(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年5 月11 日 (11.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049012 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/JP2005/019196

(22) 国際出願日: 2005 年10 月19 日 (19.10.2005)

(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2004-318873 2004 年11 月2 日 (02.11.2004) 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２６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): 真角 智 **(MASUMI, Satoshi)** [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町２９７０番地コニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP). 石橋 大輔 **(ISHIBASHI, Daisuke)** [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町１番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 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, 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。

WO 2006/049012 A1

(54) **Title:** ACTIVE RAY-CURABLE INKJET INK, IMAGE-FORMING METHOD USING SAME, AND INKJET RECORDER

(54) 発明の名称: 活性光線硬化型インクジェットインク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

(57) **Abstract:** Disclosed is an active ray-curable inkjet ink having excellent storage stability and curability. Also disclosed are an image-forming method using such an inkjet ink and an inkjet recorder. The active ray-curable inkjet ink is characterized by containing at least silica, and further containing a surface-treated titanium oxide, a dispersing agent, an oxethane compound as a cationically polymerizable monomer, and a photoacid generator.

(57) 要約: 本発明は、保存安定性、硬化性に優れた活性光線硬化型インクジェットインクと、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。この活性光線硬化型インクジェットインクは、少なくともシリカを含み、かつ表面処理されている酸化チタンと、分散剤と、カチオン重合性モノマーとしてオキセタン化合物と、光酸発生剤とを含有することを特徴とする。

明 細 書

活性光線硬化型インクジェットインク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

技術分野

[0001] 本発明は、高精細な画像を安定に再現できる活性光線硬化型インクジェットインク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関する。

背景技術

[0002] 近年、インクジェット記録方法は簡便・安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルター等の特殊印刷等、様々な印刷分野に応用されてきている。特に、微細なインク液滴を出射、制御するインクジェット記録装置と、色再現域、耐久性、出射適性を改良したインクジェットインクとインクジェットインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢等を飛躍的に向上させた専用紙とを用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式における画質向上は、主に、インクジェット記録装置、インクジェットインク及び専用紙の全てが揃ってはじめて達成されている。

[0003] しかしながら、専用紙を必要とするインクジェットシステムは、記録媒体が制限されること、記録媒体のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる被転写媒体へインクジェット方式により記録する試みが多数なされている。具体的には、室温で固体のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いるソルベント系インクジェット方式や、記録後に活性光線、例えば、紫外線(UV光)を照射して架橋させる紫外線硬化型インクジェット方式等である。

[0004] 中でも、活性光線硬化型インクジェット方式は、ソルベント系インクジェット方式に比べ比較的低臭気であり、上記紫外線硬化型インクジェットインクを用いた方法が開示されている(例えば、特許文献1、2参照。)。

[0005] しかしながら、これらの活性光線硬化型インクジェットインクを用いたとしても、記録材料の種類や作業環境によって、着弾後のドット径が大きく変化してしまい、様々な記録材料に対して、高精細な画像を安定して形成することは困難である。

[0006] 近年、カチオン重合性化合物を用いた紫外線硬化型インクジェットインクが数多く提案されている。これらの紫外線硬化型インクジェットインクは、酸素阻害作用を受けることはないが、分子レベルの水分(湿度)の影響を受けやすいといった問題を抱えている。また、硬化環境によっては硬化収縮による皺の発生が問題となる。

[0007] 紫外線硬化型インクジェット方式による画像形成では、安価に高品質の画像が得られること、インクを吸収しない記録材料へも画像形成が可能であることが特徴である。しかしながら、この紫外線硬化型インクジェット方式特有の問題も存在する。例えば、インクを吸収しない記録材料へ画像形成を行った場合、着弾したドットが隣接するドットと混ざり合うことによる画質劣化が顕著である。特に、高精細な画像形成を必要とされる場合、着弾した色間でのドット混ざりは大きな問題となる。

上記課題に対し、光重合性化合物として、オキシラン化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物を用いた活性光線硬化型インクジェットインクが開示されている(例えば、特許文献3、4参照。)。また、光重合性化合物として、脂環式エポキシ化合物及びオキセタン化合物を用いた活性光線硬化型インクジェットインクが開示されている(例えば、特許文献5、6参照。)。しかしながら、上記提案されている各方法では、ドット滲みを十分に解消するまでは至っていないのが現状である。

[0008] 一般的な水系インクジェット方式の場合は、専用紙やインク中へ各機能を有する添加剤を用いて、記録材料へのインク浸透性を向上して上記問題を解決してきたが、紫外線硬化型インクジェット方式において、インク吸収性を持たない記録材料への画像形成では、いまだ解決方法が見出されていないのが現状である。また、高速印刷の場合、形成された画像を巻きとることが多く、特に、形成画像の迅速な硬化特性を有する活性光線硬化型インクジェットインク組成物の開発が望まれる。

[0009] 近年、白インクの需要も高まりつつある。水系インク等でその提案がなされている(例えば、特許文献7～11参照。)が、安全性の高いカチオン重合性インクジェットインクにおいては、出射性、分散安定性、硬化性といった種々の要求を満たすものはいまだないのが現状である。

特許文献1:特開平6－200204号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献2:特表2000－504778号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献3:特開2001－220526号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献4:特開2002－188025号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献5:特開2002－317139号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献6:特開2003－55449号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献7:特開2003－176430号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献8:特開2004－124077号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献9:特開2004－59857号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献10:特開2002－348513号公報 (特許請求の範囲、実施例)

特許文献11:特開2002－336295号公報 (特許請求の範囲、実施例)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、保存安定性、硬化性に優れた活性光線硬化型インクジェットインクと、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

[0011] 本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

[0012] 1. 少なくともシリカを含み、かつ表面処理されている酸化チタンと、分散剤と、カチオン重合性モノマーとしてオキセタン化合物と、光酸発生剤とを含有することを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインク。

[0013] 2. 前記分散剤が、アミン価を有する高分子分散剤であることを特徴とする前記1に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0014] 3. 前記分散剤が、前記酸化チタンに対して35質量%以上、60質量%以下の含有量であることを特徴とする前記1または2に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

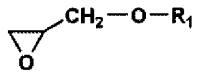
[0015] 4. 前記カチオン重合性モノマーとして、更にオキシラン環を有する化合物を含有することを特徴とする前記1乃至3のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0016] 5. 前記オキシラン環を有する化合物が、下記一般式(1)で表される化合物である

ことを特徴とする前記4に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0017] [化1]

一般式(1)

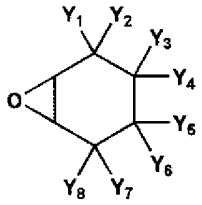


[0018] 〔式中、R_1は炭素数1～10の無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有する芳香族基、またはアシル基を表す。〕

6. 前記オキシラン環を有する化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする前記4に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0019] [化2]

一般式(2)



[0020] 〔式中、Y_1～Y_8はそれぞれ異なっていても良い水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、カルボニル基、またはエーテル基を表す。〕

7. 前記オキシラン環を有する化合物が、α－ピネンオキサイドであることを特徴とする前記4に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

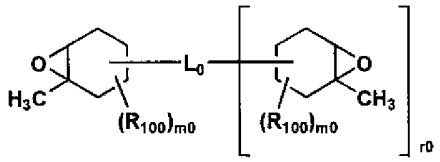
[0021] 8. 前記オキシラン環を有する化合物が、1，2:8，9－ジエポキシリモネンであることを特徴とする前記4に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0022] 9. 前記オキシラン環を有する化合物が、エポキシ化された不飽和結合を有する植物油であることを特徴とする前記4に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0023] 10. 前記オキシラン環を有する化合物が、下記一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする前記4に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[0024] [化3]

一般式(A)



[0025] 〔式中、R_{100}は置換基を表し、m0は0～2を表す。r0は1～3を表す。L_0は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr0＋1価の連結基または単結合を表す。〕

11. インクジェット記録ヘッドより前記1乃至10のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクが該記録媒体上に着弾した後、0. 001～1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。

[0026] 12. インクジェット記録ヘッドより請求項1乃至10のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクが該記録媒体上に着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総膜厚が、2～25μmであることを特徴とする画像形成方法。

[0027] 13. インクジェット記録ヘッドより前記1乃至10のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料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の各ノズルより吐出する該活性光線硬化型インクジェットインクの液滴量が、2～20plであることを特徴とする画像形成方法。

[0028] 14. 前記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前記11乃至13のいずれか1項に記載の画像形成方法。

[0029] 15. 前記11乃至14のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いるインクジェット記録装置であって、活性光線硬化型インクジェットインク及びインクジェット記録ヘッドを35℃～100℃に加熱した後、該活性光線硬化型インクジェットインクを吐出する機構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

[0030] 本発明により、保存安定性、硬化性に優れた活性光線硬化型インクジェットインクと、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

[0031] [図1]本発明のインクジェット記録装置における要部の構成の一例を示す正面図である。

[図2]本発明のインクジェット記録装置における要部の構成の他の一例を示す上面図である。

符号の説明

[0032] 1 インクジェット記録装置

2 ヘッドキャリッジ

3 インクジェット記録ヘッド

31 インク吐出口

4 照射手段

5 プラテン部

6 ガイド部材

7 蛇腹構造

P 記録材料

発明を実施するための最良の形態

[0033] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくともシリカを含み、かつ表面処理されている酸化チタンと、分散剤と、カチオン重合性モノマーとしてオキセタン化合物と、光酸発生剤とを含有することを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインクにより、硬化性に優れ、色混じりの発生がなく、高精細な画像を安定して記録することができる活性光線硬化型インクジェットインク(以下、単にインクともいう)を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

[0034] 以下、本発明の詳細について説明する。

はじめに、顔料である酸化チタンについて説明する。

[0035] 本発明に用いることができる酸化チタンは公知のものが使用でき、例えば、チタン工業社製KA－80、KA－90、KR－380、KR－480、石原産業社製R－550、R－780、R－850、R－855、CR－80、CR－90、CR－93、CR－85、テイカ株式会社製JR－403、JR－805、JR－806、JR－701、JR－800等が挙げられる。

