

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6038831号  
(P6038831)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016. 12. 7)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016. 11. 11)

(51) Int.Cl.

F I

**B 4 1 M 5/00 (2006.01)**

B 4 1 M 5/00 A

**B 4 1 J 2/01 (2006.01)**

B 4 1 M 5/00 E

**C O 9 D 11/38 (2014.01)**

B 4 1 J 2/01 1 2 9

B 4 1 J 2/01 5 0 1

C O 9 D 11/38

請求項の数 11 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2014-72249 (P2014-72249)  
 (22) 出願日 平成26年3月31日(2014. 3. 31)  
 (62) 分割の表示 特願2010-183734 (P2010-183734)  
                   の分割  
           原出願日 平成22年8月19日(2010. 8. 19)  
 (65) 公開番号 特開2014-166756 (P2014-166756A)  
 (43) 公開日 平成26年9月11日(2014. 9. 11)  
           審査請求日 平成26年3月31日(2014. 3. 31)  
           審判番号 不服2015-22015 (P2015-22015/J1)  
           審判請求日 平成27年12月11日(2015. 12. 11)

(73) 特許権者 000001270  
                   コニカミノルタ株式会社  
                   東京都千代田区丸の内二丁目7番2号  
 (74) 代理人 100105050  
                   弁理士 鷲田 公一  
 (74) 代理人 100155620  
                   弁理士 木曾 孝  
 (72) 発明者 池田 征史  
                   東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ  
                   ニカミノルタ株式会社内  
 (72) 発明者 前田 晃央  
                   東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ  
                   ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色材、光硬化性モノマー、光開始剤、重合禁止剤、及び、ゲル化剤を0.1質量%以上10質量%未満含有する活性光線硬化型インクジェットインクを記録媒体上に吐出するインクジェット記録方法であって、前記活性光線硬化型インクジェットインクの25における粘度が $10^2$  mPa・s以上 $10^5$  mPa・s未満であり、かつ前記活性光線硬化型インクジェットインクのゲル化温度と記録媒体の表面温度の差を5～15に制御することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2】

前記重合禁止剤が、[1,10-ジオキソデカン-1,10-ジイルビス[オキシ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4,1-ジイル)オキシ]]ラジカルを含有してい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】

前記記録媒体の表面温度を、前記記録媒体の裏面に設けられた温調手段によって制御することを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 4】

前記温調手段が、ペルチェ素子、ヒーター、冷媒・冷却水循環から選ばれるいずれか1つであること特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】

前記記録媒体の表面温度を30以上70未満に制御することを特徴とする請求項1

10

20

～ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 6】

色材、光硬化性モノマー、光開始剤、重合禁止剤、及び、ゲル化剤を 0.1 質量%以上 10 質量%未満含有する活性光線硬化型インクジェットインクを中間転写媒体に吐出し、前記中間転写媒体に吐出された前記活性光線硬化型インクジェットインクを記録媒体に転写するインクジェット記録方法であって、前記活性光線硬化型インクジェットインクの 25 における粘度が  $10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満であり、かつ前記活性光線硬化型インクジェットインクのゲル化温度と、インクジェット記録ヘッドと記録媒体の間に設けられた中間転写媒体の温度の差を 5 ～ 15 に制御することを特徴とするインクジェット記録方法。

10

【請求項 7】

前記記録媒体がコート紙、貼合紙、合成紙、非吸収性のプラスチック、金属及びガラスから選ばれるいずれか 1 つであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】

前記ゲル化剤が脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドから選ばれるゲル化剤であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】

前記活性光線硬化型インクジェットインクのゲル化温度が 40 以上、90 未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

20

【請求項 10】

前記活性光線硬化型インクジェットインクのインクジェット記録ヘッド内における粘度が  $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法であって、インクジェット記録方法がシングルパス記録方式であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゲル化剤および活性光線硬化性組成物を含有する活性光線硬化型インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

30

【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、木工および無機質等の塗料、接着剤、印刷インキ、印刷回路基板およ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としては、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が、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、インク吸収性のない記録媒体において高い耐擦過性と密着性が確保できる点で、近年注目されつつある。

40

【0004】

しかしながら、これら紫外線硬化型のインクジェットシステムによる画像形成方法では、ライン記録ヘッドを用いたシングルパス記録方式や、少数パスの高速シリアル方式といった高速記録の際に、隣り合うドット同士の合を抑制できず、画質が劣る問題があった。また、カラー画像を記録する場合には、色間で色混じりが発生し、画質が低下する問題があった。

【0005】

上記課題を解決する方法として、インク中にゲル化剤を含有し、温度により固液相転移

50

する特徴を持つ活性光線硬化型インクを用いて、インク滴が着弾すると同時にインク滴を固化させることで、インク滴同士の合を防止して画質劣化を防ぐ技術が開示されている。しかしながらこの方式では、インクの物性や印字条件によっては画像部の極端な光沢低下を招く場合や、画像部に不自然なキラキラ感が生じることで、均質感のない不自然な画質となる場合があった。

【0006】

例えば特許文献1～3において、ゲル化剤と硬化性モノマーを含有するインクジェットインクを用いて画像を形成する方法が開示されている。しかしながら、開示されているゲル化剤、ゲル化剤の添加量で構成されたゲルインクは、室温で $10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上の粘度を有するインクであり、このようなゲルインクを用いて記録を行うと、インク滴同士の合を防止して画質劣化を防ぐことができるが、ドット固化力が強すぎるために画像表面に微細な凹凸が生じ、画像部の光沢低下や不自然なキラキラ感が生じるという問題があった。

10

【0007】

例えば特許文献4において、光硬化性モノマーとゲル化剤を含むインクジェットインクを用いて、基材の温度をゲル化温度よりも5℃以上低い温度で記録する画像形成装置が開示されているが、硬化性向上を目指したものであり、光沢均質感の調整方法については一切記載されていない。また、この特許文献で使用されるような、線維構造を形成する低分子ゲル化剤を使用した場合は、インクの種類によっては、ゲル化温度が必要以上に高くなったり、ゲル化後のインクが硬くなる事があり、前記温度範囲においてドット固化力が強すぎることに起因する光沢低下が観測される場合があった。

20

【0008】

また特許文献4においては、印刷領域の光沢が基材の光沢と密接にマッチすることを特徴とする硬化性インクが開示されているが、光沢をマッチさせる具体的手段は記載されていない。またこの特許文献に記載のインクは50℃以下の記録温度において $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有しており、普通紙への浸透をも抑えるほどの固化力を有していることから、中間転写方式を用いない限りは、ドット固化力が強すぎることに起因する極端な光沢低下や画像部のキラキラ感を解消できない問題があった。

【0009】

また特許文献5においては、チキソトロピック性の硬化性ゲルインクを用いて、吐出時のインク温度と記録媒体の温度の差が30℃以上となるように記録する技術が開示されているが、硬化性向上を目指したものであり、光沢均質感の調整方法については一切記載されていない。また、光硬化性インクのゲル化温度が高い場合や、ゲル化後のインクが硬くなる場合は、前記温度範囲においてドット固化力が強すぎることに起因する光沢低下が観測される場合があった。

30

【0010】

また特許文献6においては、ゲル化剤を含有したオーバーコート液を記録媒体に着弾後からUV光を照射するまでの間に、相転移温度とほぼ同じもしくはそれ以上の温度に加熱し、画像光沢を上げる試みが公開されているが、オーバーコート液の場合は問題ないが、画像形成している色材入りのゲル化剤含有インクで同様の事を行った場合には、色混じりなどの画質低下につながり問題となっていた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許出願公開第2007/0123601号明細書

【特許文献2】特開2009-041015号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2009/0234041号明細書

【特許文献4】特開2010-115791号公報

【特許文献5】特表2009-510184号公報

【特許文献6】特開2010-106275号公報

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0012】**

本発明の目的は、フィルム、貼合紙などの非吸収性記録媒体や、コート紙などの微吸収性記録媒体に記録した際に、高精細で自然な光沢感を達成できる活性光線硬化型インクジェット記録方法を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0013】**

本発明の上記課題は以下の手段により達成されるものである。

**【0014】**

1. 色材、光硬化性モノマー、光開始剤、及び、ゲル化剤を0.1質量%以上10質量%未満含有する活性光線硬化型インクジェットインクを記録媒体上に吐出するインクジェット記録方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクの25における粘度が $10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であり、かつ該活性光線硬化型インクジェットインクのゲル化温度と記録媒体の表面温度の差を5～15に制御することを特徴とするインクジェット記録方法。

**【0015】**

2. 前記ゲル化剤が脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミドであることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録方法。

**【0016】**

3. 前記ゲル化剤を含有するインクジェットインクのゲル化温度が40以上、90未満である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記録方法。

**【0017】**

4. 前記活性光線硬化型インクジェットインクのインクジェット記録ヘッド内における粘度が $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、 $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

**【0018】**

5. 前記記録媒体の表面温度を30以上70未満に制御することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

