

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7285309号

(P7285309)

(45)発行日 令和5年6月1日(2023.6.1)

(24)登録日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/38 (2014.01)

C 0 9 D 11/38

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 5 0 1

B 4 1 J 2/01 1 2 9

請求項の数 7 (全21頁)

(21)出願番号 特願2021-501652(P2021-501652)

(73)特許権者 000004293

(86)(22)出願日 令和1年12月27日(2019.12.27)

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/051397

愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番

(87)国際公開番号 WO2020/174869

36号

(87)国際公開日 令和2年9月3日(2020.9.3)

(74)代理人 100117606

審査請求日 令和3年10月20日(2021.10.20)

弁理士 安部 誠

(31)優先権主張番号 特願2019-34699(P2019-34699)

(72)発明者 熊澤 知志

(32)優先日 平成31年2月27日(2019.2.27)

日本国愛知県名古屋市西区則武新町三丁

(33)優先権主張国・地域又は機関

目1番36号 株式会社ノリタケカンパ

日本国(JP)

ニーリミテド内

(72)発明者 林 博道

日本国愛知県名古屋市西区則武新町三丁

目1番36号 株式会社ノリタケカンパ

ニーリミテド内

(72)発明者 荒川 祐樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェットインク

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機基材用転写紙に使用されるUV硬化性インクジェットインクであって、
無機顔料とガラスマトリックス形成用ガラスを含む無機固形分と、光硬化性を有する
モノマー成分と

を含有し、

前記モノマー成分は、

アクリロイル基またはメタアクリロイル基を分子内に1つ含む単官能アクリレート系モノ
マーと、

窒素含有化合物の窒素(N)原子にビニル基が1つ結合した単官能N-ビニル化合物モノ
マーと、

ビニルエーテル基を分子内に2つ含む2官能ビニルエーテル系モノマーと

を少なくとも含有し、

前記モノマー成分の総重量を100質量%としたときの前記単官能アクリレート系モノ
マーの重量が40質量%~96質量%であり、

前記モノマー成分の総重量を100質量%としたときの前記単官能N-ビニル化合物モノ
マーの重量が2質量%~20質量%であり、かつ、

前記モノマー成分の総重量を100質量%としたときの前記2官能ビニルエーテル系モノ
マーの重量が2質量%~40質量%であり、

前記単官能N-ビニル化合物モノマーは、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル

10

20

- 2 - ピロリドン、N - ビニル - 3 - モルホリノン、N - ビニルピペリジン、N - ビニルピロリジン、N - ビニルアジリジン、N - ビニルアゼチジン、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルモルホリン、N - ビニルピラゾール、N - ビニルパレロラクタム、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルフタルイミドからなる群から選択される少なくとも一種である、UV硬化性インクジェットインク。

【請求項 2】

前記単官能アクリレート系モノマーは、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレートからなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 1 に記載のUV硬化性インクジェットインク。

【請求項 3】

前記 2 官能ビニルエーテル系モノマーは、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、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項 1 または 2 に記載のUV硬化性インクジェットインク。

【請求項 4】

前記UV硬化性インクジェットインクの総重量を100質量%としたときの前記無機固形分の重量が20質量%～50質量%である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のUV硬化性インクジェットインク。

【請求項 5】

焼成を伴う無機基材に使用される無機基材用転写紙の製造方法であって、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のUV硬化性インクジェットインクをインクジェット装置によって台紙の表面に付着させる工程と、

前記台紙の表面に紫外線を照射し、前記台紙の表面に付着した前記UV硬化性インクジェットインクを硬化させる工程と

を包含する、無機基材用転写紙の製造方法。

【請求項 6】

焼成を伴う無機基材に使用される無機基材用転写紙であって、台紙と、請求項 1～4 の何れか一つに記載のUV硬化性インクジェットインクの硬化物を含む画像部と

を備えた無機基材用転写紙。

【請求項 7】

装飾部を有する無機製品の製造方法であって、請求項 6 に記載の無機基材用転写紙を無機基材の表面に貼り付ける工程と、

前記無機基材を500～1200の範囲内で最高焼成温度が設定される条件で焼成する工程と

を包含する、無機製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェットインクに関する。具体的には、無機基材用転写紙に画像を描画する際に使用される転写紙用インクジェットインクに関する。本出願は、2019年2月27日に出願された日本国特許出願2019-034699号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

【背景技術】

【0002】

模様や文字などの所望の画像を印刷対象に描画する印刷方法の一つとして、従来からインクジェット印刷が用いられている。かかるインクジェット印刷は、簡素かつ安価な装置で高い精度の画像を描画することができるため種々の分野で用いられている。近年では、セラミック基材（例えば、陶磁器、セラミックタイル）、ガラス基材、金属基材等の無機

10

20

30

40

50

基材に画像を描画する際に、上記したインクジェット印刷を用いることが検討されている。具体的には、かかる無機基材の分野において模様や文字などを描画する際には、従来から手書きや有版印刷などが実施されていた。しかし、手書きのような熟練した職人的技術を必要とせず、かつ、有版印刷と異なり、オンデマンドで早期に印刷が可能であるため、生産性向上の観点からインクジェット印刷が注目されている。

【0003】

しかし、紙や布などを対象とする他分野におけるインクジェット印刷の技術が無機基材の分野にそのまま転用することは困難であり、当該無機基材の分野におけるインクジェット印刷には改良の余地が多く残されている。例えば、無機基材を使用した製品（無機製品）では、画像が描画された無機基材に対して、500 以上（例えば500 ～ 1200）の焼成処理が行われることがある。このときに、紙や布などに使用されているインクジェットインクを用いていると、焼成処理中に顔料が変色（又は消色）してしまう虞がある。このため、焼成を伴う無機基材に使用されるインクジェットインク（無機基材用インクジェットインク）は、当該焼成を考慮した組成であることが求められる。かかる無機基材用インクジェットインクの一例として、特許文献1～2等に記載のインクが挙げられる。これらの文献に記載のインクは、光硬化性モノマー成分を含む光硬化型インクである。

【0004】

ところで、印刷対象である無機基材の表面には、曲面や凹凸等が形成されていることがある。このような曲面等を有する無機基材の表面に画像を直接描画しようとする、線の歪み等が生じ、画像の鮮明性が著しく低下したり、所望の画像を描画できなくなる可能性がある。このため、曲面等を有する無機基材に画像を描画する際には、無機基材用転写紙（以下、単に「転写紙」ともいう）に所望の画像を描画し、当該転写紙を無機基材の曲面等に応じて湾曲させながら貼り付け、転写紙の画像を無機基材に転写するという技術が行われている。かかる転写紙への画像の描画にはスクリーン印刷が用いられていたが、生産性向上の観点から、近年ではインクジェット印刷を使用することが提案されている。例えば、特許文献3には、台紙の表面に糊層を形成する工程と、当該糊層の表面に多孔質定着層を形成する工程と、インクジェット印刷を用いて多孔質定着層の表面にインクを付着させる工程と、このインクを固着させるフリット層を形成する工程とを経て、窯業用転写紙（無機基材用転写紙）を作製する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】日本国特許第6083484号

