

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-119243

(P2013-119243A)

(43) 公開日 平成25年6月17日(2013.6.17)

(51) Int.Cl.

| | | |
|-------------|--------------|------------------|
| B41M | 5/00 | (2006.01) |
| B41J | 2/01 | (2006.01) |
| C09D | 11/00 | (2006.01) |

F 1

| | |
|--------|-------|
| B 41 M | 5/00 |
| B 41 J | 3/04 |
| C 09 D | 11/00 |

| |
|---------|
| A |
| 1 O 1 Y |
| C O 9 D |

テーマコード(参考)

| |
|-----------|
| 2 C 0 5 6 |
| 2 H 1 8 6 |
| 4 J 0 3 9 |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号

特願2011-269458 (P2011-269458)

(22) 出願日

平成23年12月8日 (2011.12.8)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタ株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目7番2号

(74) 代理人 100105050

弁理士 驚田 公一

(74) 代理人 100155620

弁理士 木曾 孝

(74) 代理人 100131587

弁理士 飯沼 和人

(72) 発明者 ▲高▼林 敏行 東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタＩＪ株式会社内

(72) 発明者 真角 智

東京都日野市さくら町1番地 コニカミノルタＩＪ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】ゲル化の安定性とインク液滴の光硬化性を両立する光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】色材、ゲル化剤、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、ゾルゲル相転移する光硬化型インクジェットインクのインク液滴を、記録ヘッドから吐出させて記録媒体上に付着させる工程と、記録媒体上に着弾した液滴にLED光源からの光を照射して液滴を硬化させる工程とを有する画像形成方法を提供する。ゲル化剤はインク全体に対し1.0～7.0質量%の範囲内で含有される。光重合性化合物は、分子量280～1500であり、かつC₁₀gP値が4～7の範囲内にある(メタ)アクリレート化合物と、ポリエステルアクリレートオリゴマーとを含む。インク全体に対し、(メタ)アクリレート化合物は10～40質量%の範囲内で含有され、ポリエステルアクリレートオリゴマーは5.0～20.0質量%の範囲内で含有される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色材、ゲル化剤、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、温度によりゾルゲル相転移する光硬化型インクジェットインクのインク液滴を、インクジェット記録ヘッドから吐出させて記録媒体上に付着させる工程と、前記記録媒体上に着弾した液滴に LED 光源からの光を照射して前記インク液滴を硬化させる工程と、を有し、

前記ゲル化剤の含有量は、前記インク全体の質量に対し 1.0 ~ 7.0 質量 % の範囲内であり、

前記光重合性化合物は、分子量が 280 ~ 1500 の範囲内であり、かつ、ClogP 値が 4.0 ~ 7.0 の範囲内にある (メタ) アクリレート化合物と、ポリエステルアクリレートオリゴマーとを含み、10

前記 (メタ) アクリレート化合物の含有量は、前記インク全体の質量に対して 10 ~ 40 質量 % の範囲内であり、

前記ポリエステルアクリレートオリゴマーの含有量は、前記インク全体の質量に対して 5.0 ~ 20.0 質量 % の範囲内であり、

前記光は、370 ~ 410 nm にピーク照度 0.5 ~ 10.0 W/cm² を有し、かつ、前記光の光量は 350 mJ/cm² 未満である、画像形成方法。

【請求項 2】

前記 ClogP 値が 4.0 ~ 7.0 の範囲内にある (メタ) アクリレート化合物が、下記 (1) 及び (2) のうちの少なくとも一種の (メタ) アクリレート化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。20

(1) 分子内に (-C(CH₃)H-C(H₂)-O-)_m (m は 3 ~ 14 の整数) で表される構造をもつ三官能以上の (メタ) アクリレート化合物

(2) 分子内に環状構造を持つ二官能以上の (メタ) アクリレート化合物

【請求項 3】

前記ゲル化剤が、下記一般式 (G1) 及び (G2) で表される化合物うちの少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の画像形成方法。

一般式 (G1) : R₁-CO-R₂

一般式 (G2) : R₃-COO-R₄

(式中、R₁ ~ R₄ は、それぞれ独立に、炭素数 12 以上の直鎖部分を持ち、かつ分岐を持ってもよいアルキル鎖を表す。)30

【請求項 4】

請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の画像形成方法であって、

前記光硬化型インクジェットインクが記録媒体に着弾する時の記録媒体の温度を、前記光硬化型インクジェットインクのゾルゲル相転移温度の -20 ~ -10 の範囲内にすることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法であって、

