラ

ベルなどへの印字では、記録媒体の収縮があまりにも大きく、実質上使用できないのが現状であった。

[0068] 本発明では、1時間あたりの消費電力が1kW以下の光源を用いても、高精細な画像を形成でき、かつ記録媒体の収縮も実用上許容レベル内に収められる。1時間あたりの消費電力が1kW未満の光源の例としては、蛍光管、冷陰極管、LEDなどがあるが、これらに限定されない。

[0069] [インクジェット記録装置]

以下、本発明のインクジェット記録装置について、図面を適宜参照しながら説明する。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明のインクジェット記録装置の一態様であり、本発明のインクジェット記録装置はこの図面に限定されない。

[0070] 図1は、本発明のインクジェット記録装置の要部構成を示す上部より見た概要図である。インクジェット記録装置は、ヘッドキャリッジ2、インクジェット記録ヘッド3、活性光線の照射手段4等を備えて構成される。

[0071] 図1におけるインクジェット記録ヘッドの走査手段(図示せず)は、ヘッドキャリッジ2を図1におけるY方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ2に保持されたインクジェット記録ヘッド3の走査を行なう。

[0072] ヘッドキャリッジ2は記録媒体Pの上側に設置され、記録媒体P(図示せず、紙面の垂直方向ヘッドキャリッジ2のさらにしたにある)上への画像印刷に用いる色の数に応じて、後述するインクジェット記録ヘッド3を複数個、吐出口を下側にして配置、収納する。ヘッドキャリッジ2は、図1におけるY方向に往復自在な形態で記録装置本体に対して設置されており、インクジェット記録ヘッドの走査手段の駆動により、図1におけるY方向に往復移動する。

[0073] 尚、図1ではヘッドキャリッジ2が、イエローインク(Y)、マゼンタインク(M)、シアンインク(C)、ブラックインク(K)、ライトイエローインク(Ly)、ライトマゼンタインク(Lm)、ライトシアンインク(Lc)、ライトブラックインク(Lk)、白インク(W)の各カラーインクと、2つの白インク(W)用のインクジェット記録ヘッド3を収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジ2に収納されるインクジェット記録ヘッド3の色数は適宜決められるものである。

- [0074] インクジェット記録ヘッド3は、インク供給手段(図示せず)により供給された活性光線硬化型インク(例えば、紫外線硬化型インク)を、内部に複数個備えられた吐出手段(図示せず)の作動により、吐出口から記録媒体Pに向けて吐出する。インクジェット記録ヘッド3により吐出される活性光線硬化型インクは、色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することにより、モノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。
- [0075] インクジェット記録ヘッド3は、記録媒体Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に記録媒体Pの他端まで移動するという走査の間に、記録媒体Pにおける一定の領域(着弾可能領域)に対し、活性光線硬化型インクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。次に、記録媒体Pを少々X方向(副走査方向)下流側に移動させて、上記操作を繰り返し、画像形成を行う。
- [0076] このとき、白インクを副走査方向の先端の記録ヘッドからのみ、吐出を行うことで「表刷り」の画像となり、副走査方向の後端の記録ヘッドからのみ、吐出を行うことで「裏刷り」の画像となる。
- [0077] 上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動してインクジェット記録ヘッド3から活性光線硬化型インクを吐出することにより、記録媒体P上に活性光線硬化型インク滴の集合体からなる画像が形成される。
- [0078] 照射手段4は、特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザー、冷陰極管、ブラックライト、LED(light emitting diode)等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、水銀ランプもしくはブラックライトが好ましい。特に波長254nmの紫外線を発光する低圧水銀ランプ、冷陰極管、熱陰極管及び殺菌灯が滲み防止、ドット径制御を効率よく行え、好ましい。ブラックライトを照射手段4の放射線源に用いることで、活性光線硬化型インクを硬化するための照射手段4を安価に作製することができる。
- [0079] 照射手段4は、インクジェット記録ヘッド3がヘッド走査手段の駆動による1回の走査によって活性光線硬化型インクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置(活性光