日本国特許第5708918号

日本国特許出願公開第2009-154419号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献3に記載の技術では、転写紙の表面にインクを定着・固着させるために、台紙表面に多孔質定着層やフリット層を形成する必要があった。このため、特許文献3に記載の技術は、インクジェット印刷の目的の一つである生産性の向上に貢献することが困難である。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、所望の画像を無機基材に適切に転写できる無機基材用転写紙を、インクジェット印刷を用いて高い生産性で製造できる技術を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、特許文献3のような定着用の層を形成することなく、転写紙の表面にインクを定着させる方法として、紫外線（UV）の照射によって印刷対象に定着する光硬化型インクを使用することを考えた。しかし、一般的な無機基材用の光硬化型インクを転写

10

20

30

40

50

紙の作製に使用すると、無機基材の形状に応じて転写紙を湾曲させた際に画像（光硬化後のインク）に割れ（クラック）が生じるという新たな問題が生じた。このことから、本発明者らは、一般的な無機基材用の光硬化型インクは、無機基材用転写紙に使用できず、光硬化後の柔軟性を考慮した転写紙用のインクを新たに開発する必要があると考えた。そして、転写紙表面に適切に定着できるような光硬化性を有し、かつ、光硬化後のクラックを防止できるような柔軟性を有するインクについて種々の実験と検討を行った結果、ここに開示されるインクジェットインクに思い至った。

【0008】

ここに開示されるインクジェットインクは、上述の知見に基づいてなされたものであり、無機基材用転写紙に使用される。かかるインクジェットインクは、無機顔料とガラスとを含む無機固形分と、光硬化性を有するモノマー成分とを含有する。このモノマー成分は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を分子内に1つ含む単官能アクリレート系モノマーと、窒素含有化合物の窒素（N）原子にビニル基が1つ結合した単官能N-ビニル化合物モノマーと、ビニルエーテル基を分子内に少なくとも2つ含む多官能ビニルエーテル系モノマーとを少なくとも含有する。そして、ここに開示されるインクジェットインクでは、モノマー成分の総重量を100質量%としたときの単官能アクリレート系モノマーの重量が40質量%～96質量%であり、モノマー成分の総重量を100質量%としたときの単官能N-ビニル化合物モノマーの重量が2質量%～20質量%であり、かつ、モノマー成分の総重量を100質量%としたときの多官能ビニルエーテル系モノマーの重量が2質量%～40質量%である。

詳しくは後述するが、上記組成のインクジェットインクは、転写紙の表面に好適に定着する十分な光硬化性を有すると共に、光硬化後のクラックを防止できる高い柔軟性を有している。このため、ここに開示されるインクジェットインクによると、クラックのない画像を無機基材に適切に転写できる無機基材用転写紙を高い生産性で製造できる。

【0009】

ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、単官能アクリレート系モノマーは、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレートからなる群から選択される少なくとも一種を含む。これらは、単官能アクリレート系モノマーの中でも光硬化後の柔軟性に特に優れているため、転写紙を湾曲させた際のクラックの発生を好適に防止できる。

【0010】

ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、単官能N-ビニル化合物モノマーは、N-ビニル-2-カプロラクタムである。N-ビニル-2-カプロラクタムは、単官能N-ビニル化合物モノマーの中でも光硬化性が高く、転写紙の表面への定着性をより好適に向上できる。また、N-ビニル-2-カプロラクタムは、光硬化後の延伸性を高め、クラックの発生を抑制できる。

【0011】

ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、多官能ビニルエーテル系モノマーは、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、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルからなる群から選択される少なくとも一種を含む。これらは、多官能ビニルエーテル系モノマーの中でも光硬化性が高く、かつ、光硬化後の剛性が低いため、基材表面への定着性と光硬化後の柔軟性を高いレベルで両立できる。

【0012】

ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、インクジェットインクの総重量を100質量%としたときの無機固形分の重量が20質量%～50質量%である。インク中の無機固形分の重量割合をこのように設定すると、インクの吐出性および焼成後の発色を好適に向上させることができる。

【0013】

また、本発明によると、無機基材用転写紙の製造方法が提供される。かかる製造方法は

、ここに開示されるいずれかのインクジェットインクをインクジェット装置によって台紙の表面に付着させる工程と、台紙の表面に紫外線を照射し、台紙の表面に付着したインクジェットインクを硬化させる工程とを包含する。かかる製造方法によると、クラックのない画像を無機基材に適切に転写できる無機基材用転写紙を高い生産性で製造できる。

【0014】

また、本発明の他の側面として無機基材用転写紙が提供される。かかる無機基材用転写紙は、台紙と、ここに開示されるいずれかのインクジェットインクの硬化物を含む画像部とを備えている。上述したように、上述のインクによって描画された画像は、十分な柔軟性を有しているため、基材の形状に応じて転写紙を湾曲させた際にクラックが生じることを防止できる。

10

【0015】

また、本発明によると、装飾部を有する無機製品の製造方法が提供される。かかる製造方法は、ここに開示される無機基材用転写紙を無機基材の表面に貼り付ける工程と、無機基材を500～1200の範囲内で最高焼成温度が設定される条件で焼成する工程とを包含する。かかる製造方法によると、曲面等を有する無機基材が対象である場合でも、クラックを有さない良好な装飾部を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、インクジェットインクの製造に用いられる攪拌粉碎機を模式的に示す断面図である。

20

【図2】図2は、インクジェット装置の一例を模式的に示す全体図である。

【図3】図3は、図2中のインクジェット装置のインクジェットヘッドを模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0018】

30

1. インクジェットインク

ここに開示されるインクジェットインクは、無機基材用転写紙に画像を描画する際に使用される転写紙用インクジェットインクである。かかるインクジェットインクは、少なくとも、無機固形分と、光硬化性を有するモノマー成分（光硬化性モノマー成分）とを含む。以下、ここに開示されるインクジェットインクの成分について説明する。

【0019】

(1) 無機固形分

無機固形分は、焼成後における印刷層（装飾部）の母材を構成する成分であり、無機顔料と、ガラスとを含む。

【0020】

40

(a) 無機顔料

無機顔料は、焼成後の基材表面において所望の色を発色させるために添加される。無機顔料は、例えば金属化合物を含むものであり得る。かかる無機顔料は、耐熱性に優れている。このため、転写紙から無機基材に画像を転写させた後、500以上（例えば500～1200）の焼成処理を行った際に、顔料が変色（または消色）することを防止することができる。かかる無機顔料の具体例としては、Cu、Mn、Zr、Ti、Pr、Cr、Sb、Ni、Co、Al、Cdからなる群のうち、少なくとも一つ以上の金属元素を含む複合金属化合物が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の観点からZrを主として含むZr系複合金属酸化物（例えば、ZrSiO₄）を特に好ましく用いることができる。例えば、一般的なインクジェット印刷では、シアン、イエロー、マゼンダの3色のインク

50

を組み合わせることで所望の色の画像を描画する。上記したZr系複合金属酸化物を無機顔料として使用する場合には、当該Zr系複合金属酸化物に所定の金属元素をドーピングすることによって、上記した3色の無機顔料を得ることができる。例えば、シアンのZr系複合金属酸化物としては $ZrSiO_4-V$ （バナジウム）、イエローのZr系複合金属酸化物としては $ZrSiO_4-Pr$ （プラセオジウム）、マゼンダのZr系複合金属酸化物としては $ZrSiO_4-Fe$ （鉄）が挙げられる。