**【0019】**

6. 前記1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法であって、インクジェット記録方法がシングルパス記録方式であることを特徴とするインクジェット記録方法。

**【発明の効果】****【0020】**

本発明の活性光線硬化型インクジェット記録方法で記録することにより、フィルム、貼合紙などの非吸収性記録媒体や、コート紙などの微吸収性記録媒体に記録した際に、高精細で自然な光沢感のある画質を達成できる。

**【図面の簡単な説明】****【0021】**

【図1】シングルパス記録方式のインクジェット記録装置

【図2】シリアル記録方式のインクジェット記録装置

**【発明を実施するための形態】****【0022】**

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。

**【0023】**

本発明は、活性光線硬化型インクのインク物性と記録媒体の温度を適切な範囲に制御することで、液滴の合－レベルを適切な範囲に制御し、高画質を保ちつつ自然な画像光沢を達成できる画期的な画像形成用インク及び画像形成方法である。

**【0024】**

本発明で使用する活性光線硬化型インクは、ゲル化剤を1質量%以上10質量%未満含

10

20

30

40

50

有しており、温度により可逆的にゾルゲル相転移することを特徴とする。本発明でいうゾルゲル相転移とは、高温では流動性を持つ溶液状態であるが、ゲル化温度以下に冷却することで液全体がゲル化し流動性を失った状態に変化し、逆に低温で流動性を失った状態であるが、ゾル化温度以上に加熱することで、流動性を持つ液体状態に戻る現象を指す。

#### 【0025】

本発明でいうゲル化とは、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指しており、急激な粘度上昇や弾性増加を伴って固化した、または半固化した、または増粘した状態のことを指す。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の事を指す。また本発明でいうゾル化温度とは、ゲル化したインクを加温していく際に、ゾル化により流動性が発現する温度であり、ゲル化温度とは、ゾル状態にあるインクを冷却していく際に、ゲル化して流動性が低下する際の温度を指す。

#### 【0026】

前記ゾルゲル相転移する活性光線硬化型インクは、高温では液体状態であるため、インクジェット記録ヘッドによる吐出が可能となる。この高温状態の活性光線硬化型インクを用いて記録すると、インク滴が記録媒体に着弾した後、温度差により自然冷却されることで速やかにインクが固化し、結果として隣り合うドット同士の合一を防いで画質劣化を防止できる。しかし、インク滴の固化力が強い場合には、ドット同士が孤立することで画像部に凹凸が生じ、極端な光沢低下や不自然なキラキラ感といった、光沢不均質感を招く場合があった。発明者らが鋭意検討した結果、インク滴の固化力、インクのゲル化温度、および記録媒体の温度を本発明の範囲にすることで、インク滴同士の合一を防止して画質劣化を防ぐことができ、さらに最も自然な光沢感が得られることを見出した。すなわち、ゲル化剤を0.1質量%以上10質量%未満含有したインクの25における粘度が $10^2$  mPa・s以上 $10^5$  mPa・s未満であるインクを用い、かつ該ゲル化剤によるインクのゲル化温度(T<sub>gel</sub>)と記録媒体の表面温度(T<sub>s</sub>)の差を5~15に制御して印字することで、インク液滴合一の防止による高画質と自然な光沢感の両立が可能となる。

#### 【0027】

この理由について発明者らは次のように考えている。記録媒体にインク滴が着弾した後、隣り合うインク滴が着弾する前にインクが固化すると、光沢低下や画像部の不自然なキラキラ感が発生する。一方で隣り合うインク滴が着弾して合一した後時間を経てから固化すると、液滴同士が寄り合うため極端な画質劣化につながる。発明者らが鋭意検討した結果、インクの着弾時の粘度を制御することで液の合一が防止でき、かつ隣り合うインク滴が適度にレベリングして自然な光沢感を得られることが分かった。

#### 【0028】

本発明は記録媒体の表面温度を制御することで、ゲル化後のインク液滴の粘度を制御するものであり、インク着弾時の粘度は、記録媒体の表面温度、ゲル化剤の構造、ゲル化剤の添加量に依存する。すなわち、ゲル化剤を0.1質量%以上10質量%未満含有したインクの25における粘度が $10^2$  mPa・s以上 $10^5$  mPa・s未満であるインクを用いることで、上記基材温度範囲における粘度制御が可能となり画質と自然な光沢が両立できることを見出した。

#### 【0029】

その理由としては、以下のように推測している。25における粘度が $10^2$  mPa・s未満のインクでは、液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における粘度が $10^5$  mPa・s以上のインクでは、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り、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。また、本発明のインクは、ゲル化後に適度な粘性を持った粘性ゲルとなるため、ドットの固化力をより適切に抑える事が可能になり、結果としてより自然な光沢感を持った画質

10

20

30

40

50

が得られるものと考えている。

【0030】

なお本発明における光沢均質感とは、絶対的な光沢値、例えば60度正反射光沢値などを指すものではなく、画像上の微視的な光沢差に起因する不自然なキラキラ感や不必要な光沢低下、スジ状の光沢ムラといった、画像の一部において光沢が不均質になった状態が見られず、画像全面、特にベタ印字部の光沢が均質になった状態を指す。

【0031】

本発明に記載の活性光線硬化型インクを用いて、インクのゲル化温度( $T_{gel}$ )と記録媒体の表面温度( $T_s$ )の差を5~15に調温することで、画質劣化がなく、文字などの細線の尖鋭性に優れ、自然な光沢感を持った画像を形成することが可能となるが、記録媒体の温度を5~10の範囲に調温することでより優れた画像を形成することが可能となる。

10

【0032】

以下、本発明の詳細について説明する。

【0033】

インク組成物

以下、本発明で使用される活性光線硬化型インクのインク組成物について順次説明する。

【0034】

(ゲル化剤)

20

本発明でいうゲル化とは、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指しており、急激な粘度上昇や弾性増加を伴って固化した、または半固化した、または増粘した状態のことを指す。

【0035】

一般に、ゲルには、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。本発明に係るオイル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。

30

【0036】

本発明の活性光線硬化型インクにおいては、インクのゲル化温度(相転移温度)が、40以上、90未満であることが好ましく、より好ましくは45以上、70以下である。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、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ことなく安定した出射性を得ることができ、また90未満であれば、インクジェット記録装置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装置の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。

【0037】

40

本発明で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言い、ゲル転移温度、ゲル溶解温度、相転移温度、ゾル-ゲル転移温度、ゲル化点と称される用語と同義である。

【0038】

本発明において、インクのゲル化温度の測定方法は、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、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得られる粘度曲線、動的粘弾性の温度変化を測定することで得られる粘弾性曲線から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

50

・ Polym. Sci., 21, 57 (1956) )、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) ) が挙げられる。また、簡便な方法としては、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可能である。

#### 【0039】

本発明のインクにおいては、インクの25における粘度が $10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であることが好ましく、より好ましくは $10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満である。インク粘度が $10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、ドットの合ーによる画質の劣化を防止でき、 $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であれば、インク着弾時の記録媒体の表面温度を制御することで、適度にレベリングさせることで均質な光沢が得られる。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製することが可能である。本発明でいう粘度とは、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、切断速度 $11.7 \text{ s}^{-1}$ で測定されたものである。

#### 【0040】

本発明に係るインクで用いられるゲル化剤は、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。

#### 【0041】

以下に、本発明に係るインクで用いることのできるゲル化剤の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物にのみ限定されるものではない。

#### 【0042】

本発明で好ましく用いられる高分子化合物の具体例としては、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) や、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) などが挙げられる。

#### 【0043】

本発明で好ましく用いられる低分子化合物の具体例としては、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や、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 (味の素ファインテクノより入手可能) や、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や、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムなどの石油系ワックスや、キャンドリラワックス、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、ホホバエステルなどの植物系ワックスや、ミツロウ、ラノリン、鯨ロウなどの動物系ワックスや、モンタンワックス、水素化ワックスなどの鉱物系ワックスや、硬化ヒマシ油または硬化ヒマシ油誘導体や、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などの変性ワックスや、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や、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や、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や、12-ヒドロキシステアリン酸誘導体や、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、ニッカアミドシリーズ 日本化成社製や、ITOWAXシリーズ 伊藤製油社製や、F

10

20

30

40

50

A T T Y A M I D シリーズ 花王社製) や、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 - 置換脂肪酸アミドや、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や、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や、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や、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) や、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) や、ポリエチレンワックス、 - オレフィン無水マレイン酸共重合体ワックスなどの合成ワックスや、重合性ワックス( U N I L I N シリーズ B a k e r - P e t r o l i t e 社製) や、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) などが挙げられる。また、上記のゲル化剤は、単独で用いてもよいし、2 種以上混合して用いてもよい。

10

#### 【0044】

本発明のインクジェットインクは、ゲル化剤を含有することにより、インクジェット記録ヘッドより吐出された後、記録媒体上に着弾すると直ちにゲル状態となり、ドットどうしの混じり合い・ドットの合ーが抑制され高速印字時の高画質形成が可能となり、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。ゲル化剤の含有量としては、1 質量% 以上、10 質量% 未満が好ましく、2 質量% 以上、7 質量% 未満がより好ましい。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ー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光ラジカル硬化系で用いた場合には酸素阻害による光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。

