

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6157314号
(P6157314)

(45) 発行日 平成29年7月5日 (2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日 (2017.6.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/34	(2014.01)	C09D 11/34	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 2/01	501
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	120

請求項の数 18 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-220964 (P2013-220964)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成25年10月24日 (2013.10.24)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2014-91830 (P2014-91830A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成26年5月19日 (2014.5.19)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成28年10月21日 (2016.10.21)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	13/669,640		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成24年11月6日 (2012.11.6)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100079049
早期審査対象出願			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(72) 発明者	ナヴィーン・チョプラ
			カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ
			5ダブリュ4 オークビル スプルースデ
			イル・ドライブ 2071
			最終頁に続く

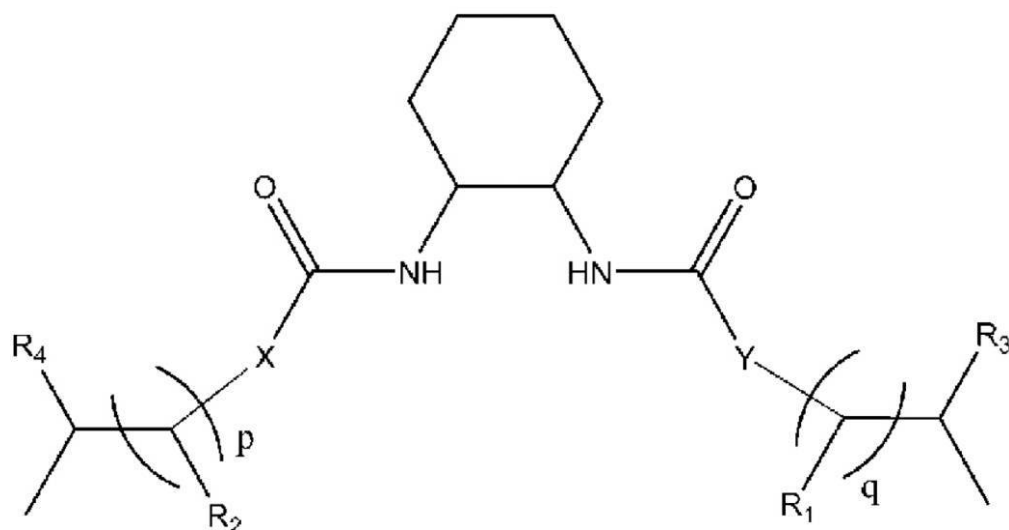
(54) 【発明の名称】 シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤を含有する硬化性固体インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

自身で平らになる硬化性固体インクであって、
硬化性ワックスと、
シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤とを含み、
前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、以下の式を有し、

【化 1】



式 I

式中、XおよびYは、それぞれ独立して、 CH_2 またはOであり、p及びqは、それぞれ独立して、8～20であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、Hまたは低級アルキルであり、

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、 $\tan \delta$ が0.08より大きく、融点が90℃より大きい、自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 2】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、 $\tan \delta$ が0.8～2である、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 3】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、融点が90℃～150℃である、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 4】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、室温での G' が1Pa～100Pa、室温での G'' が1Pa～100Paである、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 5】

前記自身で平らになる硬化性固体インクが、ゲル化点が35℃～70℃である、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 6】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、硬化性固体インク中に1重量%～50重量%の量で存在する、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 7】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、硬化性固体インク中に5重量%～10重量%の量で存在する、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 8】

前記Xと前記Yの両者が CH_2 である、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 9】

前記pが10～18である、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 10】

前記qが10～18である、請求項1に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記 R_3 と R_4 の両者がメチル基である、請求項 1 に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 1 2】

前記 R_1 のそれぞれと R_2 のそれぞれとが H である、請求項 1 に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 1 3】

自身で平らになる硬化性固体インクであって、

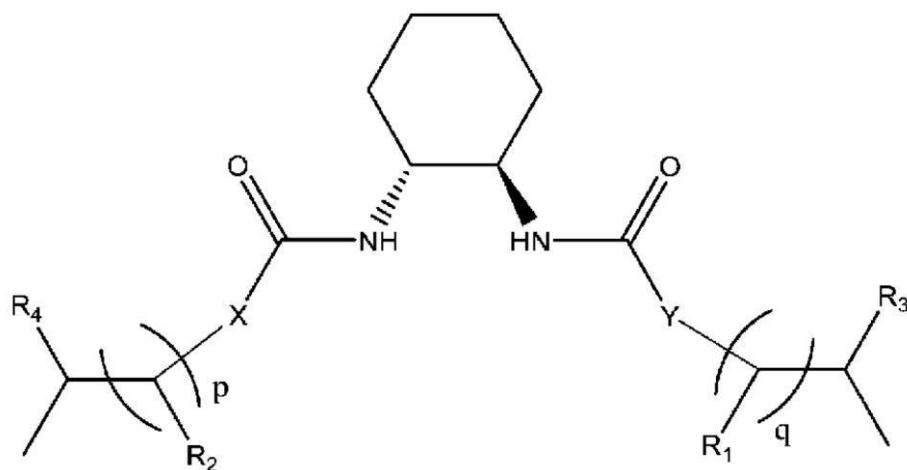
硬化性ワックスと、

シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤と

光開始剤とを含み、

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が下の式を有し、

【化 2】



式中、X および Y は、それぞれ独立して、 CH_2 または O であり、p 及び q は、それぞれ独立して、8～20 であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、H または低級アルキルであり、

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、 $\tan \delta$ が 0.08 より大きく、融点が $90^\circ C$ より大きい、自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 1 4】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、融点が $90^\circ C \sim 150^\circ C$ である、請求項 1 3 に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 1 5】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、 $\tan \delta$ が 0.8～2 である、請求項 1 3 に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 1 6】

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が、室温での G' が $1 Pa \sim 100 Pa$ 、室温での G'' が $1 Pa \sim 100 Pa$ である、請求項 1 3 に記載の自身で平らになる硬化性固体インク。

【請求項 1 7】

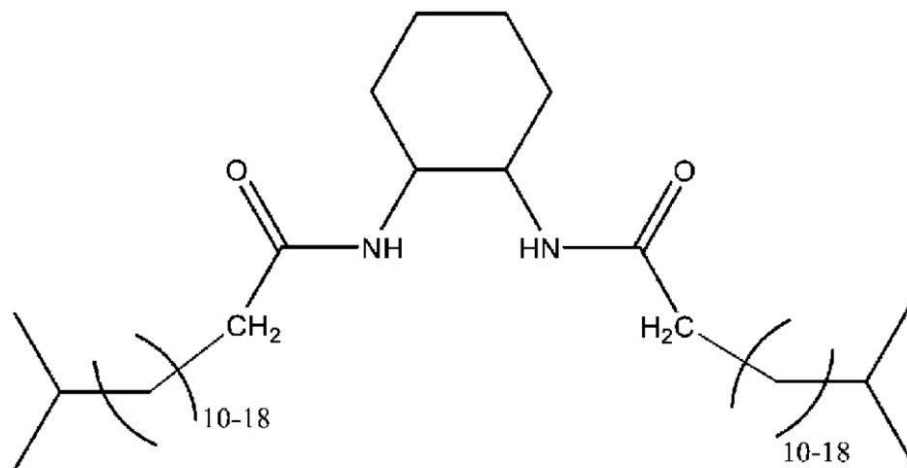
自身で平らになる硬化性固体インクであって、

硬化性ワックスと、

シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤とを含み、

前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が下の式を有する、自身で平らになる硬化性固体インク。

【化 3】



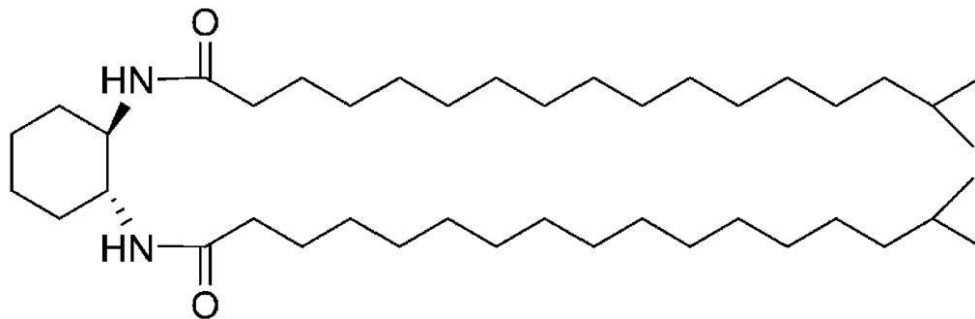
10

【請求項 18】

自身で平らになる硬化性固体インクであって、
 硬化性ワックスと、
 シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤とを含み、
 前記シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤が下の式を有する、自身で平らになる硬化性固体
 インク。