また、インクジェット装置によっては、上記した3色以外にブラックやホワイトのインクが用いられることがある。ブラックのインクに用いられる無機顔料としては、例えば、FeCr系の複合金属化合物（例えばスピネルブラック）が好ましく用いられる。一方、ホワイトのインクに用いられる無機顔料としては、例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 $ZrSiO_4$ などが好ましく用いられる。

なお、ここに開示されるインクジェットインクにおける無機顔料は、本発明の効果を損なわない範囲で、無機機材用インクに用いられ得る無機顔料を特に制限なく使用でき、上記した材料に限定されない。

【0021】

無機顔料は、典型的には粒子状であり得る。かかる粒子状の無機顔料の粒子径は、後述するインクジェット装置の吐出口の直径を考慮して適宜調整すると好ましい。無機顔料の粒子径が大きすぎると無機顔料が吐出口に詰まってインクの吐出性が低下する虞がある。一般的なインクジェット装置の吐出口の直径は $15\mu m \sim 60\mu m$ （例えば $25\mu m$ ）程度であるため、粒径が小さい側から累積100個数％に相当する D_{100} 粒径（最大粒子径）が $5\mu m$ 以下（好ましくは $1\mu m$ 以下）となるように無機顔料を微粒子化すると好ましい。なお、上記 D_{100} 粒径は、動的光散乱法による粒度分布測定に基づいて測定される値が採用され得る。

【0022】

無機顔料は、後述するガラス中に混在分散した無機粒子であってもよい。かかる無機粒子は、例えばナノ金属粒子であり得る。ナノ金属粒子としては、例えば、ナノ金粒子、ナノ銀粒子、ナノ銅粒子、ナノ白金粒子、ナノチタン粒子、ナノパラジウム粒子などが挙げられる。ナノ金属粒子は、表面プラズモン共鳴（SPR：surface plasmon resonance）に起因して、紫外～可視領域にそれぞれ固有の光学的特徴（例えば強い光吸収帯）を有する。例えばナノ金（Au）粒子は、 $530nm$ 付近の波長の光（緑色～水色光）を吸収して、「マロン」と呼ばれる青みがかった赤色（赤紫色）の発色を呈する。したがって、例えば赤色や紫色のインクを調製する場合には、ナノ金属粒子として、ナノ金粒子を好適に用いることができる。また、例えばナノ銀（Ag）粒子は、 $420nm$ 付近の波長の光（青色光）を吸収して、黄色の発色を呈する。したがって、例えば橙色や黄色のインクを調製する場合は、ナノ金属粒子として、ナノ銀粒子を好適に用いることができる。

好適な一態様では、ナノ金属粒子の D_{50} 粒径が、 $5nm$ 以上、典型的には $10nm$ 以上、例えば $15nm$ 以上である。好適な他の一態様では、ナノ金属粒子の D_{50} 粒径が、概ね $80nm$ 以下、典型的には $50nm$ 以下、例えば $30nm$ 以下である。 D_{50} 粒径を上記範囲とすることで、ナノ金属粒子の特定波長の吸光度が増大して、少量の添加で良好な発色を実現することができる。また、色ムラの少ない、緻密な画像を描画できる。

【0023】

（b）ガラス

ガラスは、無機基材を焼成する際に融解し、その後の冷却に伴い固化することによって、上述した無機顔料を基材表面に定着させる。また、ガラスは、冷却後に無機顔料をコーティングし、美しい光沢を有する画像を形成する機能も有している。

【0024】

このような性状を有し得るガラスとしては、例えば、 $SiO_2-B_2O_3$ 系ガラス、 SiO_2-RO （ROは第2族元素の酸化物、例えば MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO を表す。以下同じ。）系ガラス、 SiO_2-RO-R_2O （ R_2O はアルカリ金属元素の酸化物、

例えば Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 Fr_2O を表す。特には Li_2O 。以下同じ。)系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{ZnO}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{ZrO}_2$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{RO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{ZnO}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{RO} - \text{R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{RO} - \text{ZnO}$ 系ガラスなどが挙げられる。なお、これらのガラスは、上記呼称に現れている主たる構成成分の他に1つまたは2つ以上の成分を含んでもよい。また、ガラスは、一般的な非晶質ガラスの他、結晶を含んだ結晶化ガラスであってもよい。

【0025】

好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 SiO_2 が半数(50mol%)以上を占めている。 SiO_2 の割合は概ね80mol%以下であり得る。また、ガラスの溶融性を向上する観点からは、 RO や R_2O 、 B_2O_3 などの成分を添加してもよい。好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 RO が0~35mol%を占めている。好適な他の一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 R_2O が0~10mol%を占めている。好適な他の一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 B_2O_3 が0~30mol%を占めている。

【0026】

また好適な一態様では、ガラスが4成分以上の(例えば5成分以上の)多成分系で構成されている。これにより、物理的安定性が向上する。例えば、 Al_2O_3 や ZnO 、 CaO 、 ZrO_2 などの成分を、例えば1mol%以上の割合で添加してもよい。これにより、装飾部の化学的耐久性や耐摩耗性を向上することができる。好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 Al_2O_3 が0~10mol%を占めている。好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 ZrO_2 が0~10mol%を占めている。

【0027】

ここに開示されるガラスの好適な一例として、ガラス全体を100mol%としたときに、酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO_2	40~70mol%(例えば50~60mol%) ;	
B_2O_3	10~40mol%(例えば20~30mol%) ;	
R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ)	3~20mol%(例えば5~10mol%) ;	30
Al_2O_3	0~20mol%(例えば5~10mol%) ;	
ZrO_2	0~10mol%(例えば3~6mol%) ;	

から構成されているホウケイ酸ガラスが挙げられる。かかるホウケイ酸ガラスのガラスマトリックス全体に占める SiO_2 の割合は、例えば40mol%以上であって、典型的には70mol%以下、例えば65mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める B_2O_3 の割合は、典型的には10mol%以上、例えば15mol%以上であって、典型的には40mol%以下、例えば35mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める R_2O の割合は、典型的には3mol%以上、例えば6mol%以上であって、典型的には20mol%以下、例えば15mol%以下であってもよい。好ましい一態様では、ホウケイ酸ガラスは、 R_2O として、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含む。ガラスマトリックス全体に占める Li_2O の割合は、例えば3mol%以上6mol%以下であり得る。ガラスマトリックス全体に占める K_2O の割合は、例えば0.5mol%以上3mol%以下であり得る。ガラスマトリックス全体に占める Na_2O の割合は、例えば0.5mol%以上3mol%以下であり得る。ガラスマトリックス全体に占める Al_2O_3 の割合は、典型的には3mol%以上であって、典型的には20mol%以下、例えば15mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める ZrO_2 の割合は、典型的には1mol%以上であって、典型的には10mol%以下、例えば8mol%以下であってもよい。

また、ホウケイ酸ガラスは、上記以外の付加的な成分を含んでいてもよい。かかる付加

10

20

30

40

50

的な成分としては、例えば、酸化物の形態で、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Ag_2O 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Pb_2O_3 等が挙げられる。付加的な成分は、ガラスマトリックス全体を100mol%としたときに、目安として合計10mol%以下の割合で含んでいてもよい。

【0028】

ここに開示されるガラスの他の例として、ガラス全体を100mol%としたときに、90mol%以上が酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO_2 45～70mol%（例えば50～60mol%）；

SnO_2 0.1～6mol%（例えば1～5mol%）；

ZnO 1～15mol%（例えば4～10mol%）；

RO （ BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち少なくとも1つ） 15～35mol%（例えば20～30mol%）；