前記 LED 光源のピーク照度を 1 ~ 5 W/cm² とすることを特徴とする画像形成方法。40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、簡易かつ安価に画像を形成できることから、各種印刷分野で用いられている。インクジェット記録方式の一つとして、紫外線硬化型インクの液滴を記録媒体に着弾させた後、紫外線を照射して硬化させて画像を形成する紫外線硬化型イン50

クジェット方式がある。紫外線硬化型インクジェット方式は、インク吸収性のない記録媒体においても、高い耐擦過性と密着性を有する画像を形成できることから、近年注目されつつある。

【0003】

紫外線硬化型インクジェットインクのピニング性を高める方法として、例えば、インクにゲル化剤を添加して、温度によりゾルゲル相転移させることが検討されている。即ち、高温で液体状態のインク液滴を吐出し、記録媒体に着弾させると同時に、インク液滴を冷却してゲル化させることで、ドットの合一を抑制することが検討されている。インクに添加されるゲル化剤としては、ステアロン等が開示されている（例えば、特許文献1及び2）。

10

【0004】

更に、紫外線硬化型インクジェットインクに使用する光源が、メタルハライドランプのような輻射熱が高い光源である場合、インク液滴が溶けてしまい、インク液滴の硬化膜表面の硬化不良を招く。そこで、インク液滴を硬化させるための光源をLED光源とすることが検討されている（例えば、特許文献3）。ところが、LED光源は光量が小さく、インク液滴の硬化膜内部の硬化性が十分でないという問題が生じことがある。

【0005】

インク液滴の硬化膜内部の硬化性を高めるために、紫外線硬化型インクジェットインクに、光重合性化合物としてオリゴマーを配合して、硬化膜内部の硬化性を向上させることができることが検討されている。前記オリゴマーの例としては、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が開示されている（例えば、特許文献4）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国公開2007/0058020号明細書

【特許文献2】国際公開第2007/025893号

【特許文献3】特開2011-25684号公報

【特許文献4】特開2009-132919号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

しかしながら、オリゴマーを含有する紫外線硬化型インクでは、オリゴマーが酸素阻害の影響を受け、インク液滴の硬化不良が生じることがあった。オリゴマーは、本来重合活性が低いために酸素阻害の影響を受けやすいためである。酸素阻害の影響を低減するべく、インクにゲル化剤を添加することが考えられる。ゲル化剤を添加することで、記録媒体に着弾したインク液滴が速やかにゲル化して、インク中に溶け込む酸素量を低減することができる。それにより、オリゴマーが酸素阻害の影響を受けにくくなる。

【0008】

しかし、インクに添加するオリゴマーの種類によってはゲル化が不安定になったり、インク液滴の硬化性が十分に得られないという問題が生じることがあった。

40

【0009】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、ゲル化剤の溶解安定性と、ゲル化の安定性と、インク液滴の硬化性を両立する光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、ゲル化剤の溶解安定性と、ゲル化の安定性と、インク液滴の硬化性とを両立するために、光硬化型インクジェットインクに、光重合性化合物として「特定の（メタ）アクリレート化合物」と「ポリエステルアクリレートオリゴマー」を配合することで、安定に再現性良くゲル化させることができ、かつ記録媒体に着弾したインク液滴を効率

50

的に硬化させる（つまり、LEDのような光量が小さい光源であっても硬化させることができる）ことを見出した。

【0011】

ゲル化が安定化する理由は限定されないが、前記両成分を配合することで、ゲル化剤の溶解と結晶化とのバランスがとれるためである。つまり、「特定の（メタ）アクリレート化合物」は、加熱条件下においてゲル化剤をインク中に適切に溶解し；「ポリエステルアクリレートオリゴマー」は、記録媒体に着弾したインク中のゲル化剤を適切に結晶化させる。本発明はこのような知見に基づきなされたものである。

【0012】

すなわち、本発明の第一は、以下の光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法に関する。
10

[1] 色材、ゲル化剤、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、温度によりゾルゲル相転移する光硬化型インクジェットインクのインク液滴を、インクジェット記録ヘッドから吐出させて記録媒体上に付着させる工程と、前記記録媒体上に着弾した液滴にLED光源からの光を照射して前記インク液滴を硬化させる工程と、を有し、