20

【化 4】



30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本実施形態は、種々の用途において、インクジェット印刷に使用することが可能な転相インク組成物に関する。比較的新しい種類の転相インクは、紫外線（UV）硬化性固体インクである。UV硬化性固体インクは、室温でゲル状の稠度であり、基材に吐出するための高温では低粘度の液体であることを特徴とする。放出されたインクが基材にぶつかると、相が液体から粘性の高いゲル稠度へと再び変化する。これらのゲルインクは冷却するとすばやく固化するため、これらのインクは、水系インクまたは溶媒系インクと比べ、多くの表面（例えば、プラスチック、厚紙など）から水分を除去し得るという利点がある。ゲルインクにUV光をあてると、インクが硬化し、架橋したポリマーマトリックスが生成し、基材の上で、非常に硬く、耐久性のある跡が得られる。

40

【背景技術】

【0002】

インクを平らにするか、または広げ、いわゆる「コーデュロイ」の影響が低減し、包装のような用途に必要なもっと均一な光沢、マスクのいらない吐出、もっと薄い層を達成するという需要がある。しかし、従来の平らにする方法および機器は、ゲルインクの固有の特性のため、ゲルインクとともに使用することができない。これらのインクはペースト状の稠度を有するため、インクは、硬化前の凝集強度が非常に低い。それに加え、このイン

50

クは、多くの材料に対し、良好な親和性を有するように設計される。その結果、インクの層を平坦化するための従来の方法は、UVゲルインクとともに用いると、平らにする機器にインクが固着し、凝集がうまくいかず（すなわち、割れ）、平らにする機器の背後にインクが残るため、うまくいかない傾向が強い。重合した材料は、非常に強靱であり、降伏を起こさないため、インクを硬化させた後にインクを平坦化することはできない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

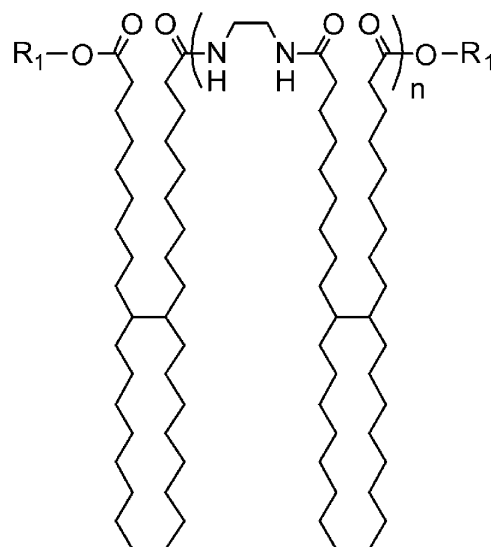
本明細書に記載する実施形態によれば、硬化性ワックスと、シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤（または「結晶性ゲル化剤」と呼ばれる）とを含み、シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤は、 $\tan \delta$ が約0.08より大きく、融点が約100℃よりも大きい、自身で平らになる硬化性固体インクが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0004】

【図1】図1は、従来のアモルファスオリゴマーゲル化剤2の示差走査熱量測定（DSC）を示すグラフである。アモルファスオリゴマーゲル化剤2の構造を以下に示す。

【化1】



アミドゲル化剤 2

式中、 R_1 は、 $CH_2CH_2OC_6H_5$ であり、 n は、1～10の範囲の整数である。

【図2】図2は、本実施形態の結晶性アミドゲル化剤1の示差走査熱量測定（DSC）を示すグラフである。

【図3】図3は、従来のアモルファスオリゴマーゲル化剤2と結晶性アミドゲル化剤1のレオロジー特性（複素粘度対温度）を示すグラフである。

【図4】図4は、結晶性アミドゲル化剤1、アモルファスオリゴマーゲル化剤2、アモルファスオリゴマーゲル化剤3について、貯蔵弾性率（ G' ）と損失弾性率（ G'' ）の重なりを示すグラフである。結晶性アミドゲル化剤1のこれらの値および $\tan \delta = G''/G'$ の大きさは、2種類のアモルファスゲル化剤2および3と比較して、室温でかなり大きい。

【図5】図5は、従来のアモルファスオリゴマーゲル化剤2のエネルギーを最小化した構造の3D構造である。

【図6】図6は、本実施形態の結晶性アミドゲル化剤1のエネルギーを最小化した構造の3D構造である。

【図7】図7は、従来の硬化性固体インクと、本実施形態にしたがって製造した硬化性固体インクについて、線均一性について印刷物を比較した結果を示す顕微鏡画像である。

【図 8】図 8 は、従来の硬化性固体インクと、本実施形態にしたがって製造した硬化性固体インクについて、文字のなめらかさについて印刷物を比較した結果を示す顕微鏡画像である。

【発明を実施するための形態】

【0005】

固体インク技術は、印刷の可能性を広げ、多くの市場にわたる顧客基盤を拡大し、印刷ヘッド技術、印刷プロセスおよびインク材料を有効に組み合わせることによって容易になるだろう。上述のように、現時点でのインクの種類は、首尾良く種々の基材への印刷を行えるが、硬化前に UV 硬化性ゲルインクを平らにする非接触性の手法を達成することが依然として必要である。

10

【0006】

本実施形態は、一般的に、紫外線 (UV) 硬化性固体インクに関する。特に、本実施形態は、硬化前に印刷したインク画像中で、インク自身で平らになることができるような性質を示す硬化性固体インク、およびそれを製造する方法を提供する。ガラス転移温度 T_g が約 30°C ~ 約 75°C 、または約 50°C ~ 約 60°C のアモルファスオリゴマーゲル化剤 (例えば、ダイマー酸およびエチレンジアミンに基づく、末端がエステルオリゴアミド) を含有する従来の硬化性固体インクとは異なり、これらの硬化性固体インクは、融点が 90°C より高く、または約 90°C ~ 約 150°C 、または約 100°C ~ 約 120°C であり、結晶性の挙動を示すアミドゲル化剤化合物を含有する。

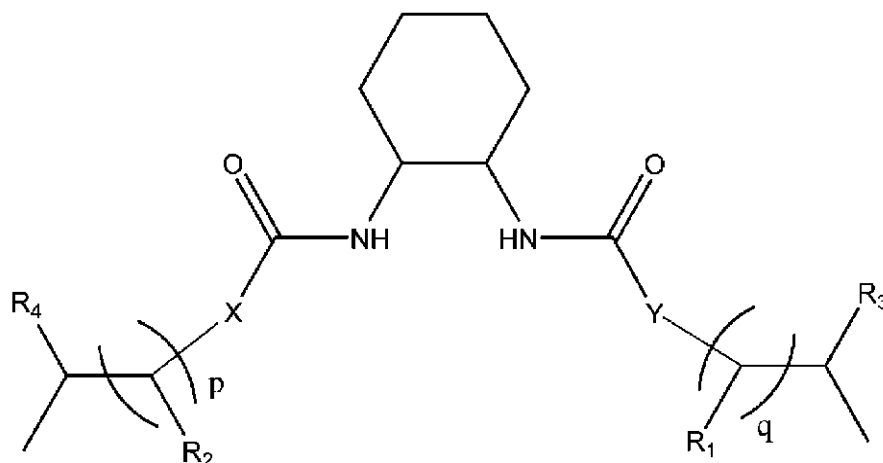
【0007】

20

本実施形態の硬化性固体インクは、相転移温度を下げ、粘弾性を調整し、自身で平らになる能力に影響を与え、平らにするために物理的な接触を必要としないことが発見された。

【0008】

本実施形態の結晶性ゲル化剤化合物は、以下の式を有し、
【化 2】



式 1

30

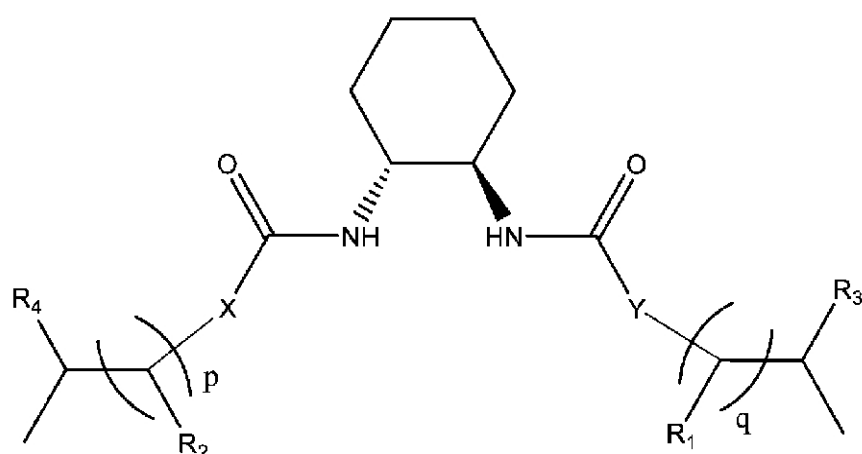
式中、X および Y は、それぞれ独立して、 CH_2 、NH または O であり、p および q は、それぞれ独立して、約 8 ~ 約 20 であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立して、H または低級アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピルである。