20

#### 【0045】

( 活性光線硬化型組成物 )

本発明のインクにおいては、ゲル化剤、色材と共に、活性光線で硬化する活性光線硬化型組成物を含有することを特徴とする。

30

#### 【0046】

本発明に用いられる活性光線硬化型組成物(以下、光重合性化合物ともいう)について説明する。

#### 【0047】

本発明でいう活性光線とは、例えば、電子線、紫外線、 線、 線、エックス線等が挙げられるが、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。本発明では特に紫外線が好ましい。

#### 【0048】

本発明において、活性光線の照射により架橋または重合する光重合性化合物としては、特に制限なく用いることができるが、中でも光カチオン重合性化合物または光ラジカル重合性化合物を用いることが好ましい。

40

#### 【0049】

( カチオン重合性化合物 )

光カチオン重合性モノマーとしては、各種公知のカチオン重合性のモノマーが使用できる。例えば、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、オキセタン化合物などが挙げられる。

#### 【0050】

本発明においては、インク硬化の際の記録媒体の収縮を抑える目的で、光重合性化合物

50



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。

【0051】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、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であり、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挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

10

【0052】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも 1 個のシクロヘキセン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好ましい。

【0053】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、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り、その代表例としては、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挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

20

【0054】

これらのエポキシドのうち、速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、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの 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。

30

【0055】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、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 - 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挙げられる。

40

【0056】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、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。

【0057】

本発明でいうオキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開 2

50

001-220526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を使用できる。

【0058】

本発明で用いることのできるオキセタン化合物において、オキセタン環を5個以上有する化合物を使用すると、インク組成物の粘度が高くなるため、取扱いが困難になること、またインク組成物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。本発明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。

【0059】

本発明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としては、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を挙げることができる。

【0060】

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を挙げることができる。

【0061】

(ラジカル重合性化合物)

次いで、ラジカル重合性化合物について説明する。

【0062】

光ラジカル重合性モノマーとしては、各種公知のラジカル重合性のモノマーが使用できる。例えば、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光重合性組成物を用いた光硬化型材料と、カチオン重合系の光硬化性樹脂が知られており、最近では可視光以上の長波長域に増感された光カチオン重合系の光硬化性樹脂も例えば、特開平6-43633号公報、特開平8-324137号公報等に公開されている。

【0063】

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り、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どのようなものでもよく、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。

【0064】

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としては、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挙げられる。

【0065】

本発明のラジカル重合性化合物としては、公知のあらゆる(メタ)アクリレートモノマー及び/またはオリゴマーを用いることができる。本発明でいう「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良く、更に両方を含んでも良いことを意味する。また、以下に述べる事項に関しても同様である。

【0066】

(メタ)アクリレート基を有する化合物としては、例えば、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、イソミルステルアクリレート、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

10

20

30

40

50

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、 $\epsilon$  - ブチルシクロヘキシルアクリレート等の単官能モノマー、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の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、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の三官能以上の多官能モノマーが挙げられる。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。重合性オリゴマーとしては、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挙げられる。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。

#### 【0067】

なお、感作性、皮膚刺激性、眼刺激性、変異原性、毒性などの観点から、上記モノマーの中でも、特に、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、エ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、イソボルニルアクリレート、ラクトン変性可とう性アクリレート、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、ポリプロピレングリコールジアクリレート、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、カウ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が好ましい。

#### 【0068】

更に、これらの中でも、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、カウ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、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が特に好ましい。

#### 【0069】

本発明においては、重合性化合物としてビニルエーテルモノマー及び又はオリゴマーと(メタ)アクリレートモノマー及び又はオリゴマーを併用しても構わない。ビニルエーテ

ルモノマーとしては、例えば、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挙げられる。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ALLDRICH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などが好ましく挙げられるが、この限りではない。

#### 【0070】

また本発明においては、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。マレイミド化合物としては、例えば、*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などが挙げられるが、この限りではない。

#### 【0071】

上記カチオン重合性化合物及びラジカル重合性化合物の添加量は好ましくは1~97質量%であり、より好ましくは30~95質量%である。

#### 【0072】

(インクの各構成要素)

次いで、本発明のインクについて、上記項目を除いた各構成要素について説明する。

#### 【0073】

(色材)

本発明のインクにおいては、インクを構成する色材としては、染料あるいは顔料を制限なく用いることができるが、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。顔料としては、特に限定されるわけではないが、本発明には、例えば、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。

#### 【0074】

赤或いはマゼンタ顔料としては、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、20、36、

青又はシアン顔料としては、Pigment Blue 1、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17-1、22、27、28、29、36、

60、

緑顔料としては、Pigment Green 7、26、36、50、

黄顔料としては、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、

黒顔料としては、Pigment Black 7、28、26などが目的に応じて使用できる。

# 【0075】

具体的に商品名を示すと、例えば、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、Finocol Yellow T-13、T-05、Pigment Yellow 1705、Colortex Orange 202、Colortex Red 101、103、115、116、D3B、P-625、102、H-1024、105C、UFN、UCN、UBN、U3BN、URN、UGN、UG276、U456、U457、105C、USN、Colortex Maroon 601、Colortex Brown B610N、Colortex Violet 600、Pigment Red 122、Colortex Blue 516、517、518、519、A818、P-908、510、Colortex Green 402、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 Rubin F6B、Toner Yellow HG、Permanent Yellow GG-02、Hostapeam Blue B2G(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、

10

20

30

40

50

# 6 5 0、MA 6 0 0、MA 7、MA 8、MA 1 1、MA 1 0 0、MA 1 0 0 R、MA 7 7、# 5 2、# 5 0、# 4 7、# 4 5、# 4 5 L、# 4 0、# 3 3、# 3 2、# 3 0、# 2 5、# 2 0、# 1 0、# 5、# 4 4、CF 9（三菱化学製）などが挙げられる。

【 0 0 7 6 】

上記顔料の分散には、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。

【 0 0 7 7 】

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。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としては、例えば、A v e c c i a 社の S o l s p e r s e シリーズや、味の素ファインテクノ社の P B シリーズが挙げられる。更には、下記のものが挙げられる。

【 0 0 7 8 】

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

【 0 0 7 9 】

具体例としては、B Y K C h e m i e 社製「A n t i - T e r r a - U（ポリアミノアמיד燐酸塩）」、「A n t i - T e r r a - 2 0 3 / 2 0 4（高分子量ポリカルボン酸塩）」、「D i s p e r b y k - 1 0 1（ポリアミノアמיד燐酸塩と酸エステル）」、1 0 7（水酸基含有カルボン酸エステル）、1 1 0（酸基を含む共重合物）、1 3 0（ポリアמיד）、1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1 6 5、1 6 6、1 7 0（高分子共重合物）」、「4 0 0」、「B y k u m e n」（高分子量不飽和酸エステル）、「B Y K - P 1 0 4、P 1 0 5（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸）」、「P 1 0 4 S、2 4 0 S（高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系）」、「L a c t i m o n（長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン）」が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

また、E f k a C H E M I C A L S 社製「エフカ 4 4、4 6、4 7、4 8、4 9、5 4、6 3、6 4、6 5、6 6、7 1、7 0 1、7 6 4、7 6 6」、「エフカポリマー 1 0 0（変性ポリアクリレート）、1 5 0（脂肪族系変性ポリマー）、4 0 0、4 0 1、4 0 2、4 0 3、4 5 0、4 5 1、4 5 2、4 5 3（変性ポリアクリレート）、7 4 5（銅フタロシアニン系）」；共栄化学社製「フローレン T G - 7 1 0（ウレタンオリゴマー）」、「フローロン S H - 2 9 0、S P - 1 0 0 0」、「ポリフロ-No. 5 0 E、No. 3 0 0（アクリル系共重合物）」；楠本化成社製「ディスパロン K S - 8 6 0、8 7 3 S N、8 7 4（高分子分散剤）、# 2 1 5 0（脂肪族多価カルボン酸）、# 7 0 0 4（ポリエーテルエステル型）」等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

更には、花王社製「デモール R N、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）、M S、C、S N - B（芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩）、E P」、「ホモゲノール L - 1 8（ポリカルボン酸型高分子）」、「エマルゲン 9 2 0、9 3 0、9 3 1、9 3 5、9 5 0、9 8 5（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン 2 4（ココナッツアミンアセテート）、8 6（ステアリルアミンアセテート）」；ゼネカ社製「ソルスパーズ 5 0 0 0（フタロシアニンアンモニウム塩系）、1 3 2 4 0、1 3 9 4 0（ポリエステルアミン系）、1 7 0 0 0（脂肪酸アミン系）、2 4 0 0 0、3 2 0 0 0」；日光ケミカル社製「ニッコール T 1 0 6（ポリオキシエチレンソルピタンモノオレート）、M Y S - I E X（ポリオキシエチレンモノステアレート）、H

exagline 4-0 (ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

【0082】

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、分散助剤として、各種顔料に応じたシナー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を用いて行うが、本発明のインクでは、印字後に反応・硬化させるため、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。