[0036] 酸化チタンの表面処理方法としては公知の方法があるが、本発明においては少なくともシリカを含んだ表面処理がなされていることを特徴の一つとする。

[0037] 本発明でいう少なくともシリカを含み、かつ表面処理されている酸化チタンとは、酸化チタン粒子表面に少なくともシリカを析出させる処理をいい、シリカの他にアルミナ等を用いることができる。また、シリカあるいはアルミナには、それらの水和物も含まれる。

[0038] この様に、酸化チタン粒子にシリカを含んだ表面処理を行うことにより、酸化チタン粒子表面が均一に表面被覆（処理）され、少なくともシリカにより表面処理された酸化チタン粒子を用いると、酸化チタン粒子の分散性が良好となる。

[0039] また、シリカによる処理とアルミナによる処理を酸化チタン粒子に施す場合には、アルミナ及びシリカ処理は同時に行っても良いが、特にアルミナ処理を最初に行い、次いでシリカ処理を行うこともできる。また、アルミナとシリカの処理をそれぞれ行う場合のアルミナ及びシリカの処理量は、アルミナよりもシリカの多いものが好ましい。

[0040] 前記酸化チタンのアルミナ、シリカ等の金属酸化物による表面処理は湿式法で行うことができる。例えば、シリカ、又はアルミナの表面処理を行った酸化チタン粒子は以下の様に作製することができる。

[0041] 酸化チタン粒子（数平均一次粒子径：50nm）を50～350g／Lの濃度で水中に分散させて水性スラリーとし、これに水溶性のケイ酸塩又は水溶性のアルミニウム化合物を添加する。その後、アルカリ又は酸を添加して中和し、酸化チタン粒子の表面にシリカ、又はアルミナを析出させる。続いて濾過、洗浄、乾燥を行い目的の表面処理酸化チタンを得る。前記水溶性のケイ酸塩としてケイ酸ナトリウムを使用した場合には、硫酸、硝酸、塩酸等の酸で中和することができる。一方、水溶性のアルミニウム化合物として硫酸アルミニウムを用いたときは水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリで中和することができる。

[0042] 酸化チタンの分散には、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、ヘンシェルミキサー、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。

[0043] 酸化チタンの分散は、酸化チタン粒子の平均粒径を0．05～0．5μmとすることが好ましく、最大粒径は0．5～10μm、好ましくは0．3～3μmとなるよう、酸化チタン、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、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。酸化チタン濃度としては、インク全体の1質量%から35質量%であることが好ましい。

[0044] 本発明において、分散剤としては高分子分散剤を用いることが好ましく、アミン価を持った高分子分散剤を用いることがより好ましい。例えば、楠本化成製DA－325、DA－234、DA－703－50、DA－725、DA－705、A－7300、味の素ファインテクノ社製PB822、PB821、PB711、エフカアディティブズ社製EFKA－4046、EFKA－4330、EFKA－4300、EFKA－7411、EFKA－7462、EFKA－7476、EFKA－7496、EFKA－5244、EFKA－6220、EFKA－6225、EFKA－7544、ビックケミー社製Disperbyk－162, Disperbyk－163、Disperbyk－164、Disperbyk－166、Disperbyk－171、Disperbyk－180、Disperbyk－109、Disperbyk－116、Disperbyk－2000、Disperbyk－2001、Disperbyk－2050、Disperbyk－2150、川研ファインケミカル社製ヒノアクトT－6000、ヒノアクトT－8000、アビシア株式会社製ソルスパーズ24000GR、ソルスパーズ32000、ソルスパーズ26000、ソルスパーズ13240、ソルスパーズ13940、ソルスパーズ33500、ソルスパーズ38500等が挙げられる。

[0045] 本発明でいう高分子分散剤のアミン価とは、電位差滴定により求めることができる。例えば、色材協会誌61、[12]692－698(1988)に記載の方法が挙げられる。分散剤の使用量としては、顔料である酸化チタンに対して5～80質量%であることが好ましく、35～60質量%であることがより好ましい。

[0046] 一般に、カチオン重合性モノマーは非極性溶媒でありながら、活性光線による重合に関与する基を有するため、非極性な相互作用と極性な相互作用のいずれも働くた

め、分散安定性を維持することが難しい。分散剤の量を増やすことが考えられるが、酸化チタンと分散剤は酸－塩基等の極性相互作用で吸着しており、分散剤の増量はこのような分散剤に起因する極性基を硬化反応系中に増やすことになり、光発生した酸をトラップし、硬化性を劣化させると考えられる。

[0047] このような系にアミン価を持つ高分子分散剤とシリカを含有した表面処理酸化チタンを用いることにより、高分子分散剤のアミン価のもととなる塩基性基と表面処理に用いたシリカの酸性基とが効率よく吸着させる作用を発揮し、その結果、硬化性を損なうことなく、良好な分散安定性を実現できたものと推測している。

[0048] 本発明の活性光線硬化型インクジェットインクにおいては、カチオン重合性モノマーとしてオキセタン化合物を含有することを特徴の一つとする。

[0049] 本発明に係るオキセタン環を有する化合物としては、例えば、特開2001－220526号公報、同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。また、オキセタン環を1個含有する単官能オキセタン化合物とオキセタン環を2個以上含有する多官能オキセタン化合物とを併用することが、硬化後の膜強度と記録材料への密着性を向上させる上で好ましい。ただし、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、取り扱いが困難になったり、また硬化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ってしまう。

[0050] 本発明に係るオキセタン環を有する化合物としては、オキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。

[0051] 本発明のインクにおいては、さらにカチオン重合性モノマーとしてオキシラン環を有する化合物を含有することが好ましい。

[0052] オキシラン環を有する化合物としては、前記一般式(1)で表される化合物、前記一般式(2)で表される化合物、α－ピネンオキサイド、1，2:8，9ジエポキシリモネン、エポキシ化された不飽和結合を有する植物油、前記一般式(A)で表される化合物が好ましい。

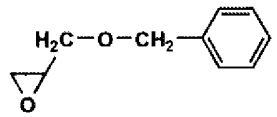
[0053] 前記一般式(1)において、R_1は炭素数1～10の無置換もしくは置換基を有するアルキル基(例えば、置換されていてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基

、イソプロピル基、t－ブチル基、ヘキシル基、2－エチルヘキシル基、ベンジル基等)、無置換もしくは置換基を有する芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、無置換もしくは置換基を有するアシル基(例えば、ベンゾイル基、メタクリル基、ステアリル基等)を表し、その中でもアルキル基が好ましい。

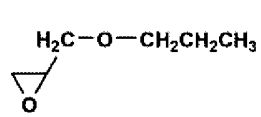
[0054] 以下に、前記一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] [化4]

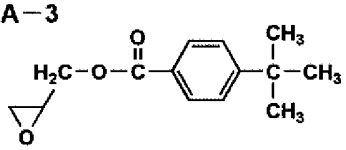
EPA－1



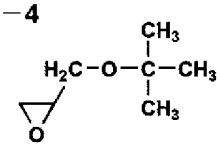
EPA－2



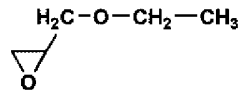
EPA－3



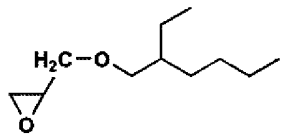
EPA－4



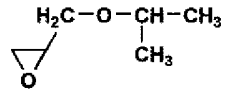
EPA－5



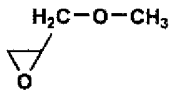
EPA－6



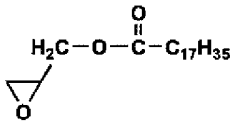
EPA－7



EPA－8



EPA－9



[0056] 次いで、前記一般式(2)で表されるオキシラン環を有する化合物について説明する。

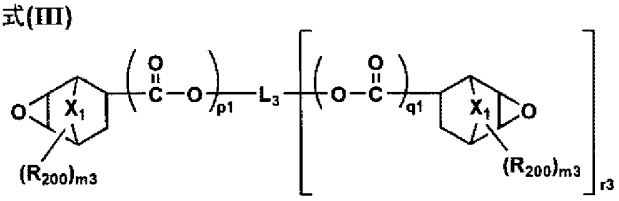
[0057] 前記一般式(2)において、Y_1～Y_8はそれぞれ異なっていてもよい水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t－ブチル基、ヘキシル基、2－エチルヘキシル基、ベンジル基等)、無置換もしくは置換基を有するカルボニル基(例えば、アセチル基、ベンゾ

イル基等)、またはエーテル基(例えば、アルキルエーテル基、アリールエーテル基等)を表す。

[0058] 前記一般式(2)で表されるオキシラン環を有する化合物の好ましい例としては、下記一般式(III)、(IV)で表される化合物を挙げることができる。

[0059] [化5]

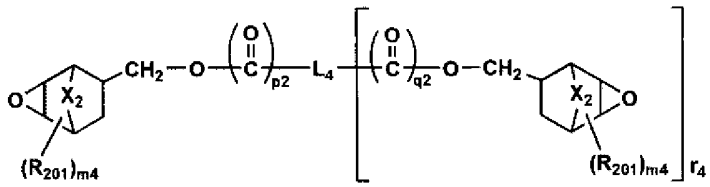
一般式(III)



[0060] 上記一般式(III)において、R_{200}はオキシラン環のα、β位以外の脂肪族基を表し、m3は0～2を表す。X_1は－$(CH_2)_{n0}$－、または－$(O)_{n0}$－を表し、n0は0または1を表す。p1、q1はそれぞれ0または1を表し、同時に0となることはない。r3は1～3を表す。L_3は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでいても良い炭素数1～15のr3＋1価の分岐構造を有する連結基または単結合を表す。

[0061] [化6]

一般式(IV)



[0062] 上記一般式(IV)において、R_{201}はオキシラン環のα、β位以外の脂肪族基を表し、m4は0～2を表す。X_2は－$(CH_2)_{n1}$－、または－$(O)_{n1}$－を表し、n1は0または1を表す。p2、q2はそれぞれ0または1を表し、同時に0となることはない。r4は1～3を表す。L_4は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでいても良い炭素数1～15のr4＋1価の分岐構造を有する連結基または単結合を表す。