【0009】

ある実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性ゲル化剤化合物を提供し、

40

【化 3】



式 I I

式中、X、Y、p、q、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ上に定義されたとおりである。

【0010】

ある実施形態では、本開示は、Xが CH_2 である結晶性アミドゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、XがNHである結晶性尿素ゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、XがOである結晶性ウレタンゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、Yが CH_2 である結晶性アミドゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、YがNHである結晶性尿素ゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、YがOである結晶性ウレタンゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、Xは、Yと同じである。

【0011】

ある実施形態では、本開示は、 R_1 および R_2 が、それぞれ独立してHまたはメチルであるシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、 R_1 のそれぞれいずれかがHであるシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、 R_2 のそれぞれいずれかがHであるシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、 R_3 がメチルであるシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。特定の実施形態では、本開示は、 R_4 がメチルであるシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。

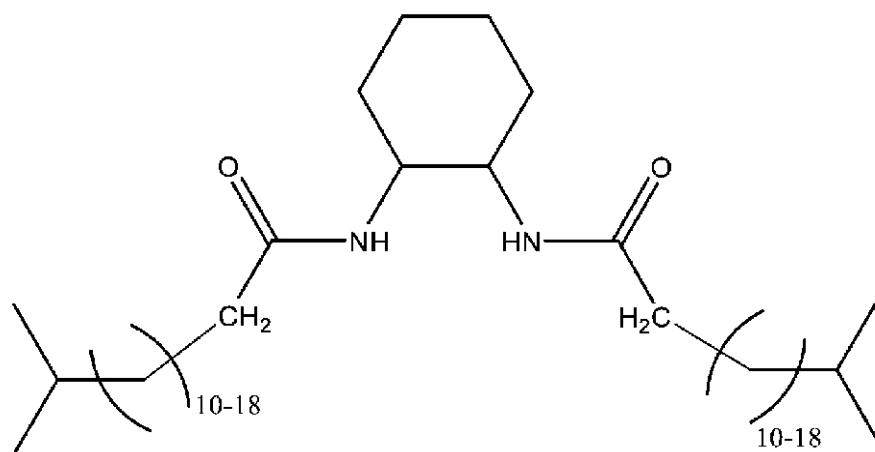
【0012】

ある実施形態では、本開示は、pが約10～約18、または約12～約16であるシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。一実施形態では、pは、約14である。特定の実施形態では、本開示は、qが約10～約18、または約12～約16である、シクロヘキシル系結晶性ゲル化剤化合物を提供する。一実施形態では、qは約14である。