線硬化型インクジェットプリンタ) 1で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

- [0080] 照射手段4は、ヘッドキャリッジ2の両脇に、記録媒体Pに対してほぼ平行に固定して設置される。
- [0081] ここで、照射手段4で照射される紫外線の波長は、照射手段4に備えられた紫外線ランプ又はフィルターを交換することで適宜変更することができる。
- [0082] 本発明に係る活性光線硬化型インクは、非常に吐出安定性が優れており、ラインヘッドタイプの記録装置を用いて画像形成する場合に、特に有効である。
- [0083] 本発明の画像形成方法においては、インクジェット記録ヘッドがラインヘッド方式であることを一つの特徴とする。図2は、インクジェット記録装置の要部構成の他の一例を示す概要図である。
- [0084] 図2で示したインクジェット記録装置は、ラインヘッド方式と呼ばれており、ヘッドキャリッジ2に、インクジェット記録ヘッド3を記録媒体Pの全幅をカバーするようにして複数個、固定配置されている。
- [0085] 一方、ヘッドキャリッジ2の下流側には、同じく記録媒体Pの全幅をカバーするようにして、210～280nmに最高照度を有する発光ダイオードからなる照射光源8、例えば、図2に示すように走査方向に4個、副走査方向に10個配列して、インク印字面全域をカバーするように配置されている照射手段4が設けられている。
- [0086] このラインヘッド方式では、ヘッドキャリッジ2及び照射手段4は固定され、記録媒体Pのみが搬送されて、インク出射及び硬化を行って画像形成を行う。
- [0087] 上記の画像記録装置において、本発明のカラーインクと白インクから構成されるインクジェット用インクセットを用いることで良好な画像が得られるが、いうまでもなく構成的に異なる画像記録装置においても、本発明の効果が得られる。

## 実施例

- [0088] 以下に、本発明の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。
- [0089] 実施例1  
《インクセットの調製》

下記の方法に従って、表1～7に記載の組成からなるインクセット1～7を調製した。

[0090] 表1に記載の分散剤と各光重合性化合物をステンレスビーカーに入れ、65°Cのホットプレート上で加熱しながら1時間かけて攪拌、混合して溶解させた。次いで、この溶液に表1に記載の着色剤1～5をそれぞれ添加した後、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にポリ瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて2時間分散処理を行った。

[0091] 次いで、ジルコニアビーズを取り除き、光重合開始剤、塩基性化合物、界面活性剤、芳香剤の各種添加剤を表1に記載の組み合わせで添加し、これをプリンター目詰まり防止のため0.8  $\mu$ mメンブランフィルターで濾過して、インクセット1を調製した。

[0092] 同様にして、表2～7に記載の構成により、インクセット2～7を作製した。

[0093] [表1]

インク種類	インク組成(質量%)														
	着色剤		分散剤		光重合性化合物			光重合開始剤			塩基性化合物		界面活性剤		芳香剤
	種類	添加量	D1	D2	エポキシ化合物 EP-1	オキセタン化合物		TAS-A	TIPA	KF351	KF945	リナルール			
						0XT-221	0XT-212						0XT-101		
インク セット1 (本発明)	K	1	2.5	1.00	-	18.0	60.5	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	C	2	2.5	1.00	-	18.0	60.5	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	M	3	4.0	1.60	-	18.0	58.4	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	Y	4	3.0	1.20	-	18.0	59.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	W	5	15.0	-	1.20	18.0	47.8	9.0	3.0	5.0	0.1	-	0.8	0.1	
	Lk	1	0.6	0.24	-	18.0	63.2	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	Lc	2	0.6	0.24	-	18.0	63.2	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	Lm	3	1.0	0.40	-	18.0	62.6	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	
	Ly	4	0.8	0.32	-	18.0	62.9	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	-	0.1	

[0094] [表2]

インク種類	インク組成(質量%)													
	着色剤		分散剤		光重合性化合物			光重合開始剤		塩基性化合物		界面活性剤		芳香剤
	種類	添加量	D1	エポキシ化合物 EP-1	0XT-221	0XT-212	0XT-101	TAS-A	TIPA	KF351	X-22-4272	リナルール		
インクセット2 (本発明)	K	1	2.5	1.00	18.0	60.5	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	C	2	2.5	1.00	18.0	60.5	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	M	3	4.0	1.60	18.0	58.4	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	Y	4	3.0	1.20	18.0	59.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	W	5	15.0	1.20	18.0	47.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	Lk	1	0.6	0.24	18.0	63.2	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	Lc	2	0.6	0.24	18.0	63.2	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	Lm	3	1.0	0.40	18.0	62.6	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	
	Ly	4	0.8	0.32	18.0	62.9	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	0.1	