[0063] 以下、上記一般式(III)、(IV)で表されるオキシラン環を有する化合物の詳細について説明する。

[0064] 上記一般式(III)において、R_{200}はオキシラン環のα、β位以外の脂肪族基を表し、脂肪族基としては炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数3～6個のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6個のアルケニル基(例えば、ビニル基、1－プロペニル基、2－プロペニル基、2－ブテニル基等)、炭素数1～6個のアルキニル基(例えば、アセチレニル基、1－プロピニル基、2－プロピニル基、2－ブチニル基等)が挙げられる。好ましくは、炭素数1～3個のアルキル基であり、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0065] m3は0～2を表し、1または2が好ましい。X_1は－$(CH_2)_{n0}$－、または－$(O)_{n0}$－を表す。n0は0または1を表し、n0が0の場合はX_1が存在しないことを表し、m3＋n0としては1以上であることが好ましい。L_3は、主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr3＋1価の分岐構造を有する連結基あるいは単結合を表す。p1、q1はそれぞれ0または1を表し同時に0となることはない。r3は1～3を表す。

[0066] 次いで、前記一般式(IV)で表されるオキシラン環を有する化合物について説明する。

[0067] 前記一般式(IV)において、R_{201}はオキシラン環のα、β位以外の脂肪族基を表し、脂肪族基としては、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数3～6個のシクロアルキル基(例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6個のアルケニル基(例えば、ビニル基、1－プロペニル基、2－プロペニル基、2－ブテニル基等)、炭素数1～6個のアルキニル基(例えば、アセチレニル基、1－プロピニル基、2－プロピニル基、2－ブチニル基等)が挙げられる。好ましくは、炭素数1～3個のアルキル基であり、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0068] m4は0～2を表し、1または2が好ましい。X_2は－$(CH_2)_{n1}$－、または－$(O)_{n1}$－を表す。n1は0または1を表し、n1が0の場合はX_2が存在しないことを表す。m4＋n1としてはは1以上が好ましい。p2、q2はそれぞれ0または1を表し、同時に0となることはない。r4は1～3を表す。

[0069] L_4は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr4＋1価の

分岐構造を有する連結基あるいは単結合を表す。

[0070] 前記一般式(III)または(IV)における主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15の2価の連結基の例としては、以下の基及びこれらの基と－O－基、－S－基、－CO－基、－CS－基を複数組み合わせてできる基を挙げることができる。

[0071] エチリデン基:＞$CHCH_3$、

イソプロピリデン基:＞$C(CH_3)_2$、

2, 2－ジメチル－1, 3－プロパンジイル基:－$CH_2C(CH_3)_2CH_2$－、

2, 2－ジメトキシ－1, 3－プロパンジイル基:－$CH_2C(OCH_3)_2CH_2$－、

2, 2－ジメトキシメチル－1, 3－プロパンジイル基:－$CH_2C(CH_2OCH_3)_2CH_2$－、

1－メチル－1, 3－プロパンジイル基:－$CH(CH_3)CH_2CH_2$－、

1, 4－ジメチル－3－オキサ－1, 5－ペンタンジイル基:－$CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2$－、

1, 4, 7－トリメチル－3, 6－ジオキサ－1, 8－オクタンジイル基:－$CH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2OCH(CH_3)CH_2$－、

5, 5－ジメチル－3, 7－ジオキサ－1, 9－ノナンジイル基:－$CH_2CH_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2OCH_2CH_2$－、

5, 5－ジメトキシ－3, 7－ジオキサ－1, 9－ノナンジイル基:－$CH_2CH_2OCH_2C(OCH_3)$－、

5, 5－ジメトキシメチル－3, 7－ジオキサ－1, 9－ノナンジイル基:－$CH_2CH_2OCH_2C(CH_2OCH_3)_2CH_2OCH_2CH_2$－、

イソプロピリデンビス－p－フェニレン基:－p－C_6H_4－$C(CH_3)_2$－p－C_6H_4－。

[0072] 3価以上の連結基としては、上記に挙げた2価の連結基から任意の部位の水素原子を必要なだけ除いてできる基およびそれらと－O－基、－S－基、－CO－基、－CS－基を複数組み合わせてできる基を挙げることができる。

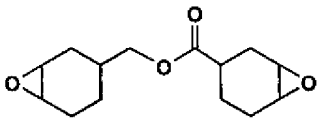
[0073] L_3、L_4は各々置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メ

チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数1～6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、iso－プロポキシ基、n－ブトキシ基、tert－ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert－ブトキシカルボニル基等)等が挙げられる。置換基として好ましいのは、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基である。

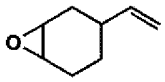
[0074] 以下に、前記一般式(2)で表されるエポキシ基を有する化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0075] [化7]

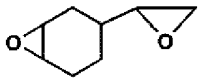
EPB－1



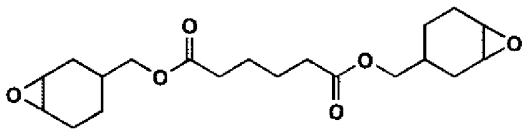
EPB－2



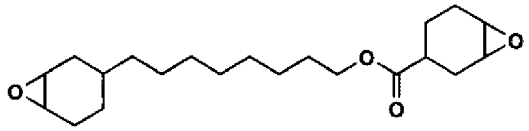
EPB－3



EPB－4

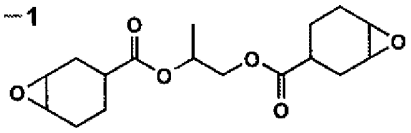


EPB－5

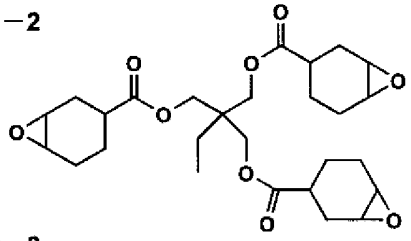


[0076] [化8]

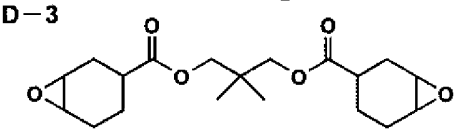
EPD－1



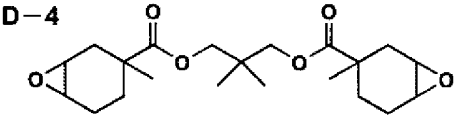
EPD－2



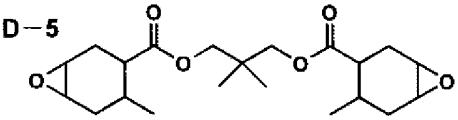
EPD－3



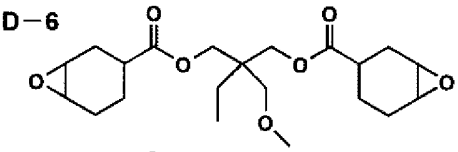
EPD－4



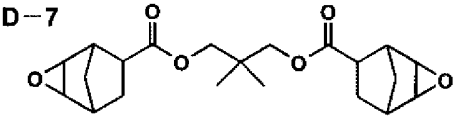
EPD－5



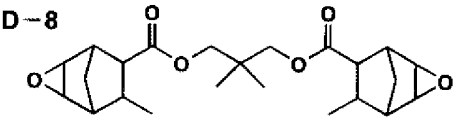
EPD－6



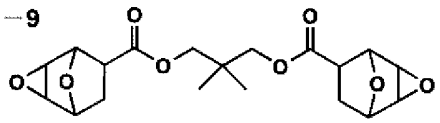
EPD－7



EPD－8



EPD－9



[0077] また、本発明で用いることのできるエポキシ化された不飽和結合を有する植物油としては、例えば、オリーブ油、紅花油、ひまわり油、大豆油、亜麻仁油等の不飽和結合を有する植物油をエポキシ化したものを使用することができる。また、市販されているエポキシ化された植物油を使用することもでき、例えば、新日本理化株式会社製サンソサイザーE－4030、ATOFINA Chemical社製Vf7010、Vf9010、Vf9040

等が挙げられる。

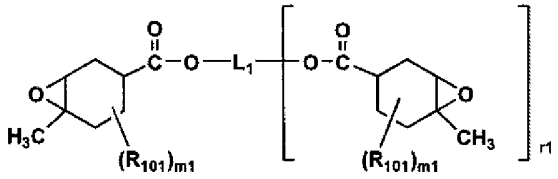
[0078] 次いで、前記一般式(A)で表されるオキシラン環を有する化合物について説明する。

[0079] 前記一般式(A)において、R_{100}は置換基を表し、置換基の例としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数1～6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、iso－プロポキシ基、n－ブトキシ基、tert－ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert－ブトキシカルボニル基等)等が挙げられる。置換基として好ましいのは、アルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基である。m0は0～2を表し、0または1が好ましい。r0は1～3を表す。L_0は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr0＋1価の連結基または単結合を表す。

[0080] 更に、前記一般式(A)で表されるオキシラン環を有する化合物が、下記一般式(I)または(II)で表される脂環式エポキシド化合物であることが好ましい。

[0081] [化9]

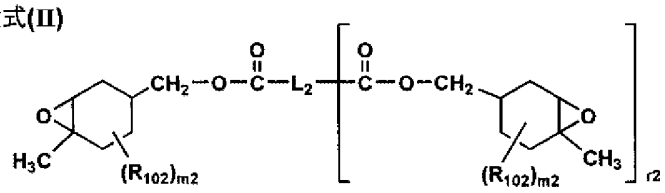
一般式(I)



[0082] 上記一般式(I)において、R_{101}は置換基を表し、m1は0～2を表す。r1は1～3を表す。L_1は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr1＋1価の連結基または単結合を表す。

[0083] [化10]

一般式(II)



[0084] 上記一般式(II)において、R_{102}は置換基を表し、m2は0～2を表す。r2は1～3を表す。L_2は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr2＋1価の連結基または単結合を表す。