【0013】

一実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性アミドゲル化剤化合物を提供する。

【化 4】

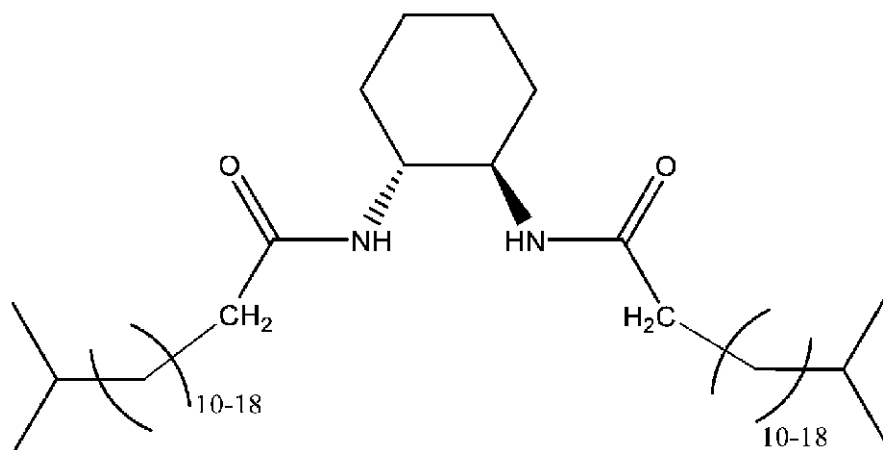


10

【0014】

一実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性アミドゲル化剤化合物を提供する。

【化 5】

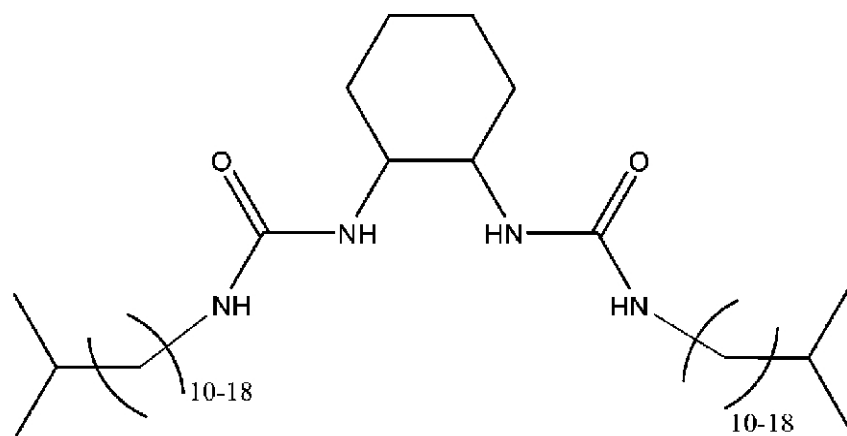


30

【0015】

一実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性尿素ゲル化剤化合物を提供する。

【化 6】

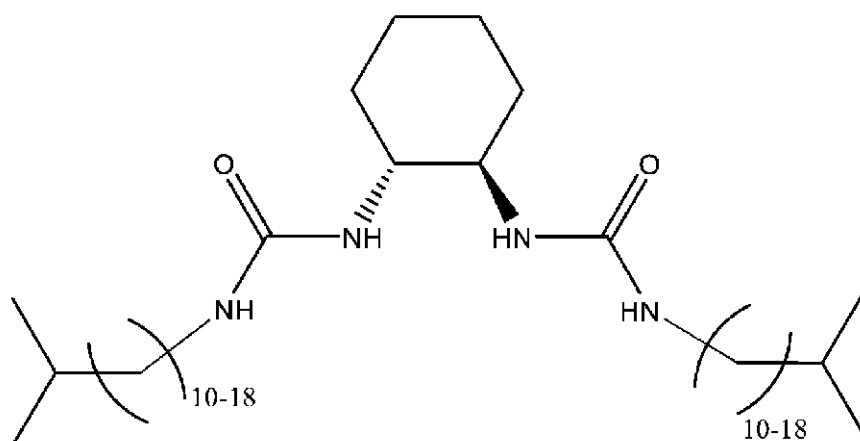


10

【0016】

一実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性尿素ゲル化剤化合物を提供する。

【化 7】



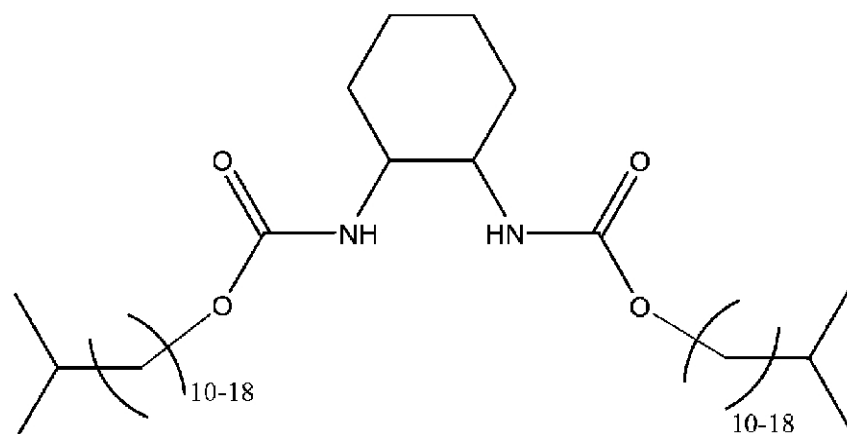
20

30

【0017】

一実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性ウレタンゲル化剤化合物を提供する。

【化 8】



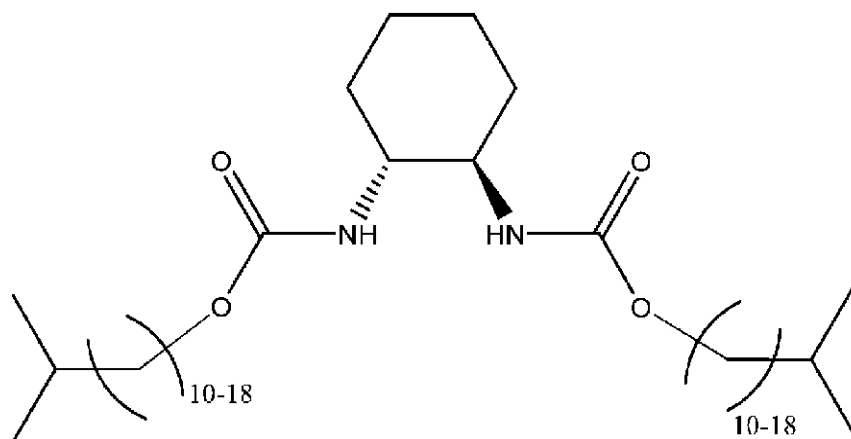
40

50

【0018】

一実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性ウレタンゲル化剤化合物を提供する。

【化9】

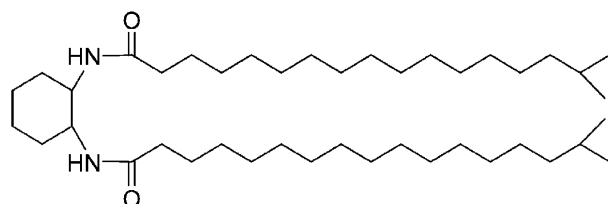


10

【0019】

具体的な実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性アミドゲル化剤化合物を提供する。

【化10】

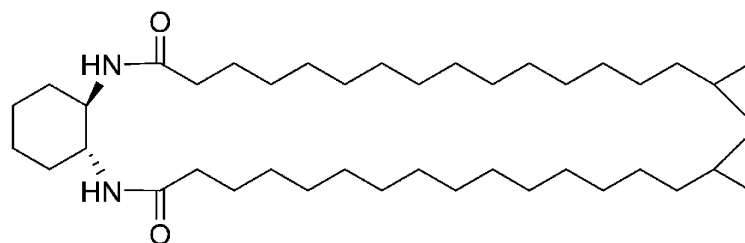


30

【0020】

さらに具体的な実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性アミドゲル化剤化合物を提供する。

【化11】



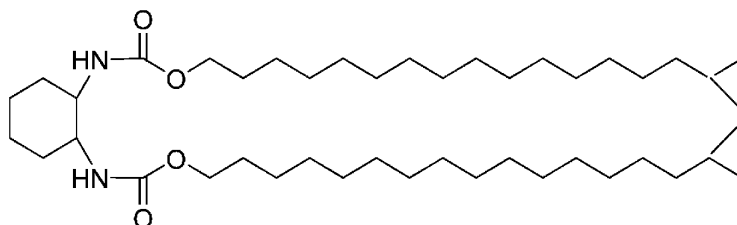
40

結晶性アミドゲル化剤 1

【0021】

具体的な実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性ウレタンゲル化剤化合物を提供する。

【化 1 2】

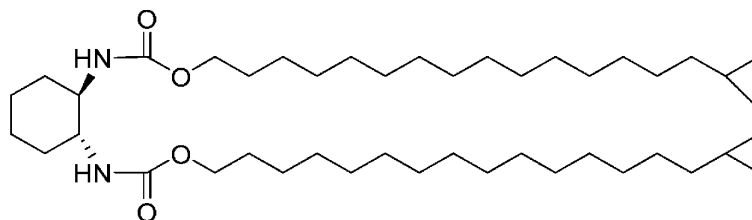


【0 0 2 2】

10

さらに具体的な実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性ウレタンゲル化剤化合物を提供する。

【化 1 3】

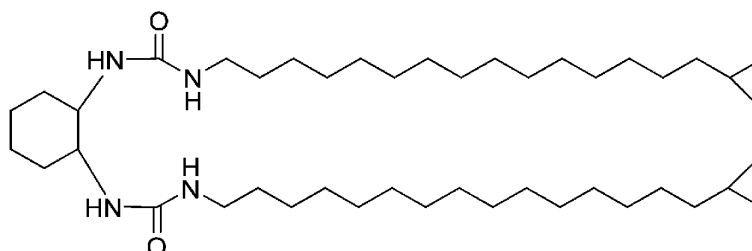


20

【0 0 2 3】

具体的な実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性尿素ゲル化剤化合物を提供する。

【化 1 4】

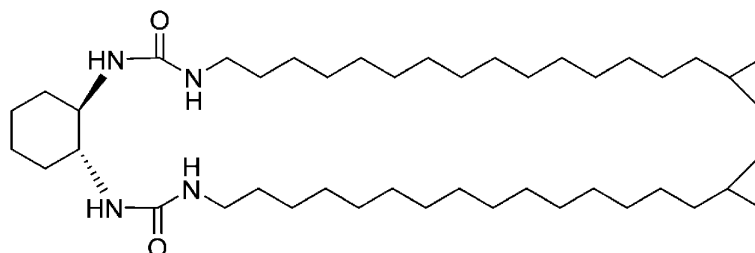


30

【0 0 2 4】

さらに具体的な実施形態では、本開示は、以下の式を有する結晶性尿素ゲル化剤化合物を提供する。

【化 1 5】



40

【0 0 2 5】

約 1 当量のジアミンと約 2 当量の酸の反応によって、式 I の結晶性アミドゲル化剤を調製することができる。約 1 当量のジアミンと約 2 当量のシアネートの反応によって、式 I の結晶性尿素ゲル化剤を調製することができる。約 1 当量のジアミンと約 2 当量のアルコールの反応によって、式 I の結晶性ウレタンゲル化剤を調製することができる。適切なジ