10

【0083】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を0.08~0.5 $\mu$ mとすることが好ましく、最大粒径は0.3~10 $\mu$ m、好ましくは0.3~3 $\mu$ mとなるよう、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。

【0084】

また、本発明のインクにおいては、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。本発明で用いることのできる油溶性染料として、以下にその具体例を挙げるが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

20

【0085】

(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)、AIZENSOT Red-1、AIZENSOT Red-2、AIZENSOT Red-3、AIZENSOT 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)。

30

【0086】

(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)、AIZENSOT 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 SUPRATURQ. 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)。

40

【0087】

(イエロー染料)

MS Yellow HSm-41、Yellow KX-7、Yellow EX-27 (三井東圧)、AIZENSOT Yellow-1、AIZENSOT Ye

50

l l o w - 3、A I Z E N S O T Y e l l o w - 6 (以上、保土谷化学社製)、M A C R O L E X Y e l l o w 6 G、M A C R O L E X F L U O R . Y e l l o w 1 0 G N (以上、バイエルジャパン社製)、K A Y A S E T Y e l l o w S F - G、K A Y A S E T Y e l l o w 2 G、K A Y A S E T Y e l l o w A - G、K A Y A S E T Y e l l o w E - G (以上、日本化薬社製)、D A I W A Y e l l o w 3 3 0 H B (ダイワ化成社製)、H S Y - 6 8 (三菱化成社製)、S U D A N Y e l l o w 1 4 6、N E O P E N Y e l l o w 0 7 5 (以上、B A S Fジャパン社製)。

#### 【0088】

(ブラック染料)

M S B l a c k V P C (三井東圧社製)、A I Z E N S O T B l a c k - 1、  
A I Z E N S O T B l a c k - 5 (以上、保土谷化学社製)、R E S O R I N B l a c k G S N 2 0 0 %、R E S O L I N B l a c k B S (以上、バイエルジャパン社製)、K A Y A S E T B l a c k A - N (日本化薬社製)、D A I W A B l a c k M S C (ダイワ化成社製)、H S B - 2 0 2 (三菱化成社製)、N E P T U N E B l a c k X 6 0、N E O P E N B l a c k X 5 8 (以上、B A S Fジャパン社製)等である。

#### 【0089】

顔料あるいは油溶性染料の添加量は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。

#### 【0090】

(光重合開始剤)

本発明のインクにおいて、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場合には、多くの場合、光重合開始剤を必要としない。

#### 【0091】

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種に大別できる。

#### 【0092】

分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、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-ホルホルノ(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-ホルホルノフェニル)-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、などが挙げられる。

#### 【0093】

一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、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-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、カンファーキノン、などが挙げられる。



## 【0094】

光重合開始剤を使用する場合の配合量は、活性光線硬化型組成物の0.01～10質量%の範囲が好ましい。

## 【0095】

また、ラジカル重合開始剤としては、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、同第2,852,379号及び同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号明細書に記載の(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挙げられる。これらの重合開始剤はラジカル重合可能なエチレン不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.01から10質量部の範囲で含有されるのが好ましい。

## 【0096】

また、本発明のインクにおいては、光重合開始剤として、光酸発生剤も用いることができる。

## 【0097】

光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる(有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187～192ページ参照)。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

## 【0098】

第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

## 【0099】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例としては、特開2005-255821号公報の段落番号(0132)に記載されている化合物を挙げることができる。

## 【0100】

第2に挙げられる、スルホン酸を発生するスルホン化物の具体的な化合物としては、特開2005-255821号公報の段落番号(0136)に記載されている化合物を挙げることができる。

## 【0101】

第2に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、その具体的な化合物としては、特開2005-255821号公報の段落番号(0138)に記載され

10

20

30

40

50

ている化合物を挙げることができる。

【0102】

第3に、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を挙げることができる。

【0103】

(その他の添加剤)

本発明に係る活性光線硬化型インクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。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などが挙げられる。

10

【0104】

記録媒体

本発明のインクによる画像形成に用いることのできる記録媒体としては、特に制限はなく、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、通常の非コート紙、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、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、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フィルムを挙げることができる。また、金属類やガラス類にも適用可能である。

20

【0105】

インクジェット画像形成方法

次いで、本発明のインクジェット画像形成方法について説明する。

【0106】

(インクの吐出条件)

本発明のインクジェット画像形成方法は、活性光線硬化型インクを、インクジェット記録ヘッド内で該活性光線硬化型インクのゲル化温度 $T_{gel}$ の10以上、40未満の温度範囲で加熱することが好ましい。記録ヘッド内のインクの温度を10以上にすることで、記録ヘッド内もしくはノズル表面でインクがゲル化することなく良好な射出性が得られる。また、記録ヘッド内のインクの温度を40未満とすることで、記録ヘッドに対する負荷を小さくでき、特にピエゾ素子を用いた記録ヘッドの性能低下を引き起こしにくい。また、記録ヘッド内の温度において、インクの粘度は $3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であることが吐出安定性の観点から好ましい。

30

【0107】

(記録媒体の調温)

本発明では記録媒体の温度を本発明に係る範囲に調温することを特徴とする。調温の範囲としては、ゲル化剤によるインクのゲル化温度 $T_{gel}$ と記録媒体の表面温度 $T_s$ の差を5~15に制御することであり、より好ましくは5~10である。記録媒体の調温手段としては、例えば、記録媒体を固定する搬送台、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などが挙げられるが、面内温度差を均一にし、且つ温度変化に対する堅牢性を高める必要があることから、記録媒体を裏面から調温する方式が好ましい。調温方法としては、例えばペルチェ素子を取り付ける方式や、ヒーターを取り付ける方式や、冷媒・冷却水を循環させる方式などが好ましく用いられる。

40

【0108】

50

また本発明では、インクジェット記録ヘッドと記録媒体の間にローラー等の中間転写媒体を設けることも可能である。中間転写媒体を用いる場合は、中間転写媒体の温度を本発明の範囲に調温することが好ましい。

【0109】

(インク着弾後の総インク膜厚)

本発明では、記録媒体上にインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が2～25 μmであることが好ましい。尚、ここで「総インク膜厚」とは記録媒体に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね(2次色)、3色重ね、4色重ね(白インクベース)のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

10

【0110】

(インクの吐出液滴量)

また本発明では、記録ヘッドの各ノズルより吐出する液滴量を記録画像に合わせて適宜変化させることが可能であるが、高精細画像を形成する場合は1 pl～10 plの範囲であることが好ましい。

【0111】

(画像形成後の活性光線照射条件)

本発明のインクジェット画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、画像が形成されてから10秒以内に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～5秒であり、更に好ましくは0.01秒～2秒である。

20

【0112】

また、活性光線の照射を2段階に分ける方式も、インク硬化の際に起こる記録媒体の収縮を抑えられるため好ましい。

【0113】

活性光線の照射方法としては、全ての画像が描画されてから活性光線を照射する事が好ましい。すなわちライン記録方式のインクジェット記録装置であれば、図1に示すように全ての記録ヘッドの後方に活性光線照射装置を取り付け、画像が完成されてから活性光線を照射する事が好ましく、シリアル記録方式のインクジェット記録装置であれば、図2に示すように各パスにおいて画像が完成されてから活性光線を照射することが好ましい。画像が完成する前に活性光線を照射する場合、例えばライン記録方式であれば色間に光源を置く場合や、シリアル記録方式であれば、ドットを間引いて描画し、パス毎に活性光線を照射する場合は、硬化膜上でインク滴が弾かれて画質が乱れたり、光沢均質感が低下する場合があった。

30

【0114】

(電子線照射)

活性光線として電子線を用いる場合の照射方法としては、例えば、スキャニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式などがあるが、処理能力の観点からカーテンビーム方式が好ましい。

【0115】

電子線照射の加速電圧は、30～250 kVの範囲に設定することにより硬化皮膜の形成が可能であるが、より低い被照射線量で同等な硬化性が得られる30～100 kVに設定するのが好ましい。また、電子線照射の加速電圧を30～100 kVの範囲に設定した場合には、電子線の被照射線量を通常より低い値とし、高エネルギー効率による省エネルギー化と、印字速度の高速化による生産効率向上を図ることも可能である。加速電圧が100～250 kVの通常の電子線照射では、電子線照射量としては30～100 kGyであることが好ましく、より好ましくは30～60 kGyである。

40

【0116】

本発明で用いることのできる電子線照射手段としては、例えば、日新ハイボルテージ(株)製の「キュアトロンEBC-200-20-30」、AIT(株)製の「Min-EB」等を挙げることができる。

50

## 【 0 1 1 7 】

( 紫外線照射 )