前記ゲル化剤の含有量は、前記インク全体の質量に対し1.0～7.0質量%の範囲内であり、

前記光重合性化合物は、分子量が280～1500の範囲内であり、かつ、C₁₀gP値が4.0～7.0の範囲内にある（メタ）アクリレート化合物と、ポリエステルアクリレートオリゴマーとを含み、
20

前記（メタ）アクリレート化合物の含有量は、前記インク全体の質量に対して10～40質量%の範囲内であり、

前記ポリエステルアクリレートオリゴマーの含有量は、前記インク全体の質量に対して5.0～20.0質量%の範囲内であり、

前記光は、370～410nmにピーク照度0.5～10.0W/cm²を有し、かつ、前記光の光量は350mJ/cm²未満である、画像形成方法。

【0013】

[2] 前記C₁₀gP値が4.0～7.0の範囲内にある（メタ）アクリレート化合物が、下記（1）及び（2）のうちの少なくとも一種の（メタ）アクリレート化合物であることを特徴とする[1]に記載の画像形成方法。
30

（1）分子内に(-C(CH₃)H-CH₂-O-)_m（mは3～14の整数）で表される構造をもつ三官能以上の（メタ）アクリレート化合物

（2）分子内に環状構造を持つ二官能以上の（メタ）アクリレート化合物

[3] 前記ゲル化剤が、下記一般式（G1）及び（G2）で表される化合物うちの少なくとも一種の化合物であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の画像形成方法。

一般式（G1）：R₁-CO-R₂

一般式（G2）：R₃-COO-R₄

（式中、R₁～R₄は、それぞれ独立に、炭素数12以上の直鎖部分を持ち、かつ分岐を持っても良いアルキル鎖を表す。）

[4] [1]から[3]のいずれか一項に記載の画像形成方法であって、
40

前記光硬化型インクジェットインクが記録媒体に着弾する時の記録媒体の温度を、前記光硬化型インクジェットインクのゾルゲル相転移温度の-20～-10の範囲内にすることを特徴とする画像形成方法。

[5] [1]～[4]のいずれか一項に記載の画像形成方法であって、

前記LED光源のピーク照度を1～5W/cm²とすることを特徴とする画像形成方法。
。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、ゲル化の安定性とインク液滴の硬化性を両立する光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法を提供することができ、画像品質が高く、画像の硬度や
50

画像の折り曲げ耐性に優れた画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】ライン記録方式のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図である。

【図2】シリアル記録方式のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図である。
。

【発明を実施するための形態】

【0016】

1. 光硬化型インクジェットインクについて

光硬化型インクジェットインクは、少なくとも色材、ゲル化剤、光重合性化合物及び光重合開始剤とを含む。 10

【0017】

光重合性化合物について

光重合性化合物は、光の照射により架橋又は重合する化合物である。本発明は、LED光源からの紫外線をインク液滴に照射してインク液滴を硬化させることを特徴とする。光重合性化合物は、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物であり、好ましくはラジカル重合性化合物である。

【0018】

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物(モノマー、オリゴマー、ポリマーあるいはこれらの混合物)である。ラジカル重合性化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。 20

【0019】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例には、不飽和カルボン酸とその塩、不飽和カルボン酸エステル化合物、不飽和カルボン酸ウレタン化合物、不飽和カルボン酸アミド化合物及びその無水物、アクリロニトリル、スチレン、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等が挙げられる。不飽和カルボン酸の例には、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等が含まれる。

【0020】

なかでも、ラジカル重合性化合物は、不飽和カルボン酸エステル化合物であることが好ましく、(メタ)アクリレート化合物であることがより好ましい。(メタ)アクリレート化合物は、モノマーだけでなく、オリゴマー、モノマーとオリゴマーの混合物、変性物、重合性官能基を有するオリゴマー等であってよい。 30

【0021】

本発明のインクジェットインクは、光重合性化合物として、分子量280~1500の範囲内であり、かつ、ClogP値が4.0~7.0の範囲内にある(メタ)アクリレート化合物(以下、「重合性化合物A」)と、ポリエステルアクリレートオリゴマーと、を含有する。