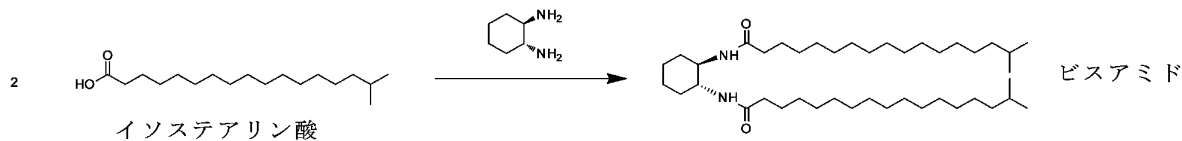
50

アミンとしては、*trans*-1, 2-ジアミノシクロヘキサンが挙げられる。適切な酸としては、イソステアリン酸が挙げられる。

【0026】

具体的な実施形態では、本実施形態の結晶性アミドゲル化剤化合物を以下の一般的なスキームから調製することができる。

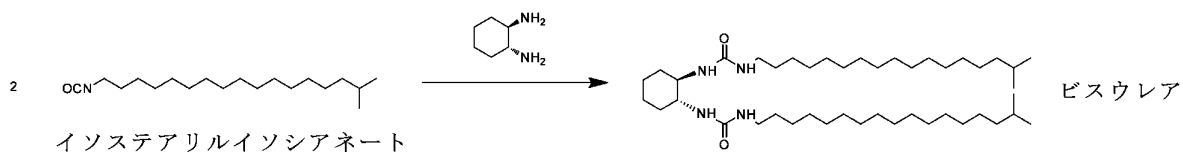
【化16】



【0027】

具体的な実施形態では、本実施形態の結晶性尿素ゲル化剤化合物を以下の一般的なスキームから調製することができる。

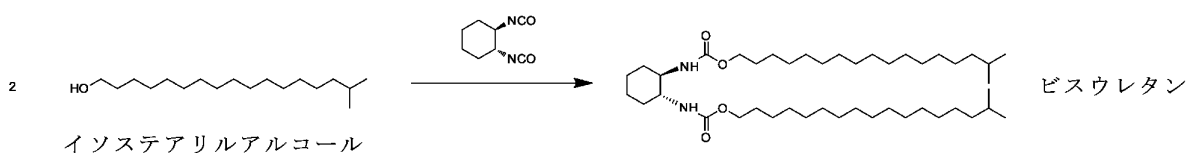
【化17】



【0028】

具体的な実施形態では、本実施形態の結晶性ウレタンゲル化剤化合物を以下の一般的なスキームから調製することができる。

【化18】



【0029】

安定な吐出は、圧電式印刷ヘッド中のインクの性能を指す定性的な測定値である。安定な吐出の特徴としては、24 kHz～48 kHzの周波数範囲にわたる液滴の容積の均一性（すなわち、30 pL）が挙げられ、印刷したページの上にある実線から明らかであり、印刷したページの上に点線として見ることができる吐出の脱落がほとんどないか、全くない。制御された透き通しとは、インクの液体成分（例えば、モノマー、顔料分散物など）が外側にたまり、ページにしみこむことが起こる「ハローイング」の程度を指す。制御された透き通しは、多孔性基材（例えば、紙および厚紙）にのみ関係があるが、多孔性ではない箔またはプラスチックには関係がない。透き通しの測定は、分光濃度計を用いることによって行われ、測定は、印刷したカラー画像（前側）で行われ、印刷したページの背面側と比較する。

【0030】

「結晶性アミドゲル化剤」の具体例も捕捉する結晶性ゲル化剤の貯蔵弾性率（ G' ）および損失弾性率（ G'' ）は、複素粘度の副次的な要素であり、ゲルがどのようにゴム状になり、弾力を失うかについての定量的な測定値を与える。低分子量ゲル化剤は、低温では G' よりも G'' 値が小さく、このことが $\tan \delta$ または G''/G' 比に反映されることがわかっている。本開示の結晶性ゲル化剤は、室温での G' が約1 Pa～約100 Paで

10

20

30

40

50

あり、 90°C での G' が約 10^{-2}Pa ～約 10^{-5}Pa であり、室温での G'' が約 1Pa ～約 100Pa であり、 90°C での G'' が約 10^{-1}Pa ～約 10^{-3}Pa である。

【0031】

ゲル化点は、 G''/G' の交差点であると定義される。最適なゲル化点は、放熱がさまであるため、基材によって変わる。ある実施形態のインクの最適なゲル化点の範囲は、周囲の室温～ 70°C 、 30°C ～ 60°C 、または 40°C ～ 50°C であるが、ゲル化点は、これらの範囲からはずれていてもよい。ゲル化点は、温度工程での動的粘度の測定において、タンデルタ（または $\tan \delta$ ）が1に等しい温度であると定義される。 $\tan \delta$ は、以下の式によって定義される単位がない計算値である。

【数1】

$$\tan \delta = G'' / G'$$

10

ここで、 G'' は、粘性弾性率または損失弾性率（単位 Pa ）であり、 G' は、貯蔵弾性率または弾性係数（単位 Pa ）である。さらに、 $\tan \delta$ 比が1未満である場合、 G'' （損失弾性率）は、 G' （貯蔵弾性率）より小さく、この材料は、ゲルと定義される。逆に、 $\tan \delta$ 比が1を超える場合、 G'' （損失弾性率）は、 G' （貯蔵弾性率）より大きく、この材料は、もはやゲルではない。 $\tan \delta > 1$ は、粘性（非ゲル）状態であり、 $\tan \delta < 1$ は、弾性（ゲル）状態である。

【0032】

一般的に、結晶性ゲル化剤は、アモルファスゲル化剤よりも $\tan \delta$ が大きい。本実施形態の結晶性ゲル化剤は、オリゴマーゲル化剤よりも $\tan \delta$ が大きい。本実施形態の結晶性ゲル化剤は、 $\tan \delta$ が約0.08、1、または約1.3より大きい。特定の実施形態では、結晶性ゲル化剤は、 $\tan \delta$ が約0.8～2、約1～約1.8、または約1～約1.6である。具体的な実施形態では、アミドゲル化剤化合物は、 $\tan \delta$ が約1.487である。典型的には、オリゴマーゲル化剤は、 $\tan \delta$ が約0.08以下、または約0.039～約0.058とかなり低い。本実施形態の結晶性ゲル化剤は、ゴム状ゲルではなく、粘性材料として挙動し、このことは、インク中、自身で平らになる能力と関係がある。

20

【0033】

いくつかの実施形態では、インク組成物は、さらに場合により、硬化性ワックス、着色剤、遊離ラジカル光開始剤、非硬化性樹脂（例えば、粘度調整剤）のうち、1種類以上を含んでいてもよい。

30

【0034】

結晶性ゲル化剤は、硬化性固体インク中、インクの約1重量%～約50重量%、約1重量%～約30重量%、約2重量%～約20重量%、約52重量%～約15重量%、約5重量%～約10重量%の量で存在していてもよい。

【0035】

硬化性ワックスは、硬化性固体インク中、硬化性固体インクの合計重量の約0.1～約30重量%の量で存在していてもよい。この値には、インクの約1重量%～約30重量%、約1重量%～約20重量%、約5重量%～約10重量%が含まれる。

40

【0036】

着色剤は、硬化性固体インク中、硬化性固体インクの合計重量の約0.1重量%～約10重量%、約1重量%～約10重量%、約5重量%～約10重量%、または約1重量%～約5重量%の量で存在していてもよい。

【0037】

光開始剤は、硬化性固体インク中、硬化性固体インクの合計重量の約0.5重量%～約15重量%、約5重量%～約15重量%、約1重量%～約10重量%、約5重量%～約10重量%、約1重量%～約5重量%の量で存在していてもよい。

【0038】

50

インク組成を任意の望ましい方法または適切な方法によって調製することができる。例えば、インク担体のそれぞれの成分と一緒に混合した後、混合物を少なくともその融点まで、例えば、約50℃～約140℃、75℃～約120℃、80℃～約100℃まで加熱してもよい。インク成分を加熱する前、またはインク成分を加熱した後に、着色剤を加えてもよい。顔料が選択された着色剤である場合、熔融した混合物をアトライタまたはボールミル装置で研磨し、インク担体中で顔料を分散させてもよい。次いで、加熱した混合物を約5秒～約30分またはそれより長く攪拌し、実質的に均質で均一な熔融物を得て、その後、インクを周囲温度（典型的には、約20℃～約25℃）まで冷却する。このインクは、周囲温度で固体である。具体的な実施形態では、作成プロセス中、熔融状態のインクを型に注ぎ、次いで、冷却し、固化させてインクスティックを作成する。

10

【0039】

本実施形態のインク組成物は、さらに場合により、従来の添加剤に関連する既知の機能を利用するために、1種類以上の従来の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、例えば、消泡剤、滑り剤およびレベリング剤、清澄剤、粘度調整剤、接着剤、可塑剤などが挙げられる。存在する場合、任意要素の添加剤は、それぞれ、または組み合わせた状態で、インク中に任意の望ましい量または有効な量で、例えば、約1重量%～約10重量%、約5重量%～約10重量%、または約3重量%～約5重量%の量で存在していてもよい。

【0040】

本実施形態の調製された固体インクは、すでに達成されているものよりも吐出温度が低く、例えば、吐出温度が約100～約70℃、または約100～約80℃、約90～約70℃である。特に、本実施形態は、さらに、もっとすばやい転相性、優れた硬化性能、硬化後の硬度の上昇、低い縮み特性を与える。

20

【0041】

本実施形態の固体インクは、最適ゲル化点が周囲温度～70℃、または30～60℃、または40～50℃であるが、ゲル化点は、これらの範囲からはずれていてもよい。本実施形態の異なる透き通しの値は、任意単位で0.01～0.15、または0.10未満である。透き通しの差および最適密度の測定は、X-Rite 938分光濃度計（X-Rite (Grand Rapids, Michigan) から入手可能）を用いて行われた。開示されている透き通しの差の値は、下側の透き通しと、1枚の紙の上側の透き通しとの間の差をあらわす。