活性光線として紫外線を用いる場合、その紫外線照射光源としては、例えば、蛍光管（低圧水銀ランプ、殺菌灯）、冷陰極管、紫外レーザー、数 1 0 0 P a から 1 M P a までの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、L E D などが挙げられるが、硬化性の観点から高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、L E D などの照度 1 0 0 m W / c m <sup>2</sup> 以上の高照度な U V 光を発光可能な光源が好ましい。中でも消費電力の少ない L E D が好ましいが、この限りでない。

## 【 0 1 1 8 】

( インクジェット記録装置 )

次いで、本発明のインクジェット画像形成方法で用いることのできるインクジェット記録装置について、紫外線照射方式の装置を一例として説明する。

## 【 0 1 1 9 】

以下、本発明で用いることのできる記録装置について、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で好ましく用いることのできる記録装置の一態様であり、本発明はこの図面に限定されない。

## 【 0 1 2 0 】

本発明の構成がより有効となる、シングルパス記録方式の画像形成方法について説明する。

## 【 0 1 2 1 】

図 1 にインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す。図 1 ( a ) はその側面図であり、図 1 ( b ) はその上面図である。

## 【 0 1 2 2 】

図 1 で示したインクジェット記録装置はシングルパス記録方式と呼ばれており、ヘッドキャリッジ 2 に各色インクの記録ヘッド 1 を記録媒体 3 の全幅をカバーするようにして、複数個、固定配置しており、記録媒体がそれら固定されたヘッドキャリッジ下を搬送されることで画像を形成する。

## 【 0 1 2 3 】

記録媒体の搬送方向に対して、色毎に用いられる記録ヘッドの個数は、用いるヘッドのノズル密度と印字する際の解像度によって変わってくる。例えば、液滴量 2 p l ・ノズル密度 3 6 0 d p i のヘッドを用いて、1 4 4 0 d p i の解像度の画像を形成したい場合には、記録媒体搬送方向に対して、記録ヘッドを 4 個使用してずらして配置することで 1 4 4 0 × 1 4 4 0 d p i の画像の形成が可能となる。液滴量 6 p l ・ノズル密度 3 6 0 d p i のヘッドを用いて、7 2 0 × 7 2 0 d p i の解像度の画像を形成したい場合には、記録ヘッドを 2 個使用してずらして配置することで 7 2 0 d p i の画像の形成が可能となる。本発明でいう d p i とは、2 . 5 4 c m 当たりのドット数を表す。

## 【 0 1 2 4 】

ヘッドキャリッジ下流側には、メタルハライドランプあるいは L E D ランプといった紫外線照射装置 4 が記録媒体の全幅をカバーするように配置され、画像が形成された後速やかに該ランプにより紫外線が照射され画像が完全に定着される。

## 【 0 1 2 5 】

尚、図 1 では、例えば、L E D ランプ（浜松ホトニクス社製 3 8 5 n m ）を用いている。

## 【 0 1 2 6 】

また記録媒体の下部には温度制御装置 5 が取り付けられており、記録媒体の温度を本発明に係る温度に適宜調整できる。

## 【 0 1 2 7 】

本発明においては、液滴量 0 . 5 ~ 4 . 0 p l の小液滴で吐出し画像形成することが、高精細な画像を形成するのに好ましい。

## 【 0 1 2 8 】

次いで、シリアル記録方式のインクジェット記録方式について説明する。図2にインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す。

【0129】

図2で示したインクジェット記録装置はシリアル記録方式と呼ばれており、ヘッドキャリッジ2に各色インクの記録ヘッド1が複数個、固定配置しており、該ヘッドキャリッジがガイド6に沿って左右に移動しながら画像を記録し、パス毎に記録媒体3が搬送方向に送られることで画像を形成する。

【0130】

画像を形成する際のパス数は特に限定されておらず、例えば8パス、4パスといったマルチパスでドットを間引いて描画することも可能であるが、高速プリントを想定した場合はシングルパスで画像を形成することが好ましい。

【0131】

色毎に用いられる記録ヘッドの個数は、用いるヘッドのノズル密度と印字する際の解像度、および記録時のパス数によって変わってくる。例えば、液滴量2 p l・ノズル密度360 dpiのヘッドを用いて、1440 dpiの解像度の画像を形成したい場合には、シングルパスで記録する場合は、記録媒体搬送方向に対して、記録ヘッドを4個使用してずらして配置することで1440×1440 dpiの画像の形成が可能となり、4パス以上のマルチパスで画像を形成する場合は、記録ヘッドを1個使用して、パス毎に画素をずらして記録することで画像の形成が可能となる。

【0132】

ヘッドキャリッジ下流側には、メタルハライドランプあるいはLEDランプなどの紫外線照射装置9が記録媒体の全幅をカバーするように配置され、画像が形成された後速やかに該ランプにより紫外線が照射され画像が完全に定着される。

【0133】

尚、図2では、例えば、LEDランプ（浜松ホトニクス社製385 nm）を用いている。

【0134】

また記録媒体の下部には温度制御装置5が取り付けられており、記録媒体の温度を本発明に係る温度に適宜調製できる。

【実施例】

【0135】

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。

【0136】

実施例1

カチオン重合型インクの調製

（顔料分散液1の調製）

以下の組成で顔料を分散した。

【0137】

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。

【0138】

顔料分散剤：アジスパーPB824（味の素ファインテクノ社製）9部

重合性化合物：OXT221（オキセタン221、東亜合成社製）70部

室温まで冷却した後、これに下記マゼンタ顔料1を21部加えて、直径0.5 mmのジルコニアビーズ200 g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時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して顔料分散液1を作製した。

【0139】

マゼンタ顔料1：Pigment Red 122（大日精化製、クロモファインレッド6112JC）

## (インク番号1の調製)

下記の各添加剤を順次混合し、80 に加熱して攪拌した後、得られた液体を加熱下、  
#3000の金属メッシュフィルターでろ過し、冷却して、インク番号1を調製した。

## 【0140】

重合性化合物：OXT221（オキセタン221、東亜合成社製） 45.9部

重合性化合物：セロキサイド2021P（脂環式エポキシ、ダイセル化学社製）

10.0部

光重合開始剤：CPI-100P（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部

増感剤：DEA（ジエトキシアントラセン、川崎化成工業社製） 2.0部 10

界面活性剤：X22-4272（信越化学工業社製） 0.05部

顔料分散液1 19.0部

## (インク番号2の調製)

上記インク番号1の調製において、ゲル化剤としてパラフィンワックスを5.0部添加し、OXT221の添加量を40.9部に変更し、インク調製時の加熱温度を100 に変更した以外は同様に、インク2を調製した。

## 【0141】

## (インク番号3～10の調製)

上記インク1の調製において、各化合物の種類および添加量を表1に記載のように変更し、インク調製時の加熱温度を110 に変更した以外は同様に、インク番号3～1 20  
1を調製した。

## 【0142】

なお、表1に記載した各化合物の詳細は、以下の通りである。

## 【0143】

## (重合性モノマー)

OXT221：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、東亜合成社製）

セロキサイド2021P：脂環式エポキシ化合物（3,4-エポキシシクロヘキセンルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ダイセル化学社製）

## (光重合開始剤)

CPI100P：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

SP152：アデカオプトマーSP152、旭電化社製

## (増感剤)

DEA：ジエトキシアントラセン、川崎化成工業社製

## (界面活性剤)

X22-4272：両末端ポリエーテル変性シリコン、信越化学工業社製

## (ゲル化剤)

パラフィン：パラフィンワックス mp 68～70、和光純薬工業社製

マイクロクリスタリン：Hi-mic2045、日本精蠟社製 40

ジステアリルケトン：カオーワックスT1、花王社製

高級アルコール：ベヘニルアルコール80R、高級アルコール工業社製

ビスアミド：ITOWAX J-700、伊藤製油社製

LGBA：N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミド（GP-1、味の素社製）

直鎖アルコール：UNILIN425、Baker Hughes社製

## (インク物性の測定)

上記方法にて調製したインク番号2～10のインクについて、以下の方法でゲル化温度、粘度を測定した。

## 【0144】

温度制御可能なストレス制御型レオメータ (Phy s i c a M C R 3 0 0、Anton Paar 社製) に本発明のインクをセットして 1 0 0 に加熱し、降温速度 0 . 1 / s、で 2 5 まで冷却し、粘度測定を行った。測定は直径 7 5 . 0 3 3 mm、コーン角 1 . 0 1 7 ° のコーンプレート (C P 7 5 - 1、Anton Paar 社製) を用いて行った。また温度制御は、Phy s i c a M C R 3 0 0 に付属のペルチェ素子型温度制御装置 (T E K 1 5 0 P / M C 1) 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 5 0 0 m P a ・ s を示す温度をゲル化温度とした。