【0022】

重合性化合物Aについて

重合性化合物Aは、(メタ)アクリレート基を有する化合物であるが、(メタ)アクリレート基を2以上有していることがより好ましい。 40

【0023】

重合性化合物Aの分子量は、280~1500の範囲内にあることが好ましく、300~800の範囲内あることがより好ましい。インクジェット記録ヘッドからインク液滴を安定に吐出するためには、吐出温度でのインク粘度を7~14mPa·sの間にすることがある。分子量が280未満の重合性化合物とゲル化剤とを含有するインク組成物は、吐出温度前後でのインクの粘度変化が大きすぎるため、インクジェット記録ヘッドからの吐出を安定に行うためのインク組成物の温度を維持することが難しい。また、分子量が280以上の重合性化合物を選択することで、従来のラジカル重合性化合物を含有するインク

10

20

30

40

50

で問題となっていたインクそのものの臭気や印刷物の臭気の問題も解消できる。

【0024】

また、分子量が1500を超えるような重合性化合物とゲル化剤を有するインク組成物のゾル粘度は高すぎるため、インクジェットインクの組成物として適さない。

【0025】

重合性化合物AのC₁o_gP値は、4.0～7.0の範囲内にあることが好ましく、4.5～6.0の範囲内にあることがより好ましい。重合性化合物AのC₁o_gP値を4.0未満とすると、インクジェットインクが親水性になってしまい、ゲル化剤が溶解しにくく、加熱してもゲル化剤が完全に溶解しない場合がある。そのため、ゲル化が安定しない。また、重合性化合物AのC₁o_gP値が7.0を超えると、インク中における光重合開始剤・開始助剤の溶解性が低下して、硬化性が低下したり、インクジェット記録ヘッドからの吐出性が低下したりする。

10

【0026】

ここで「Log P値」とは、水と1-オクタノールに対する有機化合物の親和性を示す係数である。1-オクタノール／水分配係数Pは、1-オクタノールと水の二液相の溶媒に微量の化合物が溶質として溶け込んだときの分配平衡で、それぞれの溶媒中における化合物の平衡濃度の比であり、底10に対するそれらの対数Log Pで示す。すなわち、「log P値」とは、1-オクタノール／水の分配係数の対数值であり、分子の親疎水性を表す重要なパラメータとして知られている。

20

【0027】

「C Log P値」とは、計算により算出したLog P値である。C Log P値は、フラグメント法や、原子アプローチ法等により算出されうる。より具体的に、C₁o_gP値を算出するには、文献(C. Hansch及びA. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology" (John Wiley & Sons, New York, 1969))に記載のフラグメント法または下記市販のソフトウェアパッケージ1又は2を用いればよい。

30

ソフトウェアパッケージ1: MedChem Software (Release 3.54, 1991年8月、Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA)

30

ソフトウェアパッケージ2: Chem Draw Ultra ver. 8.0. (2003年4月、CambridgeSoft Corporation, USA)

【0028】

本願明細書等に記載したC₁o_gP値の数値は、ソフトウェアパッケージ2を用いて計算した「C Log P値」である。

【0029】

インクジェットインクにおける重合性化合物Aの含有量は、10～40質量%の範囲内であることが好ましい。10質量%未満であると、インクが親水的になり、ゲル化剤の溶解性が低下して、ゲル化の安定性が低下する。40質量%を超えると、インク液滴を硬化したときに収縮が大きくなり、印刷物がカールしてしまい、画像を折り曲げた時に画像膜が割れてしまうことがある。

40

【0030】

重合性化合物Aのより好ましい例には、(1)分子内に(-C(CH₃)H-CH₂-O-)_m(mは3～14の整数)で表される構造を有する、三官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物、(2)分子内に環状構造を持つ二官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物が含まれる。これらの重合性化合物は、光硬化性が高く、かつ硬化したときの収縮が抑制されており、更にゾルーゲル相転移の繰り返し再現性がより向上する。

【0031】

(1)分子内に(-C(CH₃)H-CH₂-O-)_m(mは3～14の整数)で表さ

50

れる構造を有する、三官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物とは、例えば、3以上の水酸基を有する化合物の水酸基をプロピレンオキシド変性し、得られた変性物を(メタ)アクリル酸でエステル化したものである。この化合物の具体例には、3PO変性トリメチロールプロパントリアクリレートPhotomer 4072(分子量471、ClrogP4.90、Cognis社製)、3PO変性トリメチロールプロパントリアクリレートMiramer M360(分子量471、ClrogP4.90、Miwon社製)などが含まれる。

【