30

【0042】

本実施形態は、反応性が高く、縮みが最小限である低エネルギー紫外線（UV）硬化性顔料系固体インクを提供する。本実施形態のこれらのインクは、本実施形態のシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤を含み、粘度が90℃で20cP未満、または90℃で約20～約5cP、または90℃で約15～約8cPであり、縮み値が3重量%未満、または約1～約3重量%であるように配合される。本明細書で使用する場合、縮み値は、液体状態から冷却したときのインクの縮みを示す。それに加え、これらのインクは、硬化させた後に、従来の固体インク（例えば、Xerox CorporationまたはOce North Americaから市販されているもの）よりもかなり大きな硬度を示す。硬化速度および硬化後の基準硬度の顕著な向上は、これらのインクでも示されており、また、固化させたときの成分間の相溶解性の向上も示されている。広範囲にわたる研究から、非硬化性樹脂の濃度が、5重量%未満、または約1～約3重量%、または1重量%未満であるべきだということが示された。硬化速度は、UV光をあてた時間（単位s/ft）（水銀がドープされたFusions UV D球、600W/cm）に対し、硬度をプロットし、以下の式に代入することによって得られた。

40

【数 2】

$$y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$$

初期硬度 = m_1 初期傾き = $m_2 \cdot m_3$ 最終的な硬度 = $m_1 + m_2$

ここで、初期傾きは、初期硬化速度として得られる。本実施形態のインクは、約 130 ～ 約 250 ft / s、例えば、約 180 ～ 約 250 ft / s または約 200 ～ 約 250 ft / s の硬化速度を示す。UV 硬化性ランプで使用する電球の種類に依存して、硬化に使用する特徴的な出力は、約 200 nm ～ 約 450 nm であってもよい。

10

【0043】

本実施形態のインクは、硬化性ワックス、モノマー、本実施形態のゲル化剤オリゴマー混合物の組成物、任意要素の着色剤、遊離ラジカル光開始剤のブレンドを含んでもよく、場合により、5 重量%までの非硬化性樹脂、例えば、粘度調整剤を含んでもよい。硬化性ワックス、モノマー、硬化性ワックス、任意要素の着色剤、遊離ラジカル光開始剤は、約 40℃より低い温度で、または約 40℃～約 30℃より低い温度で固体材料であり、においはほとんどないか、全くない。これらの成分は、約 70℃～約 100℃、または約 80℃～約 100℃、または約 70℃～約 90℃の範囲の温度で吐出を達成するように選択された。したがって、これらの固体インクは、高温で堅牢性の高い状態で吐出され、粘度は、これらの温度で約 5 ～ 約 15 cP、または約 10 ～ 約 15 cP、または約 8 ～ 約 12 cP であり、室温で固体であり、多孔性基材に印刷液滴が過剰に広がるか、または移るのを防ぐ。印刷した後、組成物を硬化させ、堅牢性の高い画像を得る。

20

【0044】

本実施形態の硬化性固体インクは、硬化前の硬度が約 0.1 ～ 約 1.1 または約 0.1 ～ 約 5、または約 0.1 ～ 約 3 である。これらのインクは、硬化後の硬度が約 85 ～ 約 100、または約 90 ～ 約 97、または約 93 ～ 約 97 である。硬化性固体成分としては、モノマー、硬化性ワックス、本実施形態のゲル化剤オリゴマー混合物の組成物が挙げられる。硬化性ワックスは、室温 (25℃) で固体であってもよい。ワックスを含むと、組成物が塗布温度から冷めるにつれて、インク組成物の粘度上昇を促進するだろう。硬化性ワックスは、他の成分と混和性であり、重合してポリマーを形成すると思われる任意のワックス成分であってもよい。ワックスという用語は、例えば、一般的にワックスと呼ばれる任意のさまざまな天然材料、改質された天然材料、合成材料を含む。

30

【0045】

硬化性ワックスは、組成物中に、例えば、組成物の約 0.1 重量%～約 30 重量%、例えば、約 0.5 重量%～約 20 重量%または約 0.5 重量%～約 15 重量%の量で含まれていてもよい。

【0046】

上述のように、インク組成物は、さらに、場合により、開始剤 (例えば、光開始剤) を含んでもよい。このような開始剤は、インクの硬化を助けるために望ましい。いくつかの実施形態では、光 (例えば、UV 光) を吸収し、インクの硬化性成分の硬化を開始させる光開始剤を用いてもよい。

40

【0047】

光開始剤は、硬化を開始させるために約 200 ～ 約 420 nm の波長の光を吸収してもよいが、もっと長い波長を吸収する開始剤 (例えば、560 nm までを吸収し得るチタノセン) の使用は、制限なく行われてもよい。

【0048】

インク組成物に含まれる開始剤の合計量は、例えば、インク組成物の約 0.5 ～ 約 15 重量%、例えば、約 1 ～ 約 10 重量%であってもよい。

【0049】

50

放射線硬化性転相インクは、一般的に、少なくとも1つの硬化性モノマー、ゲル化剤、着色剤、インクの硬化性成分（特に、硬化性モノマー）の重合を開始させる、放射線によって活性化される開始剤（特に、光開始剤）を含む。

【0050】

場合により、インク組成物は、アミン共力剤を含有していてもよく、アミン共力剤は、光開始剤に水素原子を与えることによって、重合を開始させるラジカル種を生成し、また、遊離ラジカル重合を阻害する溶存酸素を消費することによって、重合速度を高めることもできる共開始剤である。

【0051】

本明細書に開示するインクのための開始剤は、任意の望ましい波長または有効な波長で、例えば、約4ナノメートル～約560ナノメートル、または約200ナノメートル～約560ナノメートル、または約200ナノメートル～約420ナノメートルで光を吸収することができるが、波長は、これらの範囲からはずれていてもよい。

10

【0052】

場合により、光開始剤は、転相インク中に任意の望ましい量または有効な量で、例えば、インク組成物の約0.5重量%～約15重量%、または約1重量%～約10重量%の量で存在するが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0053】

いくつかの実施形態では、インク組成物は、さらに場合により着色剤を含んでいてもよい。着色剤をインクに溶解または分散させることができ、他のインク成分と相溶性である限り、染料、顔料、これらの混合物などを含め、任意の望ましい着色剤または有効な着色剤をインク組成物に使用してもよい。顔料は、典型的には、染料よりも安価であり、堅牢性が高いが、顔料が硬化性転相インク組成物に含まれていてもよい。多くの染料の色は、硬化段階中に行われる重合プロセスによって変わることがあり、おそらく、遊離ラジカルによって分子構造が攻撃されることによるとと思われる。この組成物を、例えば、Color Index (C. I.) Solvent Dye、Disperse Dye、改質したAcid and Direct Dye、Basic Dye、Sulphur Dye、Vat Dyeなどの従来のインク着色剤材料と組み合わせて使用してもよい。

20

【0054】

着色剤は、インク中に、望ましい色または色相を得るのに望ましい任意の量または有効な量で、例えば、インクの少なくとも約0.1重量%～約50重量%、または少なくとも約0.2重量%～約20重量%、または少なくとも約0.5重量%～約10重量%の量で存在していてもよい。

30

【0055】

いくつかの実施形態では、インク組成物は、さらに場合により、インク媒剤または担体を含んでいてもよい。具体的な実施形態では、本明細書に開示するインク媒剤は、任意の適切な硬化性モノマーまたはプレポリマーを含んでいてもよい。硬化性モノマーまたはプレポリマーと、硬化性ワックスとを合わせ、インクの約50重量%以下、または少なくとも70重量%、または少なくとも80重量%を形成してもよい。具体的な実施形態では、本明細書に開示するインク媒剤は、任意の適切な光開始剤を含んでいてもよい。

40

【0056】

いくつかの実施形態によれば、テキストをジェット印刷するために硬化性固体インクを使用する方法が提供される。このような実施形態では、この方法は、中間基材に対し、硬化性固体インクを吐出し、中間画像を作成することと、中間画像を基材に転写し、転写した画像を作成することと、転写した画像に、約180ナノメートル～約500ナノメートルの範囲の波長を有する光をあて、硬化性固体インクを硬化させることとを含む。いくつかの実施形態では、吐出工程は、70℃より高い温度、または約70℃～約100℃で行われる。