R_2O （ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ） 0～5mol%（例えば1～5mol%）；

B_2O_3 0～3mol%（例えば0～1mol%）；

から構成されているガラスが挙げられる。

かかる組成のガラスのガラスマトリックス全体に占める SiO_2 の割合は、例えば50mol%以上であって、典型的には65mol%以下、例えば60mol%以下であってよい。ガラスマトリックス全体に占める SnO_2 の割合は、典型的には0.5mol%以上、例えば1mol%以上であって、典型的には5.5mol%以下、例えば5mol%以下であってよい。ガラスマトリックス全体に占める ZnO の割合は、典型的には2mol%以上、例えば4mol%以上であって、典型的には12mol%以下、例えば10mol%以下であってよい。ガラスマトリックス全体に占める RO の割合は、典型的には18mol%以上、例えば20mol%以上であって、典型的には32mol%以下、例えば30mol%以下であってよい。ガラスマトリックス全体に占める R_2O の割合は、概ね0.1mol%以上、例えば1mol%以上であって、例えば3mol%以下であってよい。ガラスマトリックス全体に占める B_2O_3 の割合は、典型的には1mol%以下、例えば0.1mol%以下であってよい。

また、上記ガラスは、上記以外の付加的な成分を含んでいてもよい。かかる付加的な成分としては、例えば、酸化物の形態で、 Ag_2O 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 等が挙げられる。付加的な成分は、ガラスマトリックス全体を100mol%としたときに、目安として合計10mol%以下の割合で含んでいてもよい。

【0029】

なお、ガラスの線熱膨張係数（熱機械分析装置を用いて25 から500 までの温度領域において測定した平均線膨張係数。以下同じ。）は、例えば $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ～ $8.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であると好ましい。これにより、焼成時における装飾対象（無機基材）との収縮率の差が小さくなり、装飾部に剥離やひびなどが生じ難くなる。また、ガラスの屈伏点は特に限定されないが、例えば400 ～700 であり得る。また、ガラスのガラス転移点（示差走査熱量分析に基づくTg値。以下同じ。）は特に限定されないが、例えば400 ～700 であり得る。

【0030】

また、ガラスは、典型的には粒子状であり得る。かかる粒子状のガラスの粒子径は、インク粘度に影響するため、インクジェット装置からの吐出性を考慮して適宜調整すると好ましい。具体的には、インク中に粒子径が大きなガラスが含まれていると、吐出口の詰まりが発生しやすくなって吐出性が低下するおそれがある。このため、ガラスの最大粒子径（粒径が小さい側から累積100個数%に相当するD₁₀₀粒径）が1μm以下（好ましくは0.85μm以下）となるようにガラスの粒子径を制御すると好ましい。

【 0 0 3 1 】

なお、ここに開示されるインクジェットインクにおいて、無機固形分の総重量を 1 0 0 w t %としたときのガラスの質量比は、6 5 質量%以上が好ましく、7 0 質量%以上がより好ましく、7 5 質量%以上がさらに好ましい。これによって、焼成後の無機基材の表面に美しい光沢を有する画像を形成できる。なお、無機顔料の含有量を所定以上確保し、焼成後の発色性を維持するという観点から、上記ガラスの質量比の上限は、9 0 質量%以下が好ましく、8 5 質量%以下がより好ましく、8 0 質量%以下がさらに好ましい。

また、インクの総重量を 1 0 0 w t %としたときの無機固形分の質量比（無機顔料とガラスの合計質量の比）は、2 0 質量%以上が好ましく、2 5 質量%以上がより好ましく、3 0 質量%以上がさらに好ましい。これによって、インクの吐出性および焼成処理後の発色をより好適に向上させることができる。また、インク粘度の上昇を抑制するという観点から、上記無機固形分の質量比の上限は、5 0 質量%以下が好ましく、4 5 質量%以下がより好ましく、4 0 質量%以下がさらに好ましい。

10

【 0 0 3 2 】

(2) 光硬化性モノマー成分

ここに開示されるインクジェットインクは、光硬化性を有するモノマー成分を含有する光硬化型インクジェットインクである。本明細書における「光硬化性モノマー成分」は、典型的には液状であり、光（例えば紫外線）照射時に重合（又は架橋）して硬化する樹脂の単量体（モノマー）を少なくとも一種含む材料を指す。かかる光硬化性モノマー成分を含有するインクを使用することによって、多孔質定着層やフリット層等のインク定着層を転写紙上に形成しなくても、十分な厚みのインクを転写紙の表面に定着させることができる。

20

【 0 0 3 3 】

ここに開示される光硬化性モノマー成分は、(a) 単官能アクリレート系モノマーと、(b) 単官能 N - ビニル化合物モノマーと、(c) 多官能ビニルエーテル系モノマーとを少なくとも含む。これらの (a) ~ (c) のモノマーを所定の割合で含む光硬化性モノマー成分を用いることにより、UV 照射時の光硬化性と、光硬化後の柔軟性とが高いレベルで両立したインクジェットインクを得ることができる。以下、上記 (a) ~ (c) のモノマーを具体的に説明する。

【 0 0 3 4 】

30

(a) 単官能アクリレート系モノマー

単官能アクリレート系モノマーは、アクリロイル基 ($\text{CH}_2 = \text{CHCOO} -$) またはメタアクリロイル基 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO} -$) を分子内に 1 つ含む化合物である。

かかる単官能アクリレート系モノマーは、無機固体成分の分散性に優れ、インク粘度の上昇を抑制できるため、好適な吐出性を有するインクの調製に貢献できる。そして、単官能アクリレート系モノマーは、光硬化性を有するモノマーの中では、光硬化後の剛性が比較的に低い（柔軟性が高い）という特性を有している。このため、ここに開示されるインクジェットインクでは、光硬化性モノマー成分の総重量を 1 0 0 質量%としたときの単官能アクリレート系モノマーの重量比を 4 0 質量%以上とすることによって、光硬化後の柔軟性を確保している。なお、より良好な柔軟性を得るという観点から、上記単官能アクリレート系モノマーの重量比は、4 5 質量%以上であることが好ましく、5 0 質量%以上であることがより好ましく、5 5 質量%以上であることがさらに好ましく、6 0 質量%以上であることが特に好ましい。

40

一方で、単官能アクリレート系モノマーは、光硬化性が比較的に低くなる傾向がある。このため、ここに開示されるインクジェットインクは、上記単官能アクリレート系モノマーの重量比を 9 6 質量%以下とし、後述する光硬化性に優れたモノマーを光硬化性モノマー成分に含ませることによって、無機基材の表面への定着性を確保している。なお、より良好な光硬化性を得るという観点から、上記単官能アクリレート系モノマーの重量比の上限は、9 0 質量%以下であることが好ましく、8 5 質量%以下であることがより好ましく、8 0 質量%以下であることがさらに好ましく、7 8 質量%以下であることが特に好まし

50

い。

【 0 0 3 5 】

単官能アクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、ベンジルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、(2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル) メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、n-ステアシルアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコールアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-(2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレートなどが挙げられる。上述した(メタ)アクリレート化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。これらのなかでも、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレートは、単官能アクリレート系モノマーの中でも光硬化後の柔軟性に特に優れているため、転写紙を湾曲させた際のクラックの発生を好適に防止できる。