[0095] [表3]

インク種類	インク組成(質量%)												
	着色剤		分散剤		光重合性化合物			光重合開始剤		界面活性剤		芳香剤	
	種類	添加量	D1	D2	エポキシ化合物 EP-1	オキセタン化合物 OXT-221	オキセタン化合物 OXT-212	OXT-101	TAS-A	TIPA	KF-351		SDX-1842
K	1	2.5	1.00	-	18.0	60.3	9.0	3.0	5.0	0.1	1.0	-	0.1
C	2	2.5	1.00	-	18.0	60.3	9.0	3.0	5.0	0.1	1.0	-	0.1
M	3	4.0	1.60	-	18.0	58.2	9.0	3.0	5.0	0.1	1.0	-	0.1
Y	4	3.0	1.20	-	18.0	59.6	9.0	3.0	5.0	0.1	1.0	-	0.1
W	5	15.0	-	1.20	18.0	47.6	9.0	3.0	5.0	0.1	-	1.0	0.1

[0096] [表4]

インク種類	インク組成(質量%)													
	着色剤		分散剤		光重合性化合物		光重合性化合物		光重合開始剤		塩基性化合物		界面活性剤	芳香剤
	種類	添加量	D1	D2	エポキシ化合物	オキセタン化合物	0XT-221	0XT-212	0XT-101	TAS-A	TIPA	SDX-1843	リナロール	
インクセット4 (本発明)	1	2.5	1.00	-	EP-1	60.8	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	0.5	0.1	
	2	2.5	1.00	-	18.0	60.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.5	0.1	0.1	
	3	4.0	1.60	-	18.0	58.7	9.0	3.0	5.0	0.1	0.5	0.5	0.1	
	4	3.0	1.20	-	18.0	60.1	9.0	3.0	5.0	0.1	0.5	0.5	0.1	
	5	15.0	-	1.20	18.0	47.1	9.0	3.0	5.0	0.1	0.1	1.5	0.1	

[0097] [表5]

インク種類	インク組成(質量%)												
	着色剤		分散剤		光重合性化合物			光重合開始剤		塩基性化合物		界面活性剤	芳香剤
	種類	添加量	D1	D2	エポキシ化合物 EP-1	オキセタン化合物		TAS-A	TIPA	KF351	リナールール		
						OX-221	OX-212						
インクセット5 (比較)	K	2.5	1.00	-	18.0	60.5	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	
	C	2.5	1.00	-	18.0	60.5	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	
	M	4.0	1.60	-	18.0	58.4	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	
	Y	3.0	1.20	-	18.0	59.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.8	0.1	
	W	15.0	-	1.20	18.0	48.1	9.0	3.0	5.0	0.1	0.5	0.1	

[0098] [表6]

インク種類	インク組成(質量%)													
	着色剤		分散剤	光重合性化合物			光重合開始剤		塩基性化合物	界面活性剤		芳香剤		
	種類	添加量		エポキシ化合物	オキセタン化合物	EP-1	TAS-A	TIPA		KF351	X-22-4272			
インクセット6 (比較)	K	1	2.5	1.00	18.0	60.5	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	C	2	2.5	1.00	18.0	60.5	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	M	3	4.0	1.60	18.0	58.4	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	Y	4	3.0	1.20	18.0	59.8	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	W	5	15.0	1.20	18.0	47.8	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	0.8	—	0.1
	Lk	1	0.6	0.24	18.0	63.2	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	Lc	2	0.6	0.24	18.0	63.2	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	Lm	3	1.0	0.40	18.0	62.6	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1
	Ly	4	0.8	0.32	18.0	62.9	9.0	3.0	3.0	5.0	0.1	—	0.8	0.1

[0099] [表7]