[0085] 上記一般式(I)または(II)で表される化合物ににおいて、R_{101}、R_{102}、はそれぞれ置換基を表し、置換基の例としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等)、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等)、炭素数1～6個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、iso－プロポキシ基、n－ブトキシ基、tert－ブトキシ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert－ブトキシカルボニル基等)等が挙げられる。置換基として好ましいのは、アルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基である。

[0086] m1、m2はそれぞれ0～2を表し、0または1が好ましい。

[0087] L_1は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr1＋1価の連結基あるいは単結合を、L_2は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr2＋1価の連結基あるいは単結合を表す。

[0088] 前記一般式(A)、一般式(I)、一般式(II)におけるL_1、L_2、L_3で表される主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15の2価の連結基の例としては、以下の基およびこれらの基と－O－基、－S－基、－CO－基、－CS－基を複数組み合わせてできる基を挙げることができる。

[0089] メチレン基:－CH_2－、

エチリデン基:＞$CHCH_3$、

イソプロピリデン基:＞C(CH$_3$)$_2$、

1, 2－エチレン基:－CH$_2$CH$_2$－、

1, 2－プロピレン基:－CH(CH$_3$)CH$_2$－、

1, 3－プロパンジイル基:－CH$_2$CH$_2$CH$_2$－、

2, 2－ジメチル－1, 3－プロパンジイル基:－CH$_2$C(CH$_3$)$_2$CH$_2$－、

2, 2－ジメトキシ－1, 3－プロパンジイル基:－CH$_2$C(OCH$_3$)$_2$CH$_2$－、

2, 2－ジメトキシメチル－1, 3－プロパンジイル基:－CH$_2$C(CH$_2$OCH$_3$)$_2$CH$_2$－

、

1－メチル－1, 3－プロパンジイル基:－CH(CH$_3$)CH$_2$CH$_2$－、

1, 4－ブタンジイル基:－CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$－、

1, 5－ペンタンジイル基:－CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$－、

オキシジエチレン基:－CH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$－、

チオジエチレン基:－CH$_2$CH$_2$SCH$_2$CH$_2$－、

3－オキソチオジエチレン基:－CH$_2$CH$_2$SOCH$_2$CH$_2$－、

3, 3－ジオキソチオジエチレン基:－CH$_2$CH$_2$SO$_2$CH$_2$CH$_2$－、

1, 4－ジメチル－3－オキサ－1, 5－ペンタンジイル基:－CH(CH$_3$)CH$_2$O－C

H(CH$_3$)CH$_2$－、

3－オキソペンタンジイル基:－CH$_2$CH$_2$COCH$_2$CH$_2$－、

1, 5－ジオキソ－3－オキサペンタンジイル基:－COCH$_2$OCH$_2$CO－、

4－オキサ－1, 7－ヘプタンジイル基:－CH$_2$CH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$CH$_2$－、

3, 6－ジオキサ－1, 8－オクタンジイル基:－CH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$－、

1, 4, 7－トリメチル－3, 6－ジオキサ－1, 8－オクタンジイル基

:－CH(CH$_3$)CH$_2$O－CH(CH$_3$)CH$_2$OCH(CH$_3$)CH$_2$－、

5, 5－ジメチル－3, 7－ジオキサ－1, 9－ノナンジイル基:－CH$_2$CH$_2$OCH$_2$C(C

H$_3$)$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$－、

5, 5－ジメトキシ－3, 7－ジオキサ－1, 9－ノナンジイル基:－CH$_2$CH$_2$OCH$_2$C(

OCH$_3$)$_2$CH$_2$OCH$_2$CH$_2$－、

5, 5－ジメトキシメチル－3, 7－ジオキサ－1, 9－ノナンジイル基

：－$CH_2CH_2OCH_2C(CH_2OCH_3)_2CH_2OCH_2CH_2$－、

4，7－ジオキソ－3，8－ジオキサ－1，10－デカンジイル基：－CH_2CH_2O－COCH_2CH_2CO－OCH_2CH_2－、

3，8－ジオキソ－4，7－ジオキサ－1，10－デカンジイル基：－CH_2CH_2CO－OCH_2CH_2O－COCH_2CH_2－、

1，3－シクロペンタンジイル基：－1，3－C_5H_8－、

1，2－シクロヘキサンジイル基：－1，2－C_6H_{10}－、

1，3－シクロヘキサンジイル基：－1，3－C_6H_{10}－、

1，4－シクロヘキサンジイル基：－1，4－C_6H_{10}－、

2，5－テトラヒドロフランジイル基：2，5－C_4H_6O－、

p－フェニレン基：－p－C_6H_4－、

m－フェニレン基：－m－C_6H_4－、

α，α′－o－キシリレン基：－o－CH_2－C_6H_4－CH_2－、

α，α′－m－キシリレン基：－m－CH_2－C_6H_4－CH_2－、

α，α′－p－キシリレン基：－p－CH_2－C_6H_4－CH_2－、

フラン－2，5－ジイル－ビスメチレン基：2，5－CH_2－C_4H_2O－CH_2－、

チオフェン－2，5－ジイル－ビスメチレン基：2，5－CH_2－C_4H_2S－CH_2－、

イソプロピリデンビス－p－フェニレン基：－p－C_6H_4－$C(CH_3)_2$－p－C_6H_4－。

[0090] 3価以上の連結基としては、上記に挙げた2価の連結基から任意の部位の水素原子を必要なだけ除いてできる基およびそれらと－O－基、－S－基、－CO－基、－CS－基を複数組み合わせてできる基を挙げることができる。

[0091] L_0、L_1、L_2は各々置換基を有していても良い。置換基の例としては、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、炭素数1～6個のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等）、炭素数1～6個のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、iso－プロポキシ基、n－ブトキシ基、tert－ブトキシ基等）、アシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシ

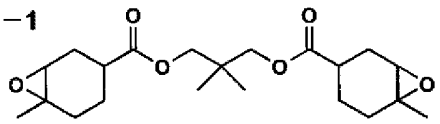
カルボニル基、エトキシカルボニル基、tert－ブトキシカルボニル基等)、等が挙げられる。置換基として好ましいのは、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基である。

[0092] L_0、L_1、L_2としては主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～8の2価の連結基が好ましく、主鎖が炭素のみからなる炭素数1～5の2価の連結基がより好ましい。

[0093] 以下に、好ましい一般式(A)で表される脂環式エポキシド化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

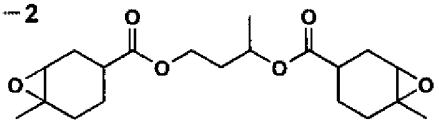
[0094] [化11]

EPC－1



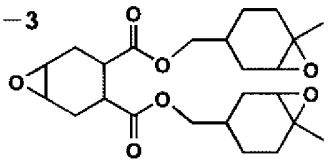
分子量:380.48

EPC－2



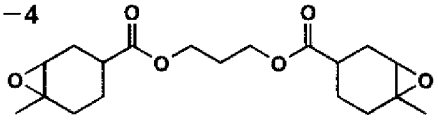
分子量:366.45

EPC－3



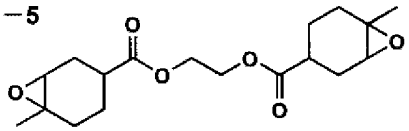
分子量:434.52

EPC－4



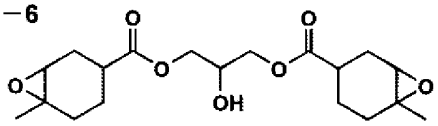
分子量:352.42

EPC－5



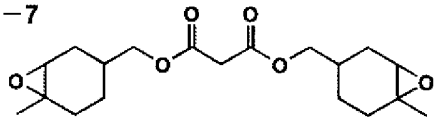
分子量:338.40

EPC－6



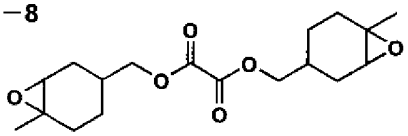
分子量:380.48

EPC－7



分子量:352.42

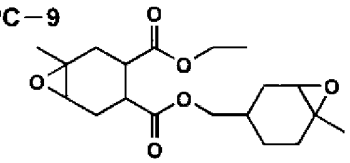
EPC－8



分子量:338.40

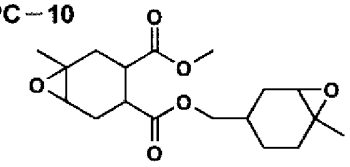
[0095] [化12]

EPC－9



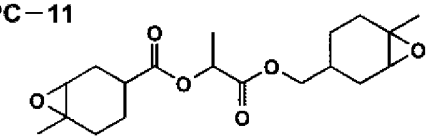
分子量:352.42

EPC－10



分子量:338.4

EPC－11



分子量:352.42

[0096] オキシラン環を有する化合物の添加量としては、10～80質量%含有することが好ましい。10質量%未満であると、硬化環境(温度、湿度)により硬化性が著しく変わってしまい使えない。80質量%を超えると、硬化後の膜物性が弱く使えない。本発明では、オキシラン環を有する化合物の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て使用してもよい。

[0097] また、これらのオキシラン環を有する化合物はその製法は問わないが、例えば、丸善KK出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213～、平成4年、Ed. by Alfred Hasfner, The chemistry of heterocyclic compounds－Small Ring Heterocycles part3 Oxiranes, John & Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平11－100378号、特許2906245号、特許2926262号の各公報等の文献を参考にして合成できる。