【 0 0 3 6 】

(b) 単官能 N - ビニル化合物モノマー

単官能 N - ビニル化合物モノマーは、窒素含有化合物の窒素(N)原子にビニル基が1つ結合した化合物である。ここでいう「ビニル基」は、 $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 -$ (ここで、 R^1 は水素原子又は有機基である)を指す。

かかる単官能 N - ビニル化合物モノマーは、光硬化後の延伸性を高めてクラックの発生を抑制できる。そして、単官能 N - ビニル化合物モノマーは、光硬化性モノマーの中でも優れた光硬化性を有しており、転写紙の表面への定着性を向上させる機能を有している。このため、ここに開示されるインクジェットインクでは、光硬化性モノマー成分の総重量を100質量%としたときの単官能 N - ビニル化合物モノマーの重量比を2質量%以上とすることによって、十分な光硬化性を確保し、無機基材への定着性を向上させている。なお、より良好な定着性を得るという観点から、上記単官能 N - ビニル化合物モノマーの重量比は、3質量%以上であることが好ましく、4質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましい。

一方で、単官能 N - ビニル化合物モノマーを添加すると、硬化後のインクの剛性が高くなる(柔軟性が低下する)傾向がある。このため、光硬化後のクラックの発生を防止するという観点から、ここに開示されるインクジェットインクでは、単官能 N - ビニル化合物モノマーの重量比が20質量%以下に設定されている。なお、光硬化後のクラックの発生をより好適に防止するという観点から、N - ビニル化合物モノマーの含有量の上限は、17質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、13質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下が特に好ましい。

【 0 0 3 7 】

上記 N - ビニル化合物モノマーは、例えば、下記一般式(1)で表される。

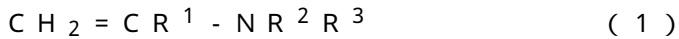
10

20

30

40

50



上記一般式(1)中、 R^1 は水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基、ベンジル基またはハロゲン基である。なかでも、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^2 、 R^3 は、水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基、アセチル基($\text{CH}_3\text{CO}-$)および芳香族基から選択される基であり得る。なお、 R^2 、 R^3 の各々は同じであってもよく異なってもよい。置換基を有してよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基およびアセチル基における炭素原子の総数は1～20であり得る。また、上記置換基を有してよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基およびアセチル基は鎖状または環状であり得るが、鎖状であることが好ましい。また、芳香族基は、置換基を有してよいアリール基である。上記芳香族基における炭素原子の総数は6～36である。上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基、アセチル基および芳香族基が有し得る置換基は、例えば、水酸基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を包含する。また、上記一般式(1)中、 R^2 と R^3 とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0038】

上記単官能N-ビニル化合物モノマーの一好適例としては、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルピロリジン、N-ビニルアジリジン、N-ビニルアゼチジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルモルホリン、N-ビニルピラゾール、N-ビニルバレロラクタム、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。これらのなかでも、N-ビニル-2-カプロラクタムは、単官能N-ビニル化合物モノマーの中でも光硬化性が高く、転写紙の表面への定着性をより好適に向上できる。

【0039】

(c) 多官能ビニルエーテル系モノマー

多官能ビニルエーテル系モノマーは、ビニルエーテル基を分子内に少なくとも2つ含む化合物である。ここでいう「ビニルエーテル基」は、 $-\text{O}-\text{CH}=\text{CHR}^1$ (ここで、 R^1 は水素原子又は有機基である)を指す。かかる多官能ビニルエーテル系モノマーを添加することにより、UV照射時の光硬化速度が速く、かつ、光硬化性に優れた光硬化性モノマー成分を得ることができる。さらに、多官能ビニルエーテル系モノマーは、光硬化性に優れたモノマーのなかでは硬化後の剛性が低い(柔軟性に優れている)という特性を有している。このため、ここに開示されるインクジェットインクでは、光硬化性モノマー成分の総重量を100質量%としたときの多官能ビニルエーテル系モノマーの重量比を2質量%以上とすることによって、十分な光硬化性を確保しつつ、光硬化後の柔軟性の低下を抑制している。なお、より好適な光硬化性を確保するという観点から、上記多官能ビニルエーテル系モノマーの重量比は、5質量%以上であることが好ましく、7質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、15質量%以上であることが特に好ましい。

一方で、硬化後の柔軟性という点のみで見ると、上述した単官能アクリレート系モノマーの方が多官能ビニルエーテル系モノマーよりも優れている。このため、多官能ビニルエーテル系モノマーの含有量が多くなりすぎて、単官能アクリレート系モノマーの含有量が少なくなると、光硬化後の柔軟性が不足してクラックが生じる可能性がある。かかる観点から、ここに開示されるインクジェットインクでは、多官能ビニルエーテル系モノマーの重量比が40質量%以下に設定されている。なお、光硬化後のクラックをより確実に防止するという観点から、多官能ビニルエーテル系モノマーの上限は、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下がさらに好ましく、20質量%以

10

20

30

40

50

下が特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

上記多官能ビニルエーテル系モノマーの一好適例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ポ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、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリ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、ネオペンチルグリコ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、ノナンジオールジビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル等が挙げられる。これらのなかでも、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、1, 4 - シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルは、基材表面への定着性と光硬化後の柔軟性を高いレベルで両立できるため特に好ましい。

【 0 0 4 1 】

(d) 他のモノマー

ここに開示されるインクジェットインクの光硬化性モノマー成分は、本発明の効果が著しく妨げられない範囲内で、上述した (a) ~ (c) のモノマー以外のモノマー (他のモノマー) を含んでいてもよい。

かかる他のモノマーの一例として、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を分子内に少なくとも2つ含む多官能アクリレート系モノマーが挙げられる。この多官能アクリレート系モノマーの好適例として、1, 9 - ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、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、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサ - 1, 4 - ジメタノールジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサ - 1, 3 - ジメタノールジ (メタ) アクリレート、1, 4 - シクロヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A E O 3 . 8 モル付加物ジアクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールオクタントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、ソルビトールトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロキシテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールテトラ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

また、多官能アクリレート系モノマー以外の他のモノマーの一例として、ブチルビニルエーテル、ブチルプロペニルエーテル、ブチルブテニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、フェニルアリルエーテル、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチ

10

20

30

40

50

ロールプロパントリ（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、アクリル酸付加物等が挙げられる。

【0042】

なお、本発明の効果を好適に発揮させるという観点から、光硬化性モノマー成分は、（a）～（c）のモノマー以外のモノマー（他のモノマー）を実質的に含有しない方が好ましい場合がある。なお、ここでいう「実質的に含有しない」とは、他のモノマー特有の効果を発揮させる目的で当該他のモノマーが添加されていないことを指す。すなわち、他のモノマーと解釈され得る成分が原料や製造工程等に由来して不可避免的に含まれるような場合は、本明細書における「他のモノマーを実質的に含有しない」の概念に包含される。例えば、上記他のモノマーの重量比が1質量%以下（好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下、さらに好ましくは0.001質量%以下、特に好ましくは0.0001質量%以下）である場合、「他のモノマーを実質的に含有せず、上記（a）～（c）のモノマーから光硬化性モノマー成分が構成されている」ということができる。