インク種類	インク組成(質量%)											
	着色剤		分散剤		光重合性化合物			光重合開始剤		塩基性化合物		芳香剤
	種類	添加量	D1	D2	エポキシ化合物 EP-1	オキセタン化合物 OXT-221	OXT-212	OXT-101	TAS-A	TIPA	SDX-1843	リナロール
インクセット7 (比較)	K	1	2.5	1.00	-	18.0	60.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.1
	C	2	2.5	1.00	-	18.0	60.8	9.0	3.0	5.0	0.1	0.1
	M	3	4.0	1.60	-	18.0	58.7	9.0	3.0	5.0	0.1	0.1
	Y	4	3.0	1.20	-	18.0	60.1	9.0	3.0	5.0	0.1	0.1
	W	5	15.0	-	1.20	18.0	47.1	9.0	3.0	5.0	0.1	0.1

[0100] 上記表1～7に記載の各インクセットを構成する各インクの調製に使用した各化合物の詳細は、以下の通りである。

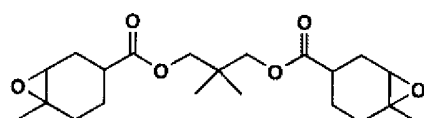
- [0101] K:濃ブラックインク  
C:濃シアンインク  
M:濃マゼンタインク  
Y:濃イエローインク  
W:ホワイトインク  
Lk:淡ブラックインク  
Lc:淡シアンインク  
Lm:淡マゼンタインク  
Ly:淡イエローインク  
着色剤1:C. I. pigment Black 7  
着色剤2:C. I. pigment Blue 15:3  
着色剤3:C. I. pigment Red 122  
着色剤4:C. I. pigment Yellow 120  
着色剤5:C. I. pigment White6(アナターゼ型酸化チタン 平均粒径0.16  $\mu$ m)
- D1:顔料分散剤 アジスパーPB822 味の素ファインテクノ社製  
D2:顔料分散剤 ディスパロンDA-7300 楠本化成社製  
EP-1:脂環式エポキシ化合物  
OXT-221:オキセタン化合物 東亜合成化学社製  
OXT-212:オキセタン化合物 東亜合成化学社製  
OXT-101:オキセタン化合物 東亜合成化学社製  
TAS-A:光重合開始剤(下記化学構造の化合物)  
TIPA(トリイソプロパノールアミン):塩基性化合物  
KF351:側鎖ポリエーテル変性シリコーンオイル 信越シリコーン社製  
KF945:側鎖ポリエーテル変性シリコーンオイル 信越シリコーン社製  
X-22-4272:両末端ポリエーテル変性シリコーンオイル 信越シリコーン社製  
SDX1843:ジメチルポリシロキサンコポリマー 旭電化工業社製  
SDX1842:ジメチルポリシロキサンコポリマー 旭電化工業社製

リナルール:芳香剤 高砂香料社製

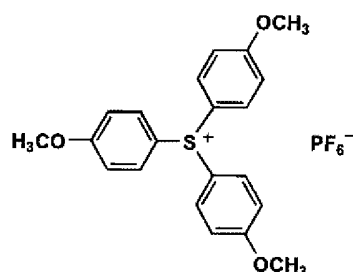
EP-1:下記化学構造の化合物

[0102] [化1]

EP-1



TAS-A



[0103] 《インクセットの性能評価》

[各インクの表面張力の測定]

上記調製した各インクセットのインクについて、表面張力計(協和界面科学製:CB VP-Z)を用いて、白金プレート法により温度25℃における表面張力値(mN/m)を測定し、得られた結果を表8に示す。

[インクジェット画像出力]

ノズル径23 μm、128ノズルのピエゾ型インクジェットノズルを有するインクジェット記録装置に、各インクセットを装填し、記録媒体(ポリエチレンテレフタレートフィルム)上への画像記録を行った。

[0104] 用いたインク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドから成り、前室タンクからヘッド部分まで断熱及び加温を行った。温度センサーは、前室タンク及びピエゾヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、ノズル部分が常に60±2℃となるように温度制御を行った。液滴サイズは約7plとし、720×720dpi(dpiとは2.54cmあたりのドット数)の解像度で射出できるよ