【 0 1 4 5 】

【表 1】

備考	インク番号	比較例										比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
インク組成物	0XT-221	43.9	40.9	38.9	38.9	35.9	42.1	39.9	34.9	39.9	23.9	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	セロキサイド2021P	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	25.0	30.0	20.0	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	CPI-100P	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	DEA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	X22-4272	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
ゲル化剤	顔料分散液 1	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	パラフィン		3.0									比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	マイクロクリスタリン			2.0								比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	ジステアリンケトン			3.0	2.0		1.8					比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	高級アルコール				3.0	8.0						比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	ビスアミド							4.0	9.0			比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	LGBA									4.0		比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
インク物性	直鎖アルコール											比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	ゲル化温度	—	62	51	52	41	53	58	72	75	65	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	25℃粘度(mPa・s)	21	7.8×10 <sup>4</sup>	8.5×10 <sup>3</sup>	3.2×10 <sup>4</sup>	4.7×10 <sup>4</sup>	1.7×10 <sup>3</sup>	9.5×10 <sup>3</sup>	8.4×10 <sup>7</sup>	2.5×10 <sup>6</sup>	4.2×10 <sup>5</sup>	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例

A : 10<sup>2</sup> mPa・s 未満  
B : 10<sup>2</sup> mPa・s 以上 10<sup>5</sup> mPa・s 未満  
C : 10<sup>5</sup> mPa・s 以上

【 0 1 4 6 】

実施例 2

ラジカル重合型インクの調製

( 顔料分散液 2 の調製 )

以下の組成で顔料を分散した。

【 0 1 4 7 】

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。

【 0 1 4 8 】

顔料分散剤：アジスパーPB824（味の素ファインテクノ社製） 9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部

重合禁止剤：Irgastab UV10（チバ・ジャパン社製） 0.02部

室温まで冷却した後、これに下記マゼンタ顔料1を21部加えて、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時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して顔料分散液2を作製した。 10

【 0 1 4 9 】

マゼンタ顔料1：Pigment Red 122（大日精化製、クロモファインレッド6112JC）

（インク番号11の調製）

下記の各添加剤を順次混合し、80 に加熱して攪拌した後、得られた液体を加熱下、#3000の金属メッシュフィルターでろ過し、冷却して、インク番号11を調製した。

【 0 1 5 0 】

重合性化合物：A-400（ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、新中村化学社製） 34.8部 20

重合性化合物：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部

重合性化合物：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部

重合禁止剤：Irgastab UV10（チバ・ジャパン社製） 0.1部

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部

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部 30

開始剤助剤：EDB（アミン助剤、Speedcure EDB、Lambson社製） 1.0部

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部

顔料分散液2 19.0部

（インク番号12～16の調製）

上記インク番号11の調製において、各化合物の種類および添加量を表2に記載のように変更し、インク調製時の加熱温度を100 に変更した以外は同様にして、インク番号12～16を調製した。

【 0 1 5 1 】

なお、表2に記載した各化合物の詳細は、以下の通りである。

【 0 1 5 2 】

（重合性モノマー）

A-400：ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、新中村化学社製

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

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

（重合禁止剤）

Irgastab UV10：チバ・ジャパン社製

10

20

30

40

50



(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)

(開始剤助剤)

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

EDB: アミン助剤 (Speedcure EDB、Lambson社製)

(ゲル化剤)

ベヘン酸グリセリル: ポエム B - 100、理研ビタミン社製

ベヘニン酸: ルナック BA、花王社製

ステアリン酸アミド: FATTY AMID T、花王社製

10

グリセリンモノステアレート: リケマール VT - 50、理研ビタミン社製

ベヘニルエーテル (5E.O.): ポリオキシエチレンベヘニルエーテル (EMAL EX BHA - 5、日本エマルジョン社製)

(インク物性の測定)

上記方法にて調製したインク番号 12 ~ 16 のインクについて、実施例 1 に記載の方法と同様の方法で、ゲル化温度を測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0153】

【表 2】

備考		比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明
インク番号		11	12	13	14	15	16
インク組成物	A-400	34.8	29.8	29.8	29.8	29.8	26.8
	SR494	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	SR499	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	Irgastab UV10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ITX	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TP0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	EDB	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	KF-352	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	顔料分散液 2	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
	ベヘン酸グリセリル		5.0				
ゲル化剤	ベヘニン酸			5.0			
	ステアリン酸アミド				5.0		
	グリセリンモノステアレート					7.5	
	ベヘニルエーテル(5E.0.)						8.0
インク物性	ゲル化温度	—	50	51	78	40	32
	25℃粘度(mPa・s)	65	$6.7 \times 10^3$	$9.8 \times 10^3$	$1.8 \times 10^4$	$3.3 \times 10^3$	$3.2 \times 10^3$
		A	B	B	B	B	B

A :  $10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満B :  $10^2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満C :  $10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上

## 【0154】

## 実施例 3

## 画像評価

(インクジェット画像の形成)

図 1 に示したピエゾ型インクジェット記録ヘッドを備えたラインヘッド方式のインクジェット記録装置の M のヘッドキャリッジを使用して、マゼンタ単色の画像評価を行った。インクジェット記録ヘッドに、実施例 1、2 に記載のインク 1 ~ 16 を装填し、印刷用コート紙 A (OK 金藤 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)、印刷用コート紙 B (OK トップコートマット 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)、PET 貼合紙 (スペシャリティ 1621 五條製紙社製)、及びポリエチレンテレフタレート製フィルム (白ベット マルウ接着社製) に、文字、ベタ画像、自然画を印字して、それぞれ画像番

10

20

30

40

50

号 1 ~ 5 5 を得た。インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、記録ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室タンクから記録ヘッド部分まで断熱して、実施例 1、2 で求めたインクのゲル化温度 + 3 0 に加温した。また、ピエゾヘッドもヒーターを内蔵させ、記録ヘッド内のインク温度を表 3、4 に記載の温度に加熱した。ピエゾヘッドはノズル径 2 0  $\mu\text{m}$ 、ノズル数 5 1 2 ノズル ( 2 5 6 ノズル  $\times$  2 列、千鳥配列、1 列のノズルピッチ 3 6 0 d p i ) で、各々 1 滴の液滴量が 2 . 5 p l となる条件で、液滴速度約 6 m / s e c で出射させて、1 4 4 0 d p i  $\times$  1 4 4 0 d p i の記録解像度で印字した。記録速度は 4 0 0 m m / s で記録した。また各記録媒体は、温度制御装置 5 の温度を調温することで表 3、4 に記載の温度に調温した。画像が形成された後、記録装置の下流部に配置した L E D ランプ ( 浜松ホトニクス社製 3 8 5 n m、記録媒体とランプの距離 2 m m、最大出力 3 8 0 0 m W / c m <sup>2</sup> ( 浜松ホトニクス社製 紫外線積算光量計 : C 9 5 3 6 - 0 2 で測定 ) ) により紫外線を照射してインクを硬化した。また、上記の画像形成は、2 3 、5 5 % R H の環境下で行った。なお、本発明という d p i とは、2 . 5 4 c m 当たりのドット数を表す。

#### 【 0 1 5 5 】

( 形成画像の評価 )

上記作成した画像 1 ~ 5 5 について、以下の方法に従って、文字品質、濃度ムラ、光沢均質感、耐擦過性、および出射安定性の評価を行った。

#### 【 0 1 5 6 】

( 文字品質の評価 )

上記方法により、印刷用コート紙 A、コート紙 B に対して各有色インクで M S 明朝体の 3 ポイント、5 ポイントの「優」という文字を印刷した。得られた文字を目視で観察し、下記の基準で評価を行った。

#### 【 0 1 5 7 】

： 3 ポイント文字でも、細部の潰れなく再現出来ている

： 3 ポイント文字では細部が潰れているが、5 ポイント文字では潰れなく再現出来ている

× : 5 ポイント文字でも細部が潰れている

( 濃度ムラの評価 )

上記方法により、印刷用コート紙 A ( O K 金藤 米坪量 1 0 4 . 7 g / m <sup>2</sup> 王子製紙社製 )、印刷用コート紙 B ( O K トップコートマット 米坪量 1 0 4 . 7 g / m <sup>2</sup> 王子製紙社製 )、P E T 貼合紙 ( スペシャルティ 1 6 2 1 五條製紙社製 )、及びポリエチレンテレフタレート製フィルム ( 白ペット マルウ接着社製 ) に印字した 5 c m  $\times$  5 c m のベタ画像を目視評価し、下記の評価基準に従って濃度ムラの評価を行った。

#### 【 0 1 5 8 】

： 1 5 c m 離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められない

： 1 5 c m 離れた位置から観測すると、画像の一部において濃度ムラが認められるが、3 0 c m 離れた位置からは、濃度ムラが認められない

× : 3 0 c m 離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められる

( 光沢均質感の評価 )

上記方法により、印刷用コート紙 A ( O K 金藤 米坪量 1 0 4 . 7 g / m <sup>2</sup> 王子製紙社製 )、印刷用コート紙 B ( O K トップコートマット 米坪量 1 0 4 . 7 g / m <sup>2</sup> 王子製紙社製 )、P E T 貼合紙 ( スペシャルティ 1 6 2 1 五條製紙社製 )、及びポリエチレンテレフタレート製フィルム ( 白ペット マルウ接着社製 ) に、2 c m  $\times$  2 c m の面積でドット率を 0 %、1 0 %、2 0 %、3 0 %、5 0 %、7 0 %、1 0 0 % と変化させた濃度階調パッチを作成し、作成した画像の目視評価を行い、下記の評価基準に従って光沢均質感の評価を行った。なおドット率とは出力データのピクセル濃度の事を指す。