10

【0043】

（3）その他の成分

ここに開示されるインクジェットインクは、本発明の効果を損なわない範囲で、インクジェットインク（典型的には、無機基材用インクジェットインクおよび光硬化性インクジェットインク）に用いられ得る公知の添加剤（例えば、分散剤、光重合開始剤、重合禁止剤、バインダ、粘度調整剤等）を、必要に応じてさらに含有してもよい。なお、上記添加剤の含有量は、その添加目的に応じて適宜設定すればよく、本発明を特徴づけるものではないため、詳しい説明は省略する。

20

（a）分散剤

ここに開示されるインクジェットインクは、分散剤を含んでもよい。分散剤としては、例えばカチオン系分散剤が用いられる。かかるカチオン系分散剤は、酸塩基反応によって無機顔料の表面に効率良く付着するため、リン酸系分散剤などの他の分散剤と異なり、上記した無機顔料の凝集を抑制して好適に分散させることができる。かかるカチオン系分散剤の一例としてアミン系分散剤が挙げられる。かかるアミン系分散剤は、立体障害により無機顔料が凝集することを防止すると共に、当該無機顔料を安定化させることができる。また、無機顔料の粒子に同一の電荷を付与することができるため、この点においても、無機顔料の凝集を好適に防止することができる。このため、インクの粘度を好適に低下させて印刷性を大きく向上させることができる。かかるアミン系分散剤の例としては、脂肪酸アミン系分散剤、ポリエステルアミン系分散剤などが挙げられ、例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社製のDISPERBYK-2013など好ましく用いることができる。

30

【0044】

（b）光重合開始剤

ここに開示されるインクジェットインクは、光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、従来から使用されている光重合開始剤を適宜選択し得る。かかる光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤やアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤などのラジカル系光重合開始剤が挙げられる。かかるアルキルフェノン系光重合開始剤としては、例えば、
 - アミノアルキルフェノン系光重合開始剤（例えば、2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1、2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル〕-1-〔4-（4-モルホリニル）フェニル〕-1-ブタノンなど）が好ましく用いられる。また、アルキルフェノン系光重合開始剤の他の例として、
 - ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤（1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル）-ベンジル〕フェニル〕-2-メチ

40

50

ル - プロパン - 1 - オンなど)を用いることができる。

上記した種々の光重合開始剤の中でも、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンなどの - アミノアルキルフェノン系光重合開始剤は、高い反応性を発揮してインクの硬化速度を向上させることができ、薄膜硬化性や表面硬化性に優れているため、特に好ましく用いることができる。

【 0 0 4 5 】

(c) 重合禁止剤

ここに開示されるインクジェットインクは、重合禁止剤を含んでもよい。かかる重合禁止剤を添加することにより、使用前に光硬化性モノマー成分が重合・硬化することを抑制できるため、インクの保存を容易にすることができる。重合禁止剤には、上記 (a) ~ (c) のモノマーを含む光硬化性モノマー成分の光硬化性を著しく低下させない限りにおいて、光硬化型インクジェットインク分野において従来から使用されているものを特に制限なく使用できる。かかる重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メトキノン、ジ - t - ブチルハイドロキノン、P - メトキシフェノール、ブチルヒドロキシトルエン、ニトロソアミン塩等が挙げられる。これらに含まれる化合物の中でもN - ニトロフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩は、長期保存における安定性に優れているため特に好適である。

【 0 0 4 6 】

2 . インクジェットインクの調製

次に、ここに開示されるインクジェットインクを調製 (製造) する手順について説明する。ここに開示されるインクジェットインクは、上記した各材料を所定の割合で混合した後に、無機固形分の解砕・分散を行うことによって調製され得る。図 1 はインクジェットインクの製造に用いられる攪拌粉碎機を模式的に示す断面図である。なお、以下の説明は、ここで開示されるインクジェットインクを限定することを意図したものではない。

【 0 0 4 7 】

ここに開示されるインクジェットインクを製造する際には、先ず、上述した各々の材料を秤量して混合し、当該インクの前駆物質であるスラリーを調製する。

次に、図 1 に示すような攪拌粉碎機 1 0 0 を用いて、スラリーの攪拌と無機固形分 (無機顔料およびガラス) の粉碎を行う。具体的には、上記したスラリーに粉碎用ビーズ (例えば、直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズ) を添加した後に、供給口 1 1 0 から攪拌容器 1 2 0 内にスラリーを供給する。この攪拌容器 1 2 0 内には、複数の攪拌羽 1 3 2 を有したシャフト 1 3 4 が収容されている。かかるシャフト 1 3 4 の一端はモータ (図示省略) に取り付けられており、当該モータを稼働させてシャフト 1 3 4 を回転させることによって複数の攪拌羽 1 3 2 でスラリーを送液方向 A の下流側に送り出しながら攪拌する。この攪拌の際に、スラリーに添加された粉碎用ビーズによって無機固形分が粉碎され、微粒化した無機固形分がスラリー中に分散される。

【 0 0 4 8 】

そして、送液方向 A の下流側まで送り出されたスラリーは、フィルター 1 4 0 を通過する。これによって、粉碎用ビーズや微粒化されなかった無機固形分がフィルター 1 4 0 によって捕集され、微粒化された無機固形分が十分に分散されたインクジェットインクが排出口 1 5 0 から排出される。このときのフィルター 1 4 0 の孔径を調節することによって、インクジェットインク中の無機固形分の最大粒子径を制御できる。

【 0 0 4 9 】

3 . 転写紙の製造方法 (印刷方法)

次に、ここに開示されるインクジェットインクを用いて、無機基材用転写紙を製造する方法 (転写紙の表面に画像を描画する印刷方法) を説明する。

図 2 はインクジェット装置の一例を模式的に示す全体図である。図 3 は図 2 中のインクジェット装置のインクジェットヘッドを模式的に示す断面図である。

【 0 0 5 0 】

ここに開示されるインクジェットインクは、図 2 に示すインクジェット装置 1 のインク

10

20

30

40

50

ジェットヘッド 10 内に貯蔵される。かかるインクジェット装置 1 は、4 個のインクジェットヘッド 10 を備えており、各々のインクジェットヘッド 10 には、ブラック (K)、シアン (C)、イエロー (Y)、マゼンダ (M) の異なる 4 色のインクが貯蔵される。そして、各々のインクジェットヘッド 10 は、印刷カートリッジ 40 の内部に収容されている。かかる印刷カートリッジ 40 は、ガイド軸 20 に挿通されており、当該ガイド軸 20 の軸方向 X に沿って往復動するように構成されている。また、図示は省略するが、このインクジェット装置 1 は、ガイド軸 20 を垂直方向 Y に移動させる移動手段を備えている。これによって、転写紙の台紙 W の所望の位置に向けてインクジェットヘッド 10 からインクを吐出することができる。

【0051】

10

図 2 に示すインクジェットヘッド 10 には、例えば、図 3 に示されるようなピエゾ型のインクジェットヘッドが用いられる。かかるピエゾ型のインクジェットヘッド 10 には、ケース 12 内にインクを貯蔵する貯蔵部 13 が設けられており、当該貯蔵部 13 が送液経路 15 を介して吐出部 16 と連通している。この吐出部 16 には、ケース 12 外に開放された吐出口 17 が設けられていると共に、当該吐出口 17 に対向するようにピエゾ素子 18 が配置されている。かかるインクジェットヘッド 10 では、ピエゾ素子 18 を振動させることによって、吐出部 16 内のインクを吐出口 17 から台紙 W (図 2 参照) に向けて吐出する。