うにし、駆動周波数10kHzにて駆動した。

[0105] 画像形成は、図1に示す如くピエゾヘッドキャリッジ上流側のW(白インク)のヘッドとY(Ly)、M(Lm)、C(Lc)、K(Lk)の4色ヘッド(Ly、Lm、Lc、Lkが有る場合は8色)の配置でこの順にてフルカラープリンターにて行った。キャリッジの両端には、波長308nmの冷陰極管(ハイベック社製特注品)を搭載し、インクジェット記録ヘッドを走査して、インク着弾後1000ms以内に紫外線を照射した。露光面照度は、 $15\text{mW}/\text{cm}^2$ とした。また、露光エネルギーは、ヘッドキャリッジのスピードを変更することによって行い、全インクが照射されるように調整した。

[0106] [形成画像の評価]

上記の方法に従って出力した各フルカラー画像について、以下の評価を行った。

[0107] (にじみ耐性の評価)

形成した画像の隣り合う各色dotをルーペで拡大し、にじみの発生状態を目視観察し、下記の基準に従ってにじみ耐性の評価を行った。

[0108] ◎:隣り合うdot形状が真円を保ち、滲みがない

○:隣り合うdot形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない

△:隣り合うdotが少し滲んでいてdot形状が少しくずれているが、ギリギリ使えるレベル

×:隣り合うdotが滲んで混じりあっており、使えないレベル

(濃度ムラ耐性の評価)

上記インクジェット記録装置で各色ベタ画像を出力し、紫外線照射を行った後の濃度ムラを目視観察し、以下の基準に従って濃度ムラ耐性を評価した。

[0109] ◎:濃度ムラがなく良好

○:濃度ムラが若干あるが、高精細印字に問題ない

△:濃度ムラがあるが、なんとか使用可能なレベル

×:濃度ムラが目立ち、使用不可のレベル

(平滑性の評価)

上記インクジェット記録装置で各色ベタ画像を出力し、紫外線照射を行った後の画像膜厚やムラの状態を目視観察し、以下の基準に従って平滑性を評価した。

- [0110] ◎:画像膜厚が薄く、良好な画質である  
 ○:画像に厚みはあるが、ムラの発生はなく高精細印字画像である  
 △:画像に厚みがあり、またムラが若干認められるが、実用上許容の範囲にある  
 ×:画像に厚みがあり、かつ画像ムラが目立ち、実用上問題となる品質である  
 (視認性の評価)

上記インクジェット記録装置でフルカラー画像を出力し、総合的に見て高画質でこころよい感じを与えるか否かを評価した。評価は10人の判定者による総合判断を行い、下記の基準に従って視認性を評価した。

- [0111] ◎:10人の判定者いずれも良好な画質であったとした  
 ○:8、9人の判定者が良好な画質であったとした  
 △:10人の判定者が、問題はあるにしろ実用上許容の範囲にあると判断した  
 ×:いずれかの判定者が、実用上許容の範囲にないと判断した  
 以上により得られた各評価結果を、表8に示す。

[0112] [表8]

インク セット 番号	表面張力(mN/m)									性能評価				備考
	K	C	M	Y	W	Lk	Lc	Lm	Ly	にじみ 耐性	濃度ムラ 耐性	平滑性	視認性	
1	48	50	51	50	43	49	49	49	49	◎	◎	○	◎	本発明
2	48	51	50	49	40	49	49	49	49	◎	◎	○	◎	本発明
3	41	42	42	41	30	—	—	—	—	○	○	○	○	本発明
4	40	39	38	39	25	—	—	—	—	○	○	○	◎	本発明
5	48	50	50	49	56	—	—	—	—	×	×	×	×	比較例
6	40	40	41	40	47	40	41	41	40	×	×	×	△	比較例
7	27	28	28	28	39	—	—	—	—	×	×	×	×	比較例

[0113] 表8に記載の結果より明らかなように、本発明のインクセット1~4は、比較例に対し、いずれの性能も良好なことが分かる。

[0114] 実施例2

図2に示すフルカラーのインクジェット記録装置にて、Y(Ly)、M(Lm)、C(Lc)、K(Lk)の4色ヘッド(Ly、Lm、Lc、Lkが有る場合は8色)を配置し、副走査方向Xの下流側のW(白インク)ヘッドよりインクをこの順にて出力し、いわゆる裏刷り画像を作成し、実施例1に記載の方法と同様にして各性能評価を行い、得られた結果を表9に示