[0098] 本発明の活性光線硬化型インクジェットインクでは、光酸発生剤を含有することが特徴の1つであるが、公知のあらゆる光酸発生剤を用いることができる。

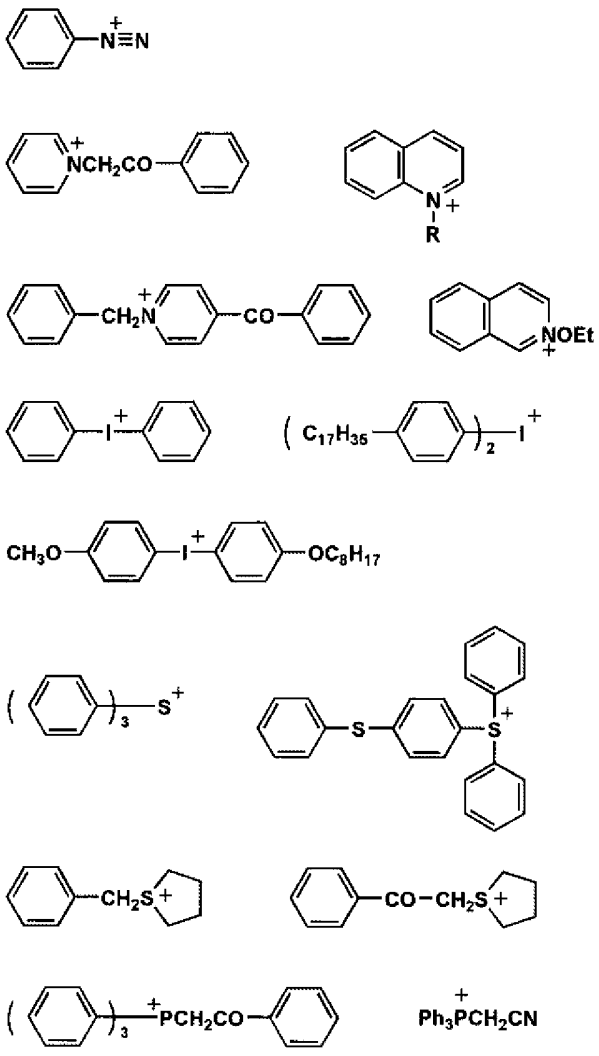
[0099] 光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる(有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187～192ページ参照)。本発明に好適な化合

物の例を以下に挙げる。

[0100] 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。

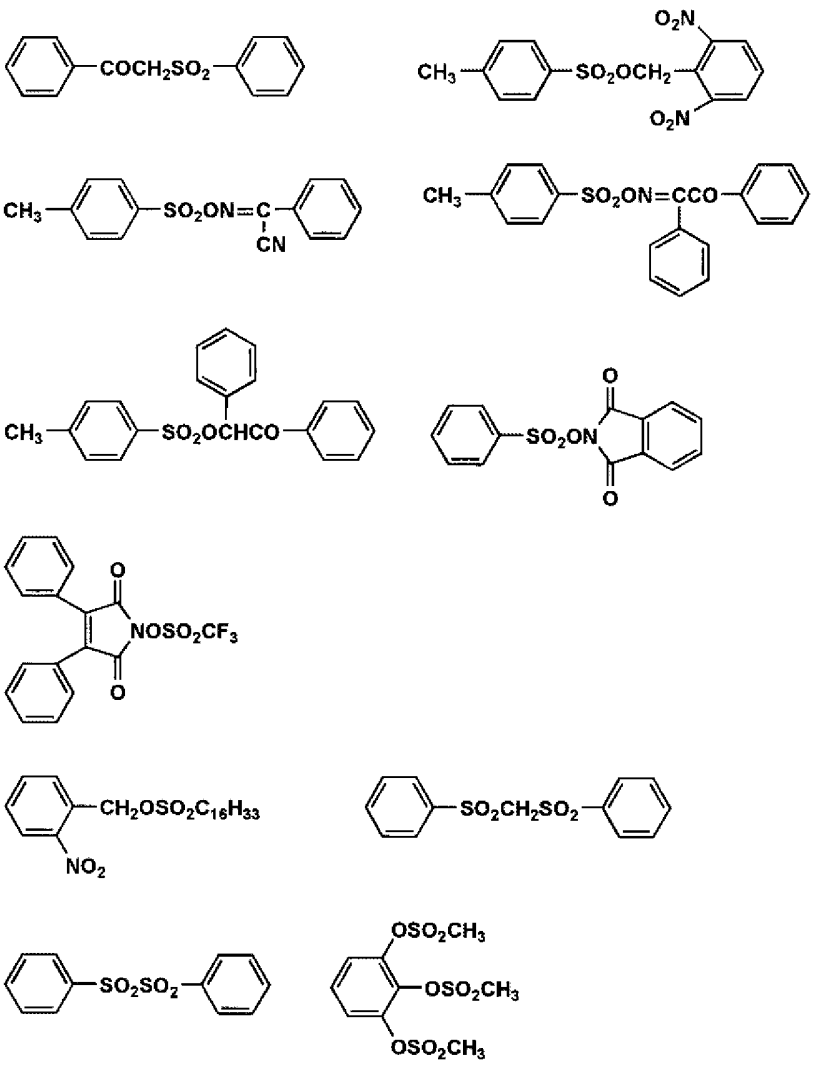
[0101] 本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

[0102] [化13]



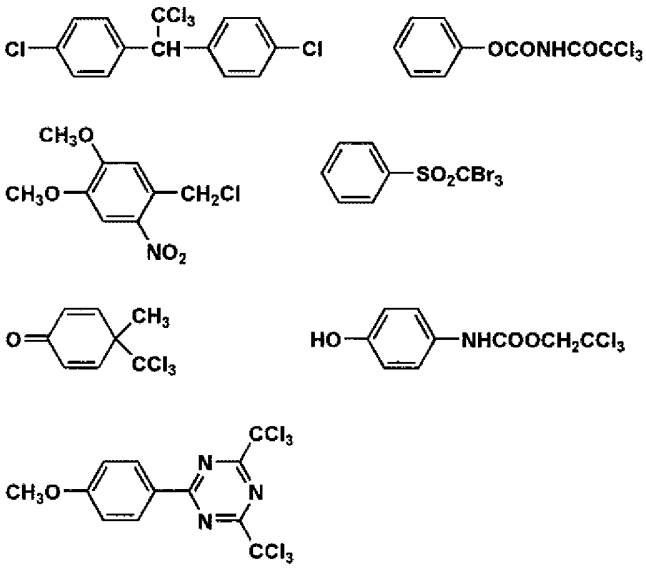
[0103] 第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を、以下に例示する。

[0104] [化14]



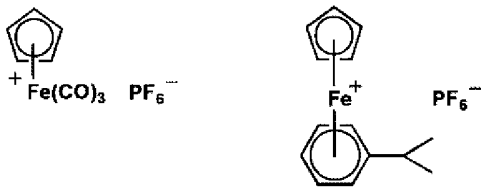
[0105] 第3に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

[0106] [化15]



[0107] 第4に、鉄アレン錯体を挙げることができる。

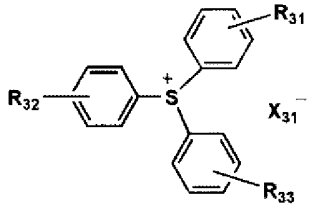
[0108] [化16]



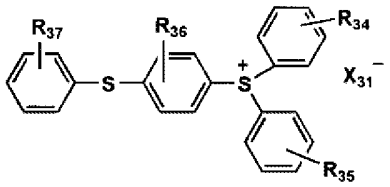
[0109] 更に、本発明の活性光線硬化型インクジェットインクにおいては、活性光線照射によりベンゼンを発生しない下記一般式〔1〕～〔4〕で表されるスルホニウム塩化合物が好ましく、S^+と結合するベンゼン環に置換基をもつものであれば、上記条件を満たす。

[0110] [化17]

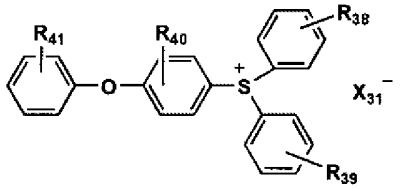
一般式〔1〕



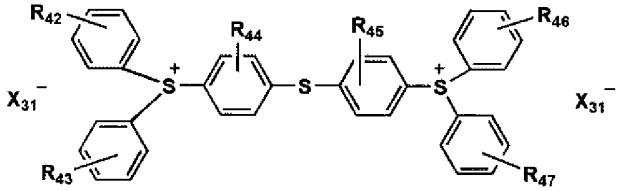
一般式〔2〕



一般式〔3〕



一般式〔4〕



[0111] 上記一般式〔1〕～〔4〕において、R_{31}～R_{47}はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、R_{31}～R_{33}が同時に水素原子を表すことがなく、R_{34}～R_{37}が同時に水素原子を表すことがなく、R_{38}～R_{41}が同時に水素原子を表すことがなく、R_{42}～R_{47}が同時に水素原子を表すことはない。

[0112] R_{31}～R_{47}で表される置換基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。

[0113] X_{31}は、非求核性のアニオン残基を表し、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、

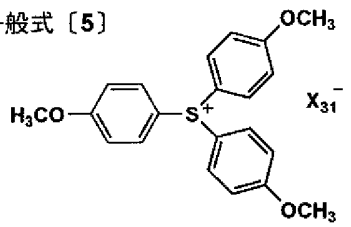
$B(C_6F_5)_4$、$R_{18}COO$、$R_{19}SO_3$、SbF_6、AsF_6、PF_6、BF_4等を挙げることができる。ただし、R_{18}及びR_{19}は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を表す。この中でも、安全性の観点から$B(C_6F_5)_4$、PF_6が好ましい。

[0114] 上記化合物は、THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Voi. 71 No. 11, 1998年、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)、に記載の光酸発生剤と同様、公知の方法にて容易に合成することができる。

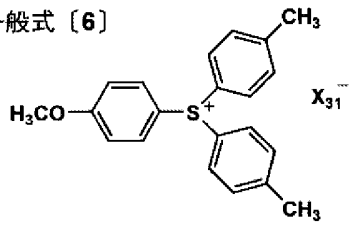
[0115] 本発明においては、前記一般式〔1〕～〔4〕で表されるスルホニウム塩が、下記一般式〔5〕～〔13〕から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることが、特に好ましい。X_{31}は非求核性のアニオン残基を表し、前述と同様である。

[0116] [化18]