【0057】

本明細書で任意の適切な印刷機器を使用してもよい。本明細書の装置および方法を、マ

50

ーキング材料を画像の模様になるように中間転写体に塗布するか、または画像を受け入れる基材に直接塗布するのに適した任意の望ましい印刷システムおよびマーキング材料（圧電式インクジェット印刷（室温で液体のインクと、転相インクを両方用いる）、音響インクジェット印刷（室温で液体のインクと、転相インクを両方用いる）、サーマル転写印刷、グラビア印刷など）とともに使用してもよい。例示する目的で、マーキング材料を画像の模様になるように中間転写体に塗布するための圧電式転相インクジェットプリンターを記載する。

【0058】

直接的に印刷するインクジェットプロセスおよび間接的な（オフセット）印刷インクジェット装置にインクを使用してもよい。本明細書に開示する別の実施形態は、本明細書に開示するインクをインクジェット印刷装置に組み込むことと、インクを溶融させることと、溶融インクの液滴を記録基材の上に画像の模様になるように放出させることとを含むプロセスに関する。本明細書に開示するさらに別の実施形態は、本明細書に開示するインクをインクジェット印刷装置に組み込むことと、インクを溶融させることと、溶融インクの液滴を中間転写体の上に画像の模様になるように放出させることと、画像の模様になったインクを中間転写体から最終的な記録基材に転写することとを含むプロセスに関する。具体的な実施形態では、中間転写体を、最終的な記録シートの温度より高く、印刷装置中の溶融インクの温度よりも低い温度まで加熱する。別の具体的な実施形態では、中間転写体および最終的な記録シートを両方とも加熱し、この実施形態では、中間転写体および最終的な記録シートを、両方とも印刷装置中の溶融インクの温度よりも低い温度まで加熱する。この実施形態では、中間転写体と最終的な記録シートの相対的な温度は、（1）中間転写体を、最終記録基材の温度より高く、印刷装置中の溶融インクの温度よりも低い温度まで加熱する。（2）最終的な記録基材を、中間転写体の温度より高く、印刷装置中の溶融インクの温度よりも低い温度まで加熱する。または（3）中間転写体および最終的な記録シートをほぼ同じ温度まで加熱する。ある具体的な実施形態では、印刷装置は、圧電式振動要素の振幅によってインク液滴を画像の模様になるように放出する圧電式印刷プロセスを使用する。本明細書に開示するインクを、他のホットメルト印刷プロセス、例えば、ホットメルト音響インクジェット印刷、ホットメルト連続流または偏向インクジェット印刷などで利用してもよい。本明細書に開示する転相インクを、ホットメルトインクジェット印刷プロセス以外の印刷プロセスで使用することもできる。

【0059】

任意の適切な基材または記録シートを使用してもよい。

【0060】

ある実施形態によれば、印刷基板に対し、硬化性固体インクを吐出して画像を作成することと、画像に光をあて、印刷機材の上にある硬化性固体インクに光をあてることとを含み、硬化性固体インクが、硬化性ワックス、任意要素の非硬化性成分、1種類以上のモノマー、任意要素の着色剤、本実施形態のゲル化剤オリゴマー混合物の組成物、光開始剤を含む、画像をジェット印刷する方法が提供される。

【実施例】

【0061】

（実施例1）

結晶性ゲル化剤アミド1の合成

1000mLの3ッ口丸底フラスコに、中央の口に凝集器を取り付け、それぞれ他の2カ所の外側の口にガラス栓を入れ、凝集器の上部からN₂を流し、テフロン（登録商標）コーティングした磁石を入れ、これに約100.0g（0.35mol）のイソステアリン酸（Uniqema製のPrisorine 3505）を加えた。この反応フラスコを120℃の油浴にいれ、攪拌を開始した。約5分後、横の管のいずれかを介し、19.7グラム（0.17mol、0.5eq）のtrans-1,2-ジアミノシクロヘキサン（Aldrich Chemical Company製）を加えた。反応混合物を120℃で約10分間攪拌した。次いで、油浴の温度制御器を190℃まで上げ、この温度

に達した後、反応混合物を約 1 時間攪拌した。次いで、凝縮器をガラス栓と置き換え（中央の口）、外側の口のいずれかに蒸留の構成を取り付け、外側の口に N_2 流を取り付けた。反応混合物を $190^\circ C$ でさらに 2 時間攪拌しつつ、 N_2 によって水を留去した。 N_2 流を、ガラスピペットを介し、表面より下に穏やかに約 1 時間バブリングし、はずした。次いで、反応生成物をアルミニウム缶に注ぎ、ゴム状の褐色固体として固化させた。

【0062】

（実施例 2）

レオロジー挙動

結晶性ゲル化剤アミド 1 のレオロジー特性および熱特性を図 2、3、4 に示す。

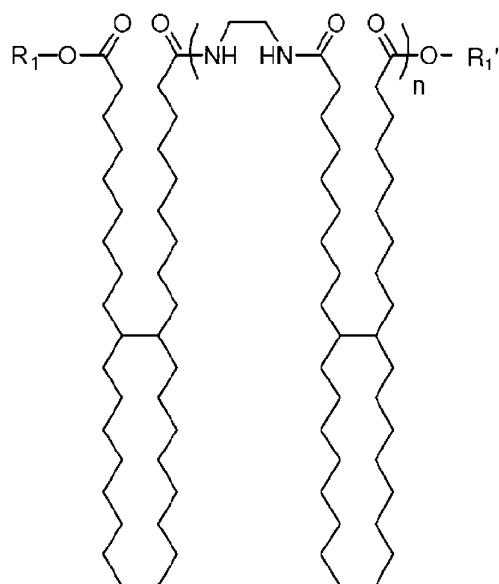
【0063】

図 2 は、結晶性アミドゲル化剤 1 の示差走査熱量測定（DSC）を示す。

【0064】

図 3 は、アモルファスオリゴマーゲル化剤 2 および 3 対結晶性アミドゲル化剤 1 の複素粘度を示すレオロジープロフィールである。アモルファスオリゴマーゲル化剤 2 は、重量平均分子量（ M_w ）が $800 \sim 2500$ 、数平均分子量（ M_n ）が $500 \sim 2500$ の低分子量アミドゲル化剤を含有する。アモルファスオリゴマーゲル化剤 3 は、重量平均分子量（ M_w ）が $2500 \sim 3000$ 、数平均分子量（ M_n ）が $1200 \sim 1700$ の中程度の分子量のアミドゲル化剤を含有し、

【化 19】



式中、 n は、 $1 \sim 10$ であり、 R_1 および R_1' は、それぞれフェニルグリコールである。

【0065】

図 4 は、2 種類のアモルファスオリゴマーゲル化剤 2 および 3 対結晶性ゲル化剤 1 の G' および G'' の測定値である。結晶性アミドゲル化剤 1 は、室温では G' 値よりも G'' 値の方が大きく、このことが $\tan \delta$ または G''/G' 比に反映されることがわかっている。結晶性アミドゲル化剤 1 は、 $\tan \delta$ が 1.487 である。アモルファスオリゴマーゲル化剤 2 および 3 は、それぞれ $\tan \delta$ が 0.039 および 0.058 である。したがって、結晶性アミドゲル化剤 1、 $\tan \delta$ が、アモルファスオリゴマーゲル化剤 2 および 3（ $\tan \delta = 0.039 \sim 0.058$ ）よりもかなり大きい（ 1.487 ）ことを注記しておく。

【0066】

（実施例 3）

エネルギーを最小化した構造

アモルファスオリゴマーゲル化剤 2 および 3 対結晶性アミドゲル化剤 1 のエネルギーを最小化した構造の分子機構 (MM2) の 3D 構造を作成し、これを図 5 および図 6 に示す。結晶性アミドゲル化剤 1 について、もっと広げられた規則的な構造が示されており、結晶性である証拠を裏付けている。

【0067】

本実施形態のシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤は、固有の特性を示すことがわかっている。本実施形態のシクロヘキシル系結晶性ゲル化剤は、高温では低粘度であるが、低温では結晶性であるゴム状固体である。さらに、この材料は、インクに接触せずに平らにすることができる。

【0068】

(インク配合物)

表 1 は、標準的なゲル化剤を用いた硬化性固体インクのためのインク配合物を提供する (インク A)。表 2 は、本実施形態の結晶性ゲル化剤を用いた硬化性固体インクのためのインク配合物を提供する (インク B)。