す。

[0115] [表9]

インク セット 番号	表面張力(mN/m)									性能評価				備考
	K	C	M	Y	W	Lk	Lc	Lm	Ly	にじみ 耐性	濃度ムラ 耐性	平滑性	視認性	
1	48	50	51	50	43	49	49	49	49	◎	◎	◎	◎	本発明
2	48	51	50	49	40	49	49	49	49	◎	◎	○	◎	本発明
3	41	42	42	41	30	—	—	—	—	○	○	○	○	本発明
4	40	39	38	39	25	—	—	—	—	○	○	○	◎	本発明
5	48	50	50	49	56	—	—	—	—	×	×	×	×	比較例
6	40	40	41	40	47	40	41	41	40	×	×	×	△	比較例
7	27	28	28	28	39	—	—	—	—	×	×	×	×	比較例

[0116] 表9に記載の結果より明らかなように、裏刷り画像を作成した評価においても、本発明のインクセット1～4は、比較例に対し、いずれの性能も良好なことが分かる。

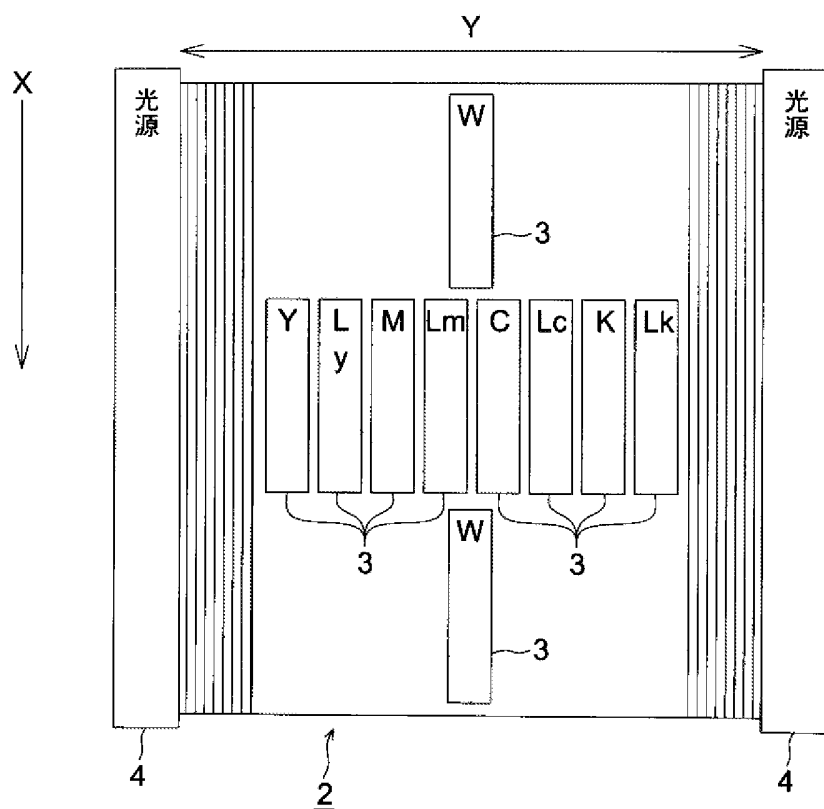
## 請求の範囲

- [1] 少なくとも着色剤を含有するカラーインク及び白インクから構成されるインクジェット用インクセットにおいて、該白インクの表面張力が、該カラーインクの表面張力よりも低いことを特徴とするインクジェット用インクセット。
- [2] 少なくとも着色剤、重合性化合物及び光重合開始剤を含有するカラーインク及び白インクから構成されるインクジェット用インクセットにおいて、該白インクの表面張力が、該カラーインクの表面張力より低いことを特徴とするインクジェット用インクセット。
- [3] 前記白インクの表面張力が、前記カラーインクの中で最も表面張力の低いインクの表面張力より、0.5～10mN/m低いことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のインクジェット用インクセット。
- [4] 前記白インクの表面張力が、前記カラーインクの中で最も表面張力の低いインクの表面張力より、0.5～3.0mN/m低いことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のインクジェット用インクセット。
- [5] 前記重合性化合物が、カチオン重合性化合物であることを特徴とする請求の範囲第2項乃至第4項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセット。
- [6] 前記白インクが、着色剤として酸化チタンを含有していることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセット。
- [7] 前記酸化チタンの平均粒径が、50～500nmであることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のインクジェット用インクセット。
- [8] 前記カラーインク及び前記白インクの表面張力が、それぞれ10～60mN/mであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセット。
- [9] インクジェット記録ヘッドより、請求の範囲第2項乃至第8項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射して該記録媒体上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクが記録媒体上に着弾した後、0.001～1.0秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。
- [10] インクジェット記録ヘッドより、請求の範囲第2項乃至第8項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射した後、活性光線を

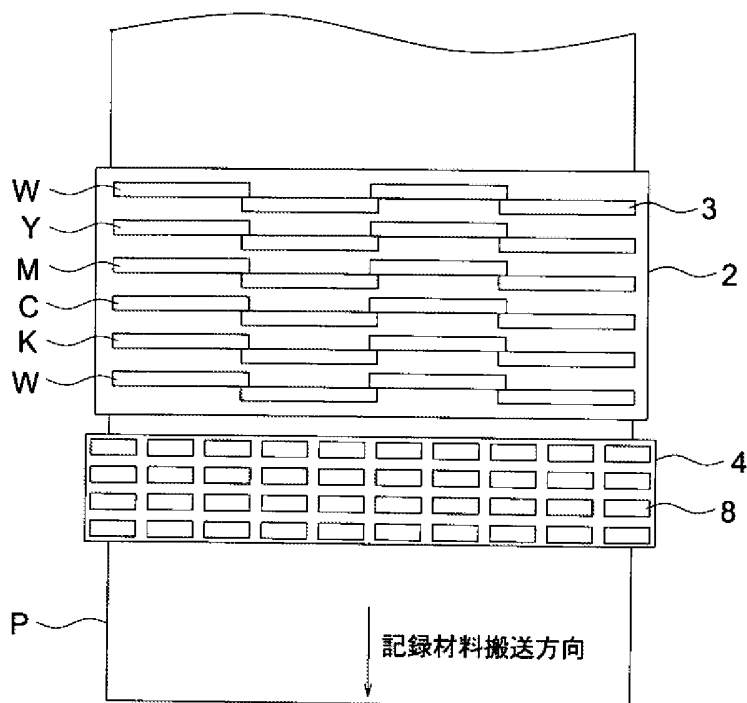