#### 【 0 1 5 9 】

： 全てのドット率において均質感のある光沢が得られ、均質な光沢である

： 一部、キラキラ感やマット感が気になるが、実用上十分耐えうる品質である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 6 0 】

×：キラキラ感やマット感が顕著で光沢が不均質であり、実用に耐えない品質である  
(耐擦過性の評価)

印刷用コート紙 A (OK 金藤 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製) に印刷した自然画を「JIS 規格 K5701-1 6.2.3 耐摩擦性試験」に記載の方法に準じ、 $4 \text{ cm}^2$  となる大きさに切り取った印刷用コート紙 A を画像上に設置し、 $500 \text{ g}$  の荷重をかけて擦り合わせた。その後、画像濃度低下の程度を目視観察し、下記の基準に従って耐擦過性を評価した。

## 【 0 1 6 1 】

：30 回以上擦っても、画像の変化はまったく認められない

10

：30 回擦った段階で画像濃度の低下が認められるが、実用上許容範囲にある

×：30 回未満の擦りで、明らかな画像濃度低下が認められ、実用に耐えない品質である

(出射安定性の評価)

上記調製した各インクを搭載したインクジェット記録装置でノズルチェックパターンの印刷を行い、ノズル欠および出射曲がりの有無についてルーペで観察を行い、下記の基準に則り、出射安定性の評価を行った。

## 【 0 1 6 2 】

：全てのノズルでノズル欠、曲がりの発生が認められなかった

：全ノズル中、1 個以上 5 個未満のノズルでノズル欠、曲がりが認められた

20

×：5 個以上のノズルでノズル欠、曲がりが認められた

以上により得られた評価結果を表 3、表 4 に示す。

## 【 0 1 6 3 】

【表 3】

画像 番号	インク 番号	※1	※2	※3	※4	文字品質 コート紙A	濃度ムラ			光沢均質感			耐擦過性 コート紙A	射出 安定性	備考
							コート紙A	コート紙B	貼合紙白PET	コート紙A	コート紙B	貼合紙白PET			
1	1	—	25	—	80	×	×	×	×	×	×	×	○	○	比較例
2	2	62	30	32	80	○	○	○	○	×	×	×	○	○	比較例
3	2	62	47	15	75	○	○	○	○	△	△	△	○	△	本発明
4	2	62	52	10	70	○	○	○	○	○	○	○	○	△	本発明
5	2	62	56	6	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
6	2	62	58	4	75	△	△	△	△	△	△	△	○	△	比較例
7	2	62	60	2	80	×	×	×	×	△	△	×	○	○	比較例
8	3	51	30	21	60	○	○	○	○	×	×	×	○	×	比較例
9	3	51	38	13	80	○	○	○	○	△	△	△	○	○	本発明
10	3	51	43	8	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
11	3	51	45	6	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
12	3	51	48	3	100	×	×	×	×	×	×	×	○	×	比較例
13	4	52	25	27	80	○	○	○	○	×	×	×	○	○	比較例
14	4	52	38	14	100	○	○	○	○	△	△	△	○	○	本発明
15	4	52	36	16	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
16	4	52	49	3	80	×	×	×	×	×	×	×	○	○	比較例
17	5	41	25	16	80	○	○	○	○	×	×	×	○	○	比較例
18	5	41	28	13	80	○	○	○	○	○	△	△	○	○	本発明
19	5	41	30	11	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
20	5	41	32	9	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
21	5	41	35	6	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
22	5	41	39	2	80	×	×	×	×	△	△	△	○	○	比較例
23	6	53	25	28	70	○	○	○	○	×	×	×	○	○	比較例
24	6	53	42	11	100	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
25	6	53	46	7	70	○	△	△	△	○	○	○	○	△	本発明
26	6	53	49	4	70	△	×	×	×	×	×	×	○	○	本発明
27	7	58	30	28	80	○	○	○	○	×	×	×	○	○	比較例
28	7	58	47	11	80	○	○	○	○	○	○	○	△	○	比較例
29	7	58	52	6	80	△	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明

※1：ゲル化温度 Tgel(°C) ※2：記録媒体温度 Ts(°C) ※3：Tgel-Ts(°C) ※4：射出温度(°C)

【 0 1 6 4 】

10

20

30

【表 4】

画像 番号	インク 番号	※1 ゲル化温度	※2 記録媒体温度	※3 Tgel-Ts	※4 射出温度	濃度ムラ				光沢均質感				耐擦過性	射出安定性	備考
						コート紙A	コート紙A	コート紙A	コート紙A	コート紙A	コート紙A	コート紙A	コート紙A			
30	7	58	55	3	80	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	比較例
31	8	72	30	42	75	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	比較例
32	8	72	64	8	80	○	○	△	△	×	×	×	×	×	△	比較例
33	8	72	68	4	80	△	×	×	×	×	×	×	×	×	△	比較例
34	9	75	20	55	100	○	○	○	○	×	×	×	×	×	△	比較例
35	9	75	30	45	100	△	△	△	△	×	×	×	×	×	△	比較例
36	9	75	37	38	100	△	△	△	△	×	×	×	×	×	○	比較例
37	10	65	30	35	80	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	比較例
38	10	65	50	15	80	○	○	△	△	×	×	×	×	×	×	比較例
39	10	65	60	5	80	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	比較例
40	11	—	25	—	80	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	比較例
41	12	50	30	20	80	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	比較例
42	12	50	37	13	80	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	本発明
43	12	50	44	6	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
44	12	50	48	2	80	×	×	×	×	△	△	×	×	×	○	比較例
45	13	51	42	9	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
46	13	51	46	5	80	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	本発明
47	13	51	48	3	80	×	×	×	×	△	△	×	×	×	○	比較例
48	14	78	30	48	110	△	○	△	△	×	×	×	×	×	△	比較例
49	14	78	65	13	110	△	△	△	△	○	○	△	△	○	△	本発明
50	15	40	20	20	80	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	比較例
51	15	40	30	10	80	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	本発明
52	15	40	38	2	80	×	×	×	×	△	△	△	△	△	○	比較例
53	16	32	10	22	80	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○	比較例
54	16	32	25	7	80	△	△	△	△	△	△	△	△	△	○	本発明
55	16	32	30	2	80	×	×	×	×	△	△	△	△	△	○	比較例

## 【0165】

表3、4の結果より明らかなように、本発明の活性光線硬化型インクを用いて、本発明に記載の活性光線硬化型インクを用いて、本発明に記載のインクジェット記録方法により画像を形成することで、比較例に対し、形成した画像の文字品質に優れ、コート紙やフィルム等の様々な記録媒体において濃度ムラなどの画像欠陥がなく、均質な光沢感が得られ、形成した画像の耐擦過性に優れており、加えて射出安定性が高いことが分かる。

## 【0166】

## 実施例4

## カラー画像の評価

(顔料分散液3～6の調製)

以下の組成で顔料を分散した。

## 【0167】

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。

【0168】

顔料分散剤：アジスパーPB824（味の素ファインテクノ社製） 9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部

重合禁止剤：Irgastab UV10（チバ・ジャパン社製） 0.02部

室温まで冷却した後、これに下記顔料21部を加えて、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下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去した。

10

【0169】

顔料分散液3（ブラック）：Pigment Black 7（三菱化学社製、#52） 5時間

顔料分散液4（シアン）：Pigment Blue 15：4（大日精化製、クロモファインブルー6332JC） 5時間

顔料分散液5（イエロー）：Pigment Yellow 150（LANXESS社製、E4GN-GTCH20015） 8時間

顔料分散液6（マゼンタ）：Pigment Red 122（大日精化製、クロモファインレッド6112JC）

（インク番号17の調製）

20

下記の各添加剤を順次混合し、80 に加熱して攪拌した後、得られた液体を加熱下、#3000の金属メッシュフィルターでろ過し、冷却して、インク番号17を調製した。

【0170】

重合性化合物：A-400（ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、新中村化学社製） 34.8部

重合性化合物：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部

重合性化合物：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部

重合禁止剤：Irgastab UV10（チバ・ジャパン社製） 0.1部

30

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部

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部

開始剤助剤：EDB（アミン助剤、Speedcure EDB、Lambson社製） 1.0部

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部

顔料分散液3 19.0部

（インク番号18～28の調製）

40

上記インク17の調製において、各化合物の種類および添加量を表5に記載のように変更し、インク調製時の加熱温度を100 に変更した以外は同様にして、インク番号18～28を調製した。その後、インク番号17～20をインクセット（A）、インク番号21～24をインクセット（B）、インク番号25～28をインクセット（C）として、ブラック、シアン、イエロー、マゼンタの4色毎にインクセットを作製した。