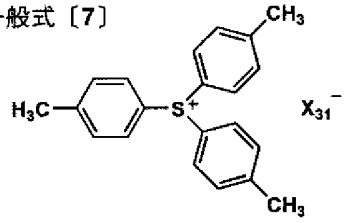
一般式〔5〕



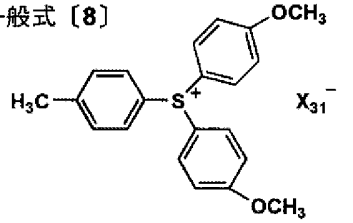
一般式〔6〕



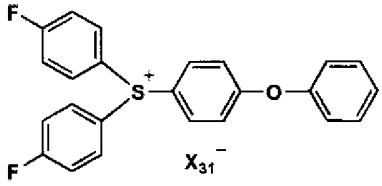
一般式〔7〕



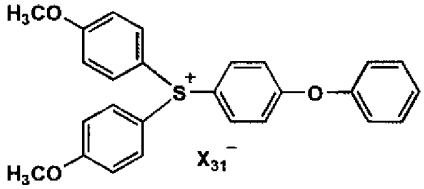
一般式〔8〕



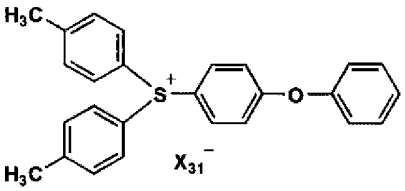
一般式〔9〕



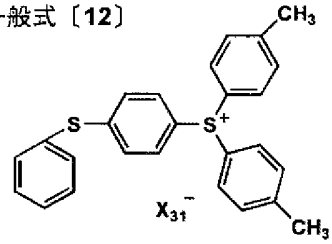
一般式〔10〕



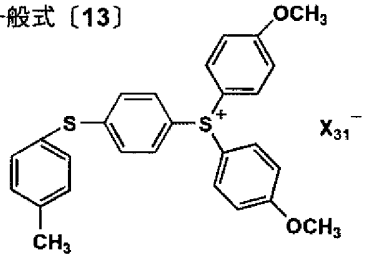
一般式〔11〕



一般式〔12〕



一般式〔13〕



[0117] また、本発明の活性光線硬化型インクジェットインクにおいては、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、アミン等の塩基性有機化合物等が挙げられる。

[0118] 塩基性アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（例えば、炭酸

リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等)、アルカリ金属のアルコラート(例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトシキド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド等)が挙げられる。

[0119] 塩基性アルカリ土類金属としては、アルカリ土類金属の水酸化物(例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等)、アルカリ金属の炭酸塩(例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等)、アルカリ金属のアルコラート(例えば、マグネシウムメトキシド等)が挙げられる。

[0120] 塩基性有機化合物としては、アミン並びキノリン及びキノリジン等含窒素複素環化合物等が挙げられるが、これらの中でも、光重合性モノマーとの相溶性の面からアミンが好ましく、例えば、オクチルアミン、ナフチルアミン、キシレンジアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジメチルアニリン、キヌクリジン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル－1，6－ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン及びトリエタノールアミン等が挙げられる。

[0121] 塩基性化合物を存在させる際のその濃度は、カチオン重合性モノマーの総量に対して10～1000質量ppm、特に20～500質量ppmの範囲であることが好ましい。なお、塩基性化合物は単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0122] さらに、インクタンク、配管、ヘッド内等インク状態での硬化を抑制するために水を添加することもできる。水の添加量としては組成物全体の0．1質量%以上8質量%未満が好ましい。

[0123] また、ラジカル重合性モノマーと開始剤を組合せ、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。

[0124] 本発明のインクにおいては、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)に関係なくインクジェットヘッドからの吐出が安定し、良好な硬化性を得るために好ましい。

[0125] 本発明の活性光線硬化型インクジェットインクには、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、膜物性を調整するタメノ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。

[0126] 本発明の画像形成方法で用いることのできる記録材料としては、通常の非コート紙、コート紙等の他、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及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、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、延伸ポリスチレン(OPS)フィルム、延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム、延伸ナイロン(ONy)フィルム、ポリ塩化ビニル(PVC)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム、トリアセチルセルロース(TAC)フィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。

[0127] これらの各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録材料によってインク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。本発明の構成では、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含む、表面エネルギーが35～60mN／mの広範囲の記録材料に良好な高精細画像を形成できる。

[0128] 本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録材料のコスト、プリントの作製効率。各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺(ウェブ)な記録材料を使用する方が有利である。

[0129] 本発明の活性光線硬化型インクジェットインクを用いて白色のインクジェットインクとする場合、本発明の白色の活性光線硬化型インクジェットインクの他に、他色の顔料を有するインクとセットとして用いることもできる。少なくともイエローのインクジェットインク、マゼンタのインクジェットインク、ブラックのインクジェットインクを有するインクジェットインクセット、いわゆるカラーのインクジェットプリントに一般的に用いられている複数のインクをセットにしたインクセットで用いられることが好ましい。

[0130] 本発明の白色インクジェットインクを用いて画像を形成した後、他色の顔料を有するインクにより画像を形成してもよく、他色のインクにより画像を形成した後、白色インクジェットインクにより画像を形成してもよく、他色のインクと同時に画像を形成するように印字及びヘッドの配列を並べてもよい。

[0131] 更に、インクジェットで写真画像を形成するために、色材含有量を各々変化させた、いわゆる濃淡インクを調製して用いることもできる。

[0132] 次に、本発明の画像形成方法について説明する。

[0133] 本発明の画像形成方法においては、本発明の活性光線硬化型インクジェットインクをインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線等の活性光線を照射してインクを硬化させる。

[0134] (インク着弾後のインク膜厚)

本発明では、記録材料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2～25μmである。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が25μmを越えているのが現状であるが、記録材料が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録材料のカール・皺の問題だけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題があるため、過剰な膜厚のインク吐出は好ましくない。

[0135] 尚、ここで「総インク膜厚」とは記録材料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法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。

[0136] (インクの吐出条件)

インクの吐出条件としては、記録ヘッド及びインクを35～100℃に加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは、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、インク温度を上げながらその温度を一定に保つことが必要である。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。

[0137] また、本発明では、各ノズルより吐出する液適量が2～20plである。本来、高精細画像を形成するためには、液滴量がこの範囲であることが必要であるが、この液滴量で吐出する場合、前述した吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インクの液滴量が2～20plのような小液滴量で吐出を行っても吐出安定性は向上し、高精細

画像が安定して形成できる。

[0138] （インク着弾後の光照射条件）

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、インク着弾後0．001秒～1秒の間に活性光線が照射されるが、より好ましくは0．001秒～0．5秒である。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。

[0139] 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号に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、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、一定時間をお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6，145，979号では、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UV光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、これらいずれの照射方法も用いることが出来る。

[0140] また、活性光線の照射を2段階に分け、まずインク着弾後0．001～2秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、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一つである。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材料の収縮を抑えることが可能となる。

[0141] 従来、UV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、これらの光源を用いると、特にシュリンクラベル等への印字では、記録材料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。

[0142] 本発明では254nmの波長領域に最高照度をもつ活性光線を用いることが好ましく、総消費電力が1kW・hr以上の光源を用いても、高精細な画像を形成でき、かつ、記録材料の収縮も実用上許容レベル内におさめられる。

[0143] 本発明においては、更に活性光線を照射する光源の総消費電力が1kW・hr未満であることが好ましい。総消費電力が1kW・hr未満の光源の例としては、蛍光管、冷印極管、熱陰極管、LED等があるがこれらに限定されない。

[0144] 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、図面のインクジェット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。

[0145] 図1は、本発明のインクジェット記録装置の要部の構成を示す正面図である。インクジェット記録装置1は、ヘッドキャリッジ2、記録ヘッド3、照射手段4、プラテン部5等を備えて構成される。このインクジェット記録装置1は、記録材料Pの下にプラテン部5が設置されている。プラテン部5は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録材料Pを通過してきた余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

[0146] 記録材料Pは、ガイド部材6に案内され、搬送手段(図示せず)の作動により、図1における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段(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に保持された記録ヘッド3の走査を行う。

[0147] ヘッドキャリッジ2は記録材料Pの上側に設置され、記録材料P上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド3を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。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1本体に対して設置されており、ヘッド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。

[0148] 尚、図1ではヘッドキャリッジ2が記録ヘッド3を収納するものとして描図されているが、実際の際にはヘッドキャリッジ2に収納される記録ヘッド3の色数は適宜決められるものである。

[0149] 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効果型インク(例えばUV硬化インク)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、吐出口から記録材料Pに向けて吐出する。記録ヘッド3により吐出されるUV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伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

[0150] 記録ヘッド3は記録材料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方向に記録材料Pの他端まで移動するという走査の間に、記録材料Pにおける一定

の領域(着弾可能領域)に対してUV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。

[0151] 上記走査を適宜回数行い、1領域の着弾可能領域に向けてUVインクの吐出を行った後、搬送手段で記録材料Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行いながら、記録ヘッド3により上記着弾可能領域に対し、図1における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してUVインクの吐出を行う。

[0152] 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記録ヘッド3からUVインクを吐出することにより、記録材料P上にUVインク滴の集合体からなる画像が形成される。

[0153] 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、冷印極管、熱印極管、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、熱陰極管、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、熱陰極管、冷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、UV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。

[0154] 照射手段4は、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UVインクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置(UV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。

[0155] 照射手段4はヘッドキャリッジ2の両脇に、記録材料Pに対してほぼ平行に、固定して設置される。

[0156] 前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド3全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段4と記録材料Pの距離h1より、記録ヘッド3のインク吐出部31と記録材料Pとの距離h2を大きくしたり(h1＜h2)、記録ヘッド3と照射手段4との距離dを離したり(dを大きく)することが有効である。又、記録ヘ

ッド3と照射手段4の間を蛇腹構造7にすると更に好ましい。

[0157] 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。

[0158] 本発明の活性光線硬化型インクジェットインクは、非常に吐出安定性が優れており、ラインヘッドタイプのインクジェット記録装置を用いて画像形成する場合に、特に有効である。

[0159] 図2は、インクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。

[0160] 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、各色のインクジェット記録ヘッド3を、記録材料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。

[0161] 一方、ヘッドキャリッジ2の下流側には、同じく記録材料Pの全幅をカバーするようにして、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。照明手段4に用いられる紫外線ランプは、図1に記載したのと同様のものを用いることができる。

[0162] 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、記録材料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。