照射して硬化させる画像形成方法であって、形成した白インク画像の固体表面張力が、30～60mN/mであることを特徴とする画像形成方法。

- [11] インクジェット記録ヘッドより、請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか1項に記載のインクジェット用インクセットを用い、記録媒体上にインクを噴射して該記録媒体上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドがラインヘッド方式であることを特徴とする画像形成方法。
- [12] 請求の範囲第9項乃至第11項のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置であって、インクジェット用インクセットを構成するインク及びインクジェット記録ヘッドをそれぞれ35～100℃に加熱し、該インクジェット記録ヘッドより該インクを、記録媒体上に吐出する手段を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/301965

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

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

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 2003-292837 A (Konica Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims 2, 5; Par. Nos. [0036], [0039], [0044] to [0045]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2004-244498 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims 10, 13 to 14; Par. Nos. [0092], [0094], [0107]; examples (Family: none)	1-12

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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 April, 2006 (18.04.06)

Date of mailing of the international search report  
25 April, 2006 (25.04.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09D11/00(2006.01), B41J2/01(2006.01), B41M5/00(2006.01)

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-292837 A (コニカ株式会社) 2003. 10. 15 請求項 2, 5, 段落番号 0036, 0039, 0044-0045, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-244498 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 09. 02 請求項 10, 13-14, 段落番号 0092, 0094, 0107, 実施例 (ファミリーなし)	1-12

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

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 18. 04. 2006	国際調査報告の発送日 25. 04. 2006
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) 滝口 尚良 電話番号 03-3581-1101 内線 3483