【0052】

20

そして、図 2 に示すインクジェット装置 1 のガイド軸 20 には、UV 照射手段 30 が取り付けられている。かかる UV 照射手段 30 は、印刷カートリッジ 40 に隣接するように配置されており、印刷カートリッジ 40 の往復動に伴って移動し、インクが付着した台紙 W に紫外線を照射する。これによって、台紙 W の表面に付着した直後にインクが硬化するため、多孔質定着層等の定着層が台紙 W の表面に形成されていなくても、十分な厚みのインクを転写紙 (台紙 W) の表面に定着させることができる。

【0053】

以上の手順で製造された無機基材用転写紙は、台紙 W と、インクジェットインクの硬化物を含む画像部とを備える。上述したように、ここに開示されるインクジェットインクは、硬化後に十分な柔軟性を有する光硬化性モノマー成分を含んでいるため、転写紙を湾曲させた際に画像部にクラックが生じることを防止できる。

30

【0054】

4. 無機製品の製造方法

上述した転写紙は、装飾部を有する無機製品の製造に使用される。かかる製造方法は、上記転写紙を無機基材に貼り付ける工程と、無機基材を焼成する工程とを包含する。

【0055】

ここに開示される技術における装飾対象である無機基材は、本発明の効果が発揮される限りにおいて特に限定されず、一般的な無機基材を特に制限なく使用できる。かかる無機基材の一例として、陶磁器やセラミックタイル等のセラミック基材や、ガラス基材や、金属基材等が挙げられる。また、かかる無機基材の形状についても、特に限定されず、所望の形状の基材を使用し得る。上述したように、ここに開示されるインクジェットインクを用いて作製された転写紙は、画像部が十分な柔軟性を有しているため、無機基材の形状に応じて転写紙を湾曲させた場合に画像 (硬化後のインク) にクラックが生じることが防止されている。このため、ここに開示される製造方法は、転写紙を湾曲させる必要がある形状の無機基材 (典型的には曲面や凹凸等を有した無機基材) の製造に特に好適に使用できる。

40

【0056】

上記の通り、ここに開示される製造方法では、無機基材の表面に転写紙を貼り付ける。転写紙を無機基材に貼り付ける手段は、特に限定されず、公知の手段を特に制限なく採用できる。例えば、台紙の表面に水溶性の粘着層を形成し、当該粘着層を濡らすことによって、無機基材の表面に転写紙を好適に貼り付けることができる。なお、ここに開示される

50

インクジェットインクによると、このような水溶性の粘着層が台紙の表面に形成されている場合でも、印刷対象の表面にインクを好適に定着させることができる。

【 0 0 5 7 】

ここに開示される製造方法では、次に、転写紙が貼り付けられた無機基材を 5 0 0 ~ 1 2 0 0 (好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0 0、より好ましくは 6 0 0 ~ 9 0 0) の範囲内で最高焼成温度が設定される条件で焼成する。これによって、転写紙の台紙とモノマーが硬化した樹脂成分とが焼失すると共に、無機固形分中のガラスが融解する。そして、焼成後に無機基材が冷却されることによって、融解したガラスが固化し、無機顔料が基材表面に定着する。これによって、転写紙に描画された画像が無機基材に転写され、所望の装飾部(画像)を有する無機製品が製造される。

10

【 0 0 5 8 】

[試験例]

以下、本発明に関する試験例を説明するが、かかる試験例は本発明を限定することを意図したものではない。

【 0 0 5 9 】

< インクジェットインク >

無機固形分と光硬化性モノマー成分とを含む 2 9 種類のインクジェットインク(例 1 ~ 2 9)を調製した。具体的には、表 1 ~ 表 3 に示す質量比で各原料を混合したスラリーを調製し、粉碎用ビーズ(直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズ)を使用した粉碎・分散処理を行うことによって例 1 ~ 2 9 のインクを得た。なお、表中の質量比は、特に言及している項目を除き、インクの総重量を 1 0 0 質量%とした場合の値である。また、本試験例では、無機固形分と光硬化性モノマー成分の他に、1 3 . 6 質量%の分散剤(ビッケミー・ジャパン株式会社製: D I S P E R B Y K - 2 0 1 3)と、1 . 6 質量%の光重合開始剤(IGM R E S I N S 社製: O m n i r a d 8 1 9)と、0 . 2 質量%の重合禁止剤(富士フィルム和光純薬株式会社製: Q - 1 3 0 1 (N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム))も添加した。

20

【 0 0 6 0 】

なお、本試験例で使用した無機固形分について、表 1 ~ 3 中の「イエロー」は、ジルコン系の黄色の無機顔料(ジルコンブラセオジウム)である。また、「シアン」は、ジルコン系のシアンの無機顔料(ジルコンバナジウム)である。そして、「ブラック」は、スピネル系の黒色の無機顔料(スピネルブラック)である。そして、「ガラス」は、軟化点 5 5 0 のホウケイ酸ガラスである。

30

【 0 0 6 1 】

また、本試験で使用した単官能アクリレート系モノマーについて、表中の「B Z A」は、ベンジルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)であり、「P H E A」は、フェノキシエチルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)であり、「C T F A」は、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)である。単官能 N - ビニル化合物モノマーについて、「N V C」は、N - ビニルカプロラクタム(東京化成株式会社製)である。多官能ビニルエーテル系モノマーについて、「T E G D V E」は、トリエチレングリコールジビニルエーテル(日本カーバイド株式会社製)であり、「D E G D V E」は、ジエチレングリコールジビニルエーテル(日本カーバイド株式会社製)であり、「C H D V E」は、1 , 4 - シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル(日本カーバイド株式会社製)である。また、例 2 8、2 9 では、多官能ビニルエーテル系モノマーの代わりに、単官能ビニルエーテル系モノマー(E H V E : 2 - エチルヘキシルビニルエーテル、日本カーバイド株式会社製)を使用した。

40

【 0 0 6 2 】

< 評価試験 >

(1) 転写紙の作製

上記した各例のインクを、インクジェット装置(富士フィルム株式会社製: マテリアルプリンター(D M P - 2 8 3 1))を使用し、水溶性の糊剤塗布層を有した台紙(丸繁紙工

50

株式会社製)の表面に吐出した。そして、台紙の表面に付着したインクにUVを照射することによって、厚み50～100μmのインク硬化物(画像)が形成された無機基材用転写紙を作製した。

【0063】

(2) 光硬化性の評価

作製した転写紙の表面を紙製のウエスで拭き取り、ウエスの表面を目視で観察した。そして、未硬化のインクがウエスに付着していなかった場合を好適な光硬化性を有している(可)と評価した。一方、インクがウエスに付着していた場合を硬化性が不足している(不可)と評価した。評価結果を表1～3に示す。

【0064】

(3) 耐曲げ性

画像が形成された面が山折りになるように転写紙を折り曲げ、折り目部分に白化やクラック等が生じていないかを目視で観察した。そして、白化やクラック等の外観の変化が生じていなかった場合を十分な耐曲げ性(柔軟性)を有している(可)と評価し、白化や亀裂等が生じていた場合を耐曲げ性(柔軟性)が不足している(不可)と評価した。評価結果を表1～3に示す。

【0065】

(3) 耐擦過性

転写紙の表面を紙製のウエスで擦り、画像が台紙から脱落・剥離していないかを目視で観察した。そして、塗膜の外観に変化がなかった場合を十分な耐擦過性を有している(可)と評価し、画像の脱落・剥離が生じたものを耐擦過性が不足している(不可)と評価した。評価結果を表1～3に示す。