実施例

[0163] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0164] 実施例1

《分散剤のアミン価の測定》

下記に示す各顔料分散剤の調製に用いたPB822、ソルスパーズ24000GR、ソルスパーズ32000、EFKA－4330、EFKA－6230の各分散剤のアミン価を下記の方法に従って測定した。

[0165] 各分散剤をメチルイソブチルケトンに溶解し、0．01mol／Lの過塩素酸メチルイソブチルケトン溶液で電位差滴定を行い、KOHmg／g換算したものを分散剤のアミン価とした。電位差滴定は、平沼産業株式会社製自動滴定装置COM－1500を用いて測定した。

[0166] 《顔料分散体の調製》

〔顔料分散体D－1の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、50℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌して溶解した。

[0167] PB822(味の素ファインテクノ社製 アミン価15．9mg／gKOH)

120部

OXT221(東亞合成社製、オキセタン化合物) 580部

次いで、上記溶液を室温まで冷却した後、これに下記の顔料を加えて直径0．5mmのジルコニアビーズ1000mlと共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－1を調製した。この顔料分散体D－1における酸化チタンに対する分散剤(PB822)の比率は、40質量%である。

[0168] タイペークR－550(石原産業社製酸化チタン Si／Al処理) 300部

〔顔料分散体D－2の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、50℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌して溶解した。

[0169] ソルスパーズ24000GR(アビシア株式会社製 アミン価35．9mg／gKOH)

120部

OXT221(東亞合成社製、オキセタン化合物) 580部

次いで、上記溶液を室温まで冷却した後、これに下記の顔料を加えて直径0．5mmのジルコニアビーズ1000mlと共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－2を調製した。この顔料分散体D－2における酸化チタンに対する分散剤(ソルスパーズ24000GR)の比率は、40質量%である。

[0170] タイペークR－780(石原産業社製酸化チタン Si／Al処理) 300部

〔顔料分散体D－3の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、1時間攪拌して混合した。

[0171] EFKA－4330(エフカアディティブズ社製 アミン価30．0mg／gKOH 有効成

分70%) 350部

OXT221(東亜合成社製、オキセタン化合物) 350部

次いで、これに下記の顔料を加えて直径0.5mmのジルコニアビーズ1000ml共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－3を得た。この顔料分散体D－3における酸化チタンに対する分散剤(EFKA－4330)の比率は、81.6質量%である。

[0172] タイペークR－780(石原産業社製酸化チタン Si／Al処理) 300部

〔顔料分散体D－4の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、50℃のホットプレート上で加熱しながら1時間攪拌して溶解した。

[0173] ソルスパーズ32000(アビシア株式会社社製 アミン価27.1mg／g／KOH、酸価24.8mg／g／KOH) 90部

OXT221(東亜合成社製、オキセタン化合物) 610部

次いで、上記溶液を室温まで冷却した後、これに下記の顔料を加えて直径0.5mmのジルコニアビーズ1000ml共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－4を得た。この顔料分散体D－4における酸化チタンに対する分散剤(ソルスパーズ32000)の比率は、30質量%である。

[0174] タイペークR－780(石原産業社製酸化チタン Si／Al処理) 300部

〔顔料分散体D－5の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、50℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌して溶解した。

[0175] ソルスパーズ24000GR(アビシア株式会社製 アミン価35.9mg／gKOH) 120部

OXT221(東亜合成社製、オキセタン化合物) 580部

次いで、上記溶液を室温まで冷却した後、これに下記の顔料を加えて直径0.5mmのジルコニアビーズ1000mlと共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－5を調製した。この顔料分

散体D－5における酸化チタンに対する分散剤（ソルスパーズ24000GR）の比率は、40質量％である。

[0176] タイペークA－100（石原産業社製酸化チタン　無処理）　300部

〔顔料分散体D－6の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、50℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌して溶解した。

[0177] EFKA－6230（エフカアディティブズ社製　アミン価　なし）　120部

OXT221（東亞合成社製、オキセタン化合物）　580部

次いで、上記溶液を室温まで冷却した後、これに以下の顔料を加えて直径0．5mmのジルコニアビーズ1000mlと共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－6を調製した。この顔料分散体D－6における酸化チタンに対する分散剤（EFKA－6230）の比率は、40質量％である。

[0178] タイペークR－550（石原産業社製酸化チタン　Si／Al処理）　300部

〔顔料分散体D－7の調製〕

下記の各化合物をステンレスビーカーに入れ、50℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌して溶解した。

[0179] PB822（味の素ファインテクノ社製　アミン価15．9mg／gKOH）　120部

EPB－1：セロキサイド2021P（ダイセル社製）　580部

次いで、上記溶液を室温まで冷却した後、これに下記の顔料を加えて直径0．5mmのジルコニアビーズ1000mlと共にバッチ式サンドグラインダーにて5時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散体D－7を調製した。

[0180] タイペークR－780（石原産業社製酸化チタン　Si／Al処理）　300部

《インク組成物の調製》

上記調製した各顔料分散体に、表1に記載の各添加剤を順次混合して、これを5μmメンブランフィルターでろ過して、インク組成物1～16を調製した。なお、表1に記載の数値は、質量％を表す。

[0181] [表1]

インク番号	色材		オキセタン化合物		オキシラン環を有する化合物				光重合開始剤 SP－152	界面活性剤 F475	備考
	顔料分散体		OXT221	OXT212	1		2				
	番号	添加量			種類	添加量	種類	添加量			
1	D－1	40.00	31.18	－	EPA－7	28.00	－	－	0.80	0.02	本発明
2	D－1	35.00	38.08	－	EPB－1	26.00	－	－	0.90	0.02	本発明
3	D－1	37.00	33.64	－	PO	28.50	－	－	0.85	0.01	本発明
4	D－1	38.50	－	28.60	DEP	32.10	－	－	0.78	0.02	本発明
5	D－1	39.00	27.23	－	E－4030	33.00	－	－	0.77	－	本発明
6	D－1	40.50	34.48	－	EPC－1	24.50	－	－	0.50	0.02	本発明
7	D－2	37.50	23.08	11.00	EPD－9	27.60	－	－	0.80	0.02	本発明
8	D－2	38.00	33.20	－	PO	7.00	EPC－1	21.00	0.79	0.01	本発明
9	D－2	38.00	41.17	－	EPC－1	20.00	－	－	0.81	0.02	本発明
10	D－3	40.00	34.32	－	EPB－1	25.00	－	－	0.66	0.02	本発明
11	D－3	37.90	－	38.05	EPD－7	23.50	－	－	0.55	－	本発明
12	D－4	38.00	39.49	－	EPA－7	22.00	－	－	0.50	0.01	本発明
13	D－4	39.00	36.55	－	EPB－1	24.00	－	－	0.45	－	本発明
14	D－5	38.00	39.28	－	DEP	21.90	－	－	0.80	0.02	比較例
15	D－5	37.00	－	37.60	E－4030	24.50	－	－	0.90	－	比較例
16	D－5	39.00	35.72	－	E－4030	24.50	－	－	0.76	0.02	比較例
17	D－6	39.50	34.93	－	EPB－1	25.00	－	－	0.56	0.01	本発明
18	D－6	40.00	36.21	－	E－4030	23.00	－	－	0.78	0.01	本発明
19	D－7	40.00	－	－	EPB－1	55.00	－	－	5.00	0.01	比較例

[0182] なお、表1に略称で記載した各添加剤の詳細は、以下の通りである。

〔オキセタン化合物〕

OXT212(東亞合成社製)

〔オキシラン環を有する化合物〕

PO:α－ピネンオキサイド

DEP:1, 2:8, 9ジエポキシリモネン

E－4030:サンソサイザーE－4030(新日本理化社製 エポキシ化脂肪酸ブチル)

〔光酸発生剤〕

SP－152:トリフェニルスルホニウム塩(「アデカオプトマーSP－152」旭電化社製)

〔界面活性剤〕

F475:メガファックスF475 パーフルオロアルキル基含有アクリルオリゴマー(大日本インキ化学工業社製)

《インクジェット画像の形成》

〔画像形成方法－1〕

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた図1に記載の構成からなるキャリッジ方式のイ

ンクジェット記録装置に、上記調製した各インク1～18をそれぞれ装填し、厚さ120μm、巾600mm、長さ500mの長尺ポリエチレンテレフタラートフィルム上へ、白色のベタ画像を連続して印字し、各画像を得た。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、ピエゾヘッドからなり、前室タンクからヘッド部分まで断熱して50℃の加温を行った。ピエゾヘッドは、2～20plのマルチサイズドットを720×720dpiの解像度で吐出できるように駆動して、各インクを連続吐出した。着弾した後、キャリッジ両脇のランプユニットにより瞬時(着弾後0．5秒未満)に硬化される。記録後、トータルインク膜厚を測定したところ、2．3～13μmの範囲であった。本発明でいうdpiとは、2．54cm当たりのドット数を表す。なお、インクジェット画像の形成は、上記方法に従って、25℃30%RHの環境下でそれぞれ行った。

〔画像形成方法－2〕

上記画像形成方法－1において、インクジェット記録装置として、図2に記載のラインヘッド記録方式のインクジェット記録装置を用い、上記調製した各インク1～19をそれぞれ装填した以外は同様にして各画像を得た。

[0183] 上記各画像形成方法で用いた照射光源の詳細は以下の通りである。

[0184] 画像形成方法－1で用いた照射光源:高圧水銀ランプVZero085(INTEGRATION TECHNOLOGY社製 ピーク波長:254nm 最高照度:400mW／cm^2)

画像形成方法－2で用いた照射光源:低圧水銀ランプ(岩崎電気特注品、線光源として5本配置、照射面積120mm(長手方向)×620mm(幅手方向) ピーク波長:254nm 最高照度:50mW／cm^2)

なお、上記各照射光源の照度は、岩崎電気社製のUVPF－A1を用いて、254nmの積算照度を測定して表示した。

[0185] 《形成画像及びインクの評価》

〔硬化性の評価〕

上記方法に従って形成した各画像について、活性光線を照射した直後の画像印字面を指で触って下記の基準に従って硬化性を評価した。表2において、画像形成方法－1の結果を硬化性評価1とし、画像形成方法－2の結果を硬化性評価2として