【0171】

（インク物性の測定）

上記方法にて調製したインク番号18～28のインクについて、実施例1に記載の方法と同様の方法で、Tgelを測定した。得られた結果を表5に示す。

【0172】

50

【表 5】

備考	比較例	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明
	Black	Cyan	Yellow	Magenta	Black	Cyan	Yellow	Magenta	Black	Cyan	Yellow	Magenta
色	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
インク番号	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)	(B)	(C)	(C)	(C)	(C)
インクセット												
インク組成物	A-400	38.0	38.0	37.9	32.0	32.0	32.0	31.9	33.0	33.0	33.0	32.9
	SR494	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
	SR499	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	Irgastab UW10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ITX	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TP0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	EDB	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	KF-352	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	顔料分散液 3	19.0			19.0				19.0			
	顔料分散液 4		19.0			19.0				19.0		
ゲル化剤	顔料分散液 5			19.0								
	顔料分散液 6							19.0				19.0
	ベヘン酸グリセリル											
インク物性	ベヘニン酸											
	ゲル化温度(°C)	—	—	—	52	52	51	52	54	54	53	53

【0173】

(カラー画像形成)

図1に示したラインヘッド方式のインクジェット記録装置を使用して、カラー画像を作製し、評価を行った。Y、M、C、Kのそれぞれの記録ヘッドにインクセット(A)～(C)のインク各色を充填し、印刷用コート紙A(OK金藤 米坪量104.7g/m<sup>2</sup> 王子製紙社製)、印刷用コート紙B(OKトップコートマット 米坪量104.7g/m

10

20

30

40

50



<sup>2</sup> 王子製紙社製)、P E T 貼合紙(スペシャルティ 1 6 2 1 五條製紙社製)、及びポリエチレンテレフタレート製フィルム(白ペット マルウ接着社製)に、実施例 3 に記載の方法と同様にして自然画(財団法人・日本規格協会発行の高精細カラーデジタル標準画像データ「フルーツバスケット」)を A 4 サイズでプリントした。記録媒体の温度、記録ヘッドの温度はそれぞれ表 6 に記載の温度に調整し、画像番号 5 6 ~ 6 3 を作成した。

#### 【 0 1 7 4 】

(形成画像の評価)

上記作成した画像番号 5 6 ~ 6 3 の画像について、以下の方法に従って、濃度ムラ、光沢均質感、耐擦過性、べたつき耐性の評価を行った。

#### 【 0 1 7 5 】

(濃度ムラの評価)

上記方法により、印刷用コート紙 A ( O K 金藤 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)、印刷用コート紙 B ( O K トップコートマット 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)、P E T 貼合紙(スペシャルティ 1 6 2 1 五條製紙社製)、及びポリエチレンテレフタレート製フィルム(白ペット マルウ接着社製)に印字した  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  のベタ画像を目視評価し、下記の評価基準に従って濃度ムラの評価を行った。

#### 【 0 1 7 6 】

：  $15 \text{ cm}$  離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められない

：  $15 \text{ cm}$  離れた位置から観測すると、画像の一部において濃度ムラが認められるが、 $30 \text{ cm}$  離れた位置からは、濃度ムラが認められない

× :  $30 \text{ cm}$  離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められる

(光沢均質感の評価)

上記方法により、印刷用コート紙 A ( O K 金藤 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)、印刷用コート紙 B ( O K トップコートマット 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)、P E T 貼合紙(スペシャルティ 1 6 2 1 五條製紙社製)、及びポリエチレンテレフタレート製フィルム(白ペット マルウ接着社製)に上記自然画を印刷し、作成した画像を目視評価を行い、下記の評価基準に従って光沢均質感の評価を行った。

#### 【 0 1 7 7 】

：全ての印字部において均質感のある光沢が得られ、オフセット印刷物と比較しても遜色のない光沢均質感である

：画像一部でキラキラ感やマット感が気になるが、実用上十分耐えうる光沢感である

× : 画像の大部分で、キラキラ感やマット感が顕著で光沢が不均質であり、全体的に著しい光沢低下が観察されて実用に耐えない品質である

(耐擦過性の評価)

印刷用コート紙 A ( O K 金藤 米坪量  $104.7 \text{ g/m}^2$  王子製紙社製)に印刷した上記自然画を、「J I S 規格 K 5 7 0 1 - 1 6 . 2 . 3 耐摩擦性試験」に記載の方法に準じ、 $4 \text{ cm}^2$  となる大きさに切り取った印刷用コート紙 A を画像上に設置し、 $500 \text{ g}$  の荷重をかけて擦り合わせた。その後、画像濃度低下の程度を目視観察し、下記の基準に従って耐擦過性を評価した。

#### 【 0 1 7 8 】

：  $30$  回以上擦っても、画像の変化はまったく認められない

：  $30$  回擦った段階で画像濃度の低下が認められるが、実用上許容範囲にある

× :  $30$  回未満の擦りで、明らかな画像濃度低下が認められ、実用に耐えない品質である

(べたつき耐性の評価)

上記方法により、ポリエチレンテレフタレート製フィルム(白ペット マルウ接着社製)に印字した  $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  のベタ画像の表面を指で触って硬化性を確認し、下記の評価基準に従ってべたつきの評価を行った。尚、照射条件は前記装置においてと同様、記録装置の下流部に配置した L E D ランプ(浜松ホトニクス社製  $385 \text{ nm}$ 、記録媒体とランプの距離  $2 \text{ mm}$ 、 $3800 \text{ mW/cm}^2$  の照度で記録媒体を速度  $400 \text{ mm/s}$  で搬送して

10

20

30

40

50

硬化させた。

【0179】

：形成したベタ画像でベタつきが全く認められない

：形成した一部の色インクのベタ画像で僅かにべたつきが感じられる

×：形成した全色インクでべたつきが認められ、実用に耐えない品質である 以上により得られた評価結果を表6に示す。

【0180】

なお、表6には各インクセットのシアンインクのTgel、Tgel-Ts、また記録媒体温度Tsをそれぞれ示す。

【0181】

【表6】

画像番号	※1	※2	※3	※4	※5	濃度μラ				光沢均質感				耐擦過性	べたつき耐性	備考
						コート紙A	コート紙B	コート紙B	貼合紙白PET	コート紙A	コート紙B	貼合紙白PET	コート紙A	コート紙B	コート紙A	
56	(A)	—	25	—	80	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例
57	(B)	52	30	22	80	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	比較例
58	(B)	52	43	9	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
59	(B)	52	48	4	80	×	×	×	×	△	△	×	×	○	△	比較例
60	(C)	54	39	15	80	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	比較例
61	(C)	54	45	9	80	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
62	(C)	54	50	4	80	△	○	△	△	○	○	○	○	○	△	本発明
63	(C)	54	52	2	80	×	×	×	×	△	△	×	×	○	△	比較例

※1：インクセット番号 ※2：シアンインクゲル化温度Tgel(°C)

※3：記録媒体温度Ts(°C) ※4：Tgel-Ts(°C) ※5：出射温度(°C)

10

20

30

40

50

## 【 0 1 8 2 】

表 6 の結果より明らかなように、本発明の活性光線硬化型インクを用いて、本発明に記載のインクジェット記録方法により画像を形成することで、比較例に対し、コート紙やフィルム等の様々な記録媒体において濃度ムラなどの画像欠陥がなく、均質な光沢感が得られ、形成した画像の耐擦過性、べたつき耐性に優れた画像を形成できた。

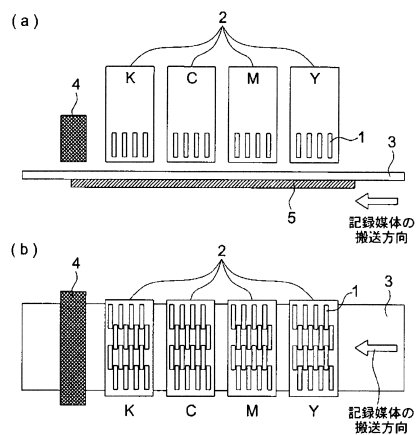
## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 8 3 】

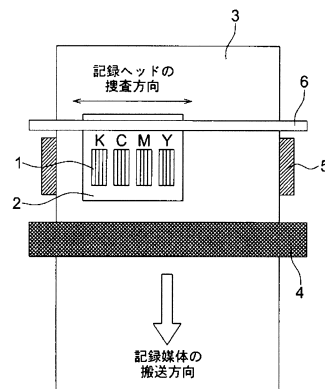
- 1 記録ヘッド
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 記録媒体
- 4 紫外線照射装置
- 5 温度制御装置
- 6 ガイド

10

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 飯島 裕隆  
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
- (72)発明者 高 林 敏行  
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
- (72)発明者 関口 朋恵  
東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

## 合議体

審判長 樋口 信宏  
審判官 河原 正  
審判官 多田 達也

- (56)参考文献 特開2003-105240(JP,A)  
特開2010-115791(JP,A)  
特開2009-235380(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41M5/00