【0066】

【表1】

		表1									
組成 (質量%)	原料名	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
	無機顔料	イエロー	9.1	-	-	-	-	-	-	-	-
		シアン	-	-	-	9.1	-	-	-	9.1	-
		ブラック	-	9.1	9.1	-	9.1	9.1	9.1	-	9.1
	ガラス		31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6
	分散剤		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
	単官能 アクリレートモノマー	BZA	42.2	42.2	34.3	30.8	30.8	26.4	25.5	17.6	-
		PHEA	-	-	-	-	-	-	-	-	30.8
		CTFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	単官能 Nビニルエーテルモノマー	NVC	0.9	0.9	8.8	8.8	8.8	0.9	8.8	8.8	4.4
	多官能 ビニルエーテルモノマー	TEGDVE	0.9	0.9	0.9	4.4	4.4	8.8	17.6	17.6	8.8
		DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CHDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	単官能 ビニルエーテルモノマー	EHVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合開始剤		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	重合禁止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
単官能アクリレートモノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)		96	96	78	70	70	60	58	40	40	70
単官能Nビニル化合物モノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)		2	2	20	20	20	20	2	20	20	10
多官能ビニルエーテルモノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)		2	2	2	10	10	20	40	40	40	20
評価	UV硬化性	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	耐曲げ性	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可
	耐擦過性	可	可	可	可	可	可	可	可	可	可

【0067】

10

20

30

40

50

【表 2】

		表2										
組成 (質量%)	原料名	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	
	無機顔料	イエロー	-	-	-	-	9.1	9.1	-	-	-	-
		シアン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ブラック	9.1	9.1	9.1	9.1	-	-	9.1	9.1	9.1	9.1
	ガラス		31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6
	分散剤		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
	単官能 アクリレートモノマー	BZA	-	-	-	-	-	43.1	43.1	39.4	30.8	43.1
		PHEA	26.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CTFA	-	30.8	26.4	30.8	30.8	-	-	-	-	-
	単官能 Nビニルエーテルモノマー	NVC	4.4	4.4	4.4	4.4	6.6	-	-	-	-	0.9
	多官能 ビニルエーテルモノマー	TEGDVE	13.2	8.8	-	-	6.6	0.9	0.9	4.4	13.2	-
		DEGDVE	-	-	13.2	-	-	-	-	-	-	-
		CHDVE	-	-	-	8.8	-	-	-	-	-	-
	単官能 ビニルエーテルモノマー	EHVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合開始剤		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	重合禁止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
単官能アクリレートモノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)		60	70	60	70	70	98	98	90	70	98	
単官能Nビニル化合物モノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)		10	10	10	10	15	0	0	0	0	2	
多官能ビニルエーテルモノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)		30	20	30	20	15	2	2	10	30	0	
評価	UV硬化性	可	可	可	可	可	不可	不可	不可	不可	不可	
	耐曲げ性	可	可	可	可	可	-	-	-	-	-	
	耐擦過性	可	可	可	可	可	-	-	-	-	-	

10

20

【0068】

【表 3】

表3											
組成 (質量%)	原料名		例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27	例28	例29
	無機顔料	イエロー	-	9.1	-	-	-	9.1	-	-	9.1
		シアン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ブラック	9.1	-	9.1	9.1	9.1	-	9.1	9.1	-
	ガラス		31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6	31.6
	分散剤		13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6	13.6
	単官能 アクリレートモノマー	BZA	29.9	22.0	21.1	13.2	13.2	25.1	8.8	38.7	30.8
		PHEA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CTFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	単官能 Nビニルエーテルモノマー	NVC	13.2	13.2	0.9	13.2	8.8	10.1	13.2	0.9	4.4
	多官能 ビニルエーテルモノマー	TEGDVE	0.9	8.8	22.0	17.6	22.0	8.8	22.0	-	-
		DEGDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CHDVE	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	単官能 ビニルエーテルモノマー	EHVE	-	-	-	-	-	-	-	4.4	8.8
	重合開始剤		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	重合禁止剤		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
単官能アクリレートモノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)			68	50	48	30	30	57	20	88	70
単官能Nビニル化合物モノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)			30	30	2	30	20	23	30	2	10
ビニルエーテルモノマーの重量比 (vsモノマーの総重量)			2	20	50	40	50	20	50	10	20
評価	UV硬化性		可	可	可	可	可	可	可	不可	不可
	耐曲げ性		不可	不可	不可	不可	可	不可	不可	-	-
	耐擦過性		可	可	可	可	不可	可	可	-	-

30

40

【0069】

表1～表3に示すように、例1～15では、光硬化性、耐曲げ性、耐擦過性の何れの点においても好適な結果が得られた。このことから、単官能アクリレート系モノマーと、単官能N-ビニル化合物モノマーと、多官能ビニルエーテル系モノマーとを所定の割合で混合した光硬化性モノマー成分を使用することにより、光硬化性と柔軟性とが高いレベルで両立できることが確認された。

【0070】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々

50

に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

【 0 0 7 1 】

1	インクジェット装置	
1 0	インクジェットヘッド	
1 2	ケース	
1 3	貯蔵部	
1 5	送液経路	
1 6	吐出部	
1 7	吐出口	10
1 8	ピエゾ素子	
2 0	ガイド軸	
3 0	UV照射手段	
4 0	印刷カートリッジ	
1 0 0	攪拌粉碎機	
1 1 0	供給口	
1 2 0	攪拌容器	
1 3 2	攪拌羽	
1 3 4	シャフト	
1 4 0	フィルター	20
1 5 0	排出口	
A	送液方向	
X	ガイド軸の軸方向	
Y	ガイド軸の垂直方向	

30

40

50

【 図面 】

【 図 1 】

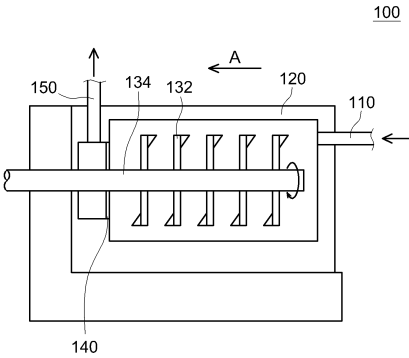


FIG.1

【 図 2 】

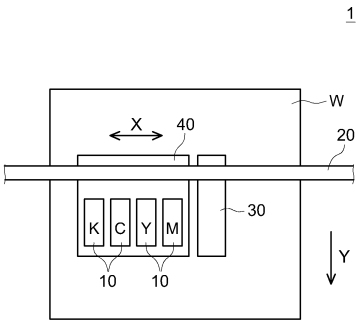


FIG.2

【 図 3 】

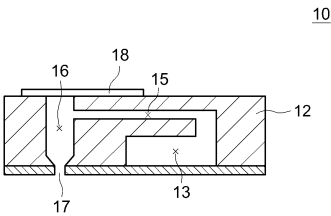


FIG.3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

日本国愛知県名古屋市西区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

審査官 林 建二

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 0 9 1 8 3 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 3 5 8 8 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 1 / 1 6 1 8 1 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 6 3 0 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 1 3 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 3 9 0 0 8 (J P , A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0
B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2
C 0 4 B 4 1 / 8 0 - 4 1 / 9 1
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)