【表 1】

表 1 - インク A

成分	重量%	質量 (g)
標準的なアミドゲル化剤 (PPAGel-17)	7.5	18.8
Unilin 350 アクリレート (PP-U350Ac-4)	5	12.5
SR833S	61.47	153.7
SR399LV	5.0	12.5
Irgacure 379	3	7.5
Irgacure 819	0.5	1.3
Esacure KIP150	4	10.0
Irgastab UV10	0.2	0.5
15 重量% シアン顔料分散物/ SR9003	13.3	33.3
合計	100	250

【表 2】

表 2 - インク B

成分	重量%	質量 (g)
結晶性アミドゲル化剤 1	7.5	18.8
Unilin 350 アクリレート (PP-U350Ac-4)	5	12.5
SR833S	61.47	153.7
SR399LV	5.0	12.5
Irgacure 379	3	7.5
Irgacure 819	0.5	1.3
Esacure KIP150	4	10.0
Irgastab UV10	0.2	0.5
15 重量% シアン顔料分散物/ SR9003	20	33.3
合計	100	250

【0069】

印刷したインク画像

Typhoon印刷ヘッド(Xerox Corp. から入手可能)を用い、2種類異なる基材、コーティングされた紙およびプラスチック:SG Elite、すなわち、Silk Gloss Eliteコーティング紙)と、BOPP(二軸配向ポリプロピレンプラスチックフィルム)にインクを印刷した。均一性を定性的に評価するために、顕微鏡によって写真を撮った。探している3種類の具体的な欠陥は、ぼろぼろまたは点線の「モールス信号」線(平らにする性質が低いことの指標である)、印刷した線の間の白いギャップ(平らにする性質が低いことの指標である)であった。

10

【0070】

図7および図8は、BOPP基材、二軸配向ポリプロピレン(プラスチックフィルム)の上に印刷した2つのインクの比較結果を示す光学顕微鏡画像であり、片方は、標準的なアミドゲル化剤を含有し(インクA、左側)、もう片方は、本実施形態の結晶性アミドゲル化剤を含有する(インクB、右側)。図7および図8に示されるように、インクBは、もっとなめらかな印刷画像を示し、均一性が高く、印刷線の上にモールス信号のパターンは目で見える限り存在しなかった。

【図1】

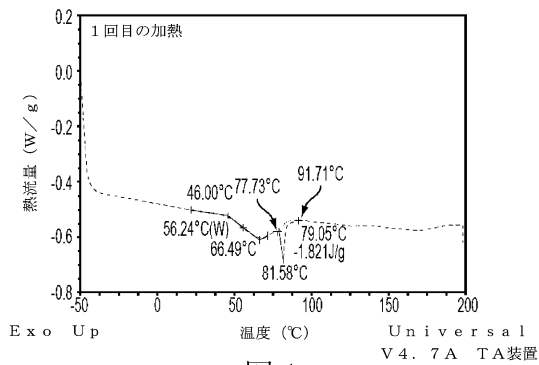


図 1

【図3】

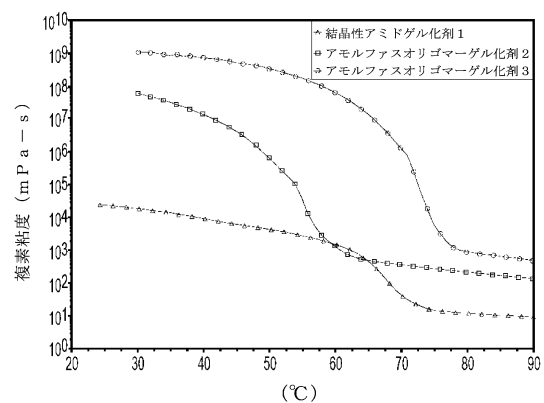


図 3

【図2】

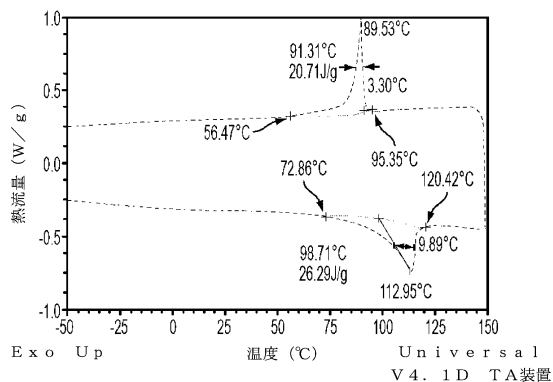


図 2

【図 4】

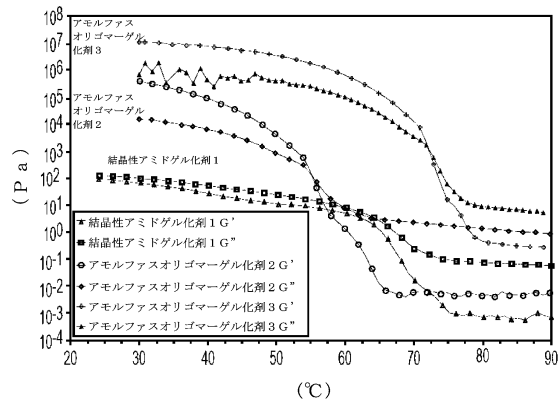


図 4

【図 5】

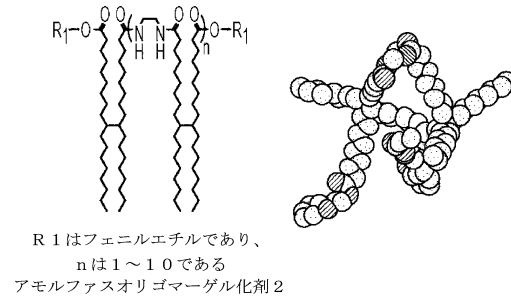


図 5

【図 6】

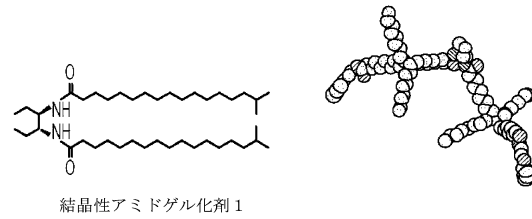


図 6

【図 7】

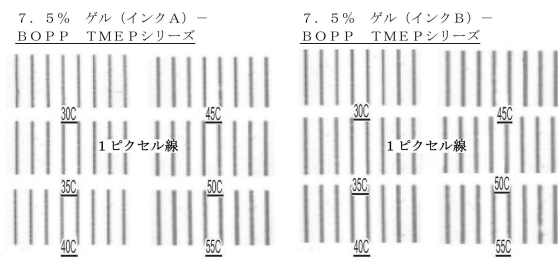


図 7

【図 8】

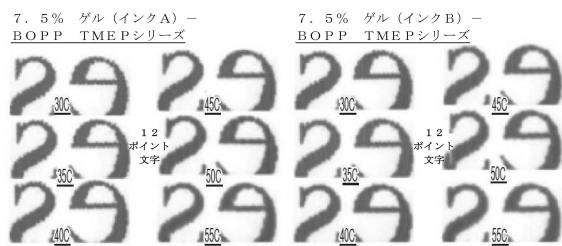


図 8

フロントページの続き

- (72)発明者 バルケフ・コーシュケリアン
カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセント 40
- (72)発明者 ダリル・ヴァンベシエン
カナダ国 オンタリオ州 エル7エル 6エル6 バーリントン パスフィンダー・ドライブ 2249
- (72)発明者 ジェニー・エリヤフ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイ 4エヌ3 メープル リンドベスト・クレスト 22
- (72)発明者 スティーブン・ドラッペル
カナダ国 オンタリオ州 エム5アール 2ジー3 トロント アベニュー・ロード 55エイ アpartment 308
- (72)発明者 ジェフリー・バニング
アメリカ合衆国 オレゴン州 97124 ヒルズボロ ノースイースト 16番 アベニュー 484
- (72)発明者 ジェームズ・エム・チャペル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター シュレーゲル・ロード 1324
- (72)発明者 フーシェン・スー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター フォールン・リーフ・テラス 1540
- (72)発明者 ポール・ジェイ・マコンヴィル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター ホルト・ロード 640

審査官 菅野 芳男

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0262643 (US, A1)
米国特許出願公開第2009/0223409 (US, A1)
米国特許出願公開第2004/0065227 (US, A1)
特開2012-149256 (JP, A)
米国特許出願公開第2012/0190765 (US, A1)
特開2011-225876 (JP, A)
特開2009-215290 (JP, A)
特許第3620878 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/34
B41J 2/01
B41M 5/00