示す。

[0186] ◎:形成画像表面に、べたつき感がほとんどなく十分に硬化している

○:形成画像表面に、わずかにべたつき感が認められるが、十分に硬化している

△:形成画像表面にべたつき感はあるが、ほぼ硬化はしている

×:形成画像が硬化せずに、流動してしまう。

[0187] 〔インク保存安定性の評価〕

上記調製した各インクをガラス瓶に入れて密栓した後、60℃の環境下で1日間放置後、顔料粒子の沈降状態を目視観察し、下記の基準に従ってインク保存安定性を評価した。

[0188] ○:顔料粒子の沈降がほとんど認められない

△:静止した状態では顔料粒子の沈降は認められないが、インク液を振るとガラス瓶壁面に凝集した顔料粒子が認められる

×:ガラス瓶底部に明らかに凝集した顔料粒子の沈降が認められる以上により得られた結果を表2に示す。

[0189] [表2]

インク番号	各評価結果			備考
	インク保存性	硬化性評価1	硬化性評価2	
1	◎	◎	◎	本発明
2	◎	◎	◎	本発明
3	◎	◎	◎	本発明
4	◎	◎	◎	本発明
5	◎	◎	◎	本発明
6	◎	◎	◎	本発明
7	◎	◎	◎	本発明
8	◎	◎	◎	本発明
9	◎	◎	◎	本発明
10	◎	○	○	本発明
11	◎	○	○	本発明
12	○	◎	◎	本発明
13	○	◎	◎	本発明
14	×	○	○	比較例
15	×	○	○	比較例
16	×	○	○	比較例
17	△	◎	◎	本発明
18	△	◎	◎	本発明
19	△	△	△	比較例

[0190] 表2の結果より明らかなように、酸化チタン、分散剤、カチオン重合性モノマーとしてオキセタン化合物及び光酸発生剤を含有し、かつ酸化チタンがシリカを含んだ表面処理されている本発明の活性光線硬化型インクジェットインクは、比較例に対し、キャリッジ方式のインクジェット記録装置、あるいはラインヘッド方式のインクジェット記録装置を用いても、硬化性に優れていることがわかる。また、本発明のインクは比較例に対し、高温で長期間保存されても、顔料粒子の凝集が少なく、インク保存安定性に優れていることがわかる。

請求の範囲

[1] 少なくともシリカを含み、かつ表面処理されている酸化チタンと、分散剤と、カチオン重合性モノマーとしてオキセタン化合物と、光酸発生剤とを含有することを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインク。

[2] 前記分散剤が、アミン価を有する高分子分散剤であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

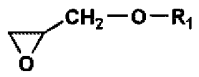
[3] 前記分散剤が、前記酸化チタンに対して35質量%以上、60質量%以下の含有量であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[4] 前記カチオン重合性モノマーとして、更にオキシラン環を有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[5] 前記オキシラン環を有する化合物が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[化1]

一般式(1)

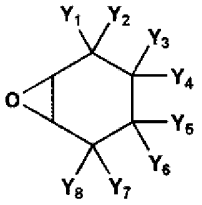


〔式中、R_1は炭素数1～10の無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有する芳香族基、またはアシル基を表す。〕

[6] 前記オキシラン環を有する化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[化2]

一般式(2)



〔式中、Y_1～Y_8はそれぞれ異なっていても良い水素原子、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、カルボニル基、またはエーテル基を表す。〕

[7] 前記オキシラン環を有する化合物が、α－ピネンオキサイドであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

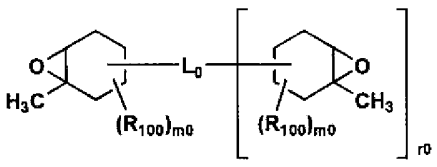
[8] 前記オキシラン環を有する化合物が、1，2:8，9－ジエポキシリモネンであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[9] 前記オキシラン環を有する化合物が、エポキシ化された不飽和結合を有する植物油であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[10] 前記オキシラン環を有する化合物が、下記一般式(A)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の活性光線硬化型インクジェットインク。

[化3]

一般式(A)



〔式中、R_{100}は置換基を表し、m0は0～2を表す。r0は1～3を表す。L_0は主鎖に酸素原子または硫黄原子を含んでも良い炭素数1～15のr0＋1価の連結基または単結合を表す。〕

[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10項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を

行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクが該記録媒体上に着弾した後、0．001～1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。

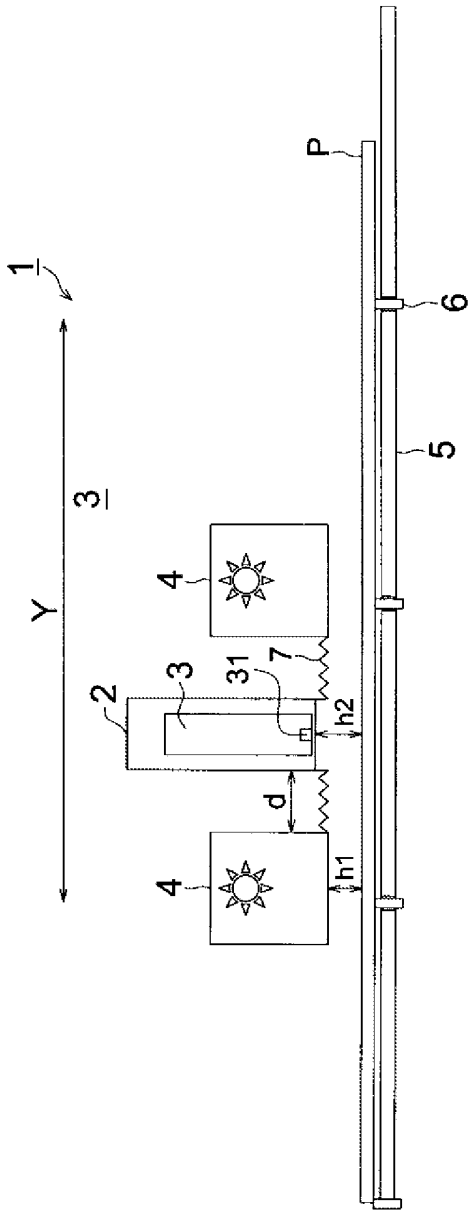
[12] インクジェット記録ヘッドより請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクが該記録媒体上に着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総膜厚が、2～25μmであることを特徴とする画像形成方法。

[13] 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10項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料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の各ノズルより吐出する該活性光線硬化型インクジェットインクの液滴量が、2～20plであることを特徴とする画像形成方法。

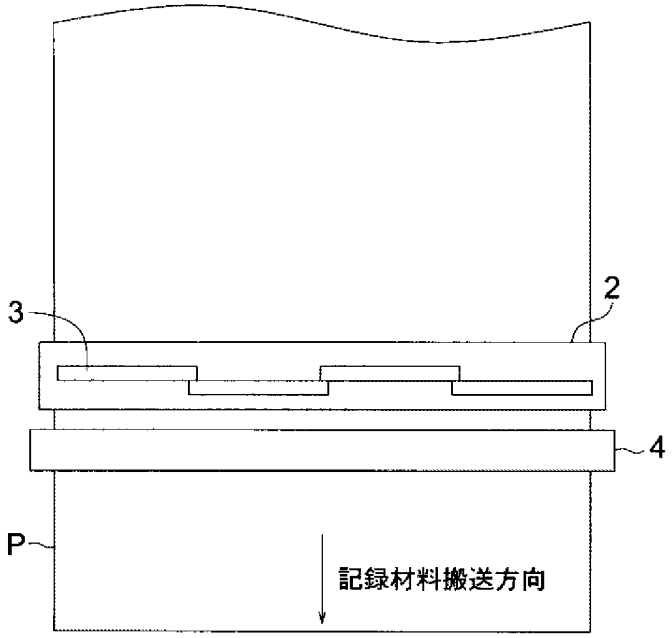
[14] 前記インクジェット記録ヘッドが、ラインヘッド方式であることを特徴とする請求の範囲第11項乃至第13項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

[15] 請求の範囲第11項乃至第14項のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いるインクジェット記録装置であって、活性光線硬化型インクジェットインク及びインクジェット記録ヘッドを35℃～100℃に加熱した後、該活性光線硬化型インクジェットインクを吐出する機構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/JP2005/019196

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.
Y	JP 2004-2668 A (Toshiba Corp., Toshiba Tec Corp.), 08 January, 2004 (08.01.04), Claims 1, 4, 6, 18, 21; Par. Nos. [0020], [0058], [0083], [0087], [0141], [0201], [0225] & US 2003/231234 A1 & US 2005/168553 A1 & US 2005/168556 A1 & EP 1357159 A2 & CN 1453317 A	1-15
Y	JP 2004-124077 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claim 1; Par. Nos. [0014], [0020], [0022] to [0023], [0028] to [0029], [0043] & US 2004/24091 A1 & EP 1388578 A1 & CN 1495236 A	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 January, 2006 (06.01.06)	24 January, 2006 (24.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/019196

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-244498 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims 10 to 14; Par. No. [0107] (Family: none)	11-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０１９１９６

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
Y	JP 2004-2668 A（株式会社東芝、東芝テック株式会社）2004.01.08 請求項１、４、６、１８、２１、段落番号【００２０】、【００５８】、【００８３】、【００８７】、【０１４１】、【０２０１】、【０２２５】 & US 2003/231234 A1 & US 2005/168553 A1 & US 2005/168556 A1 & EP 1357159 A2 & CN 1453317 A	１－１５
Y	JP 2004-124077 A（大日本インキ化学工業株式会社）2004.04.22 請求項１、段落番号【００１４】、【００２０】、【００２２】－【００２３】、【００２８】－【００２９】、【００４３】	１－１５

☑ 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

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．０１．２００６	２４．０１．２００６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　３７７１
小柳　正之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	& US 2004/24091 A1 & EP 1388578 A1 & CN 1495236 A	
Y	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１０－１４、段落番号【０１０７】 （ファミリーなし）	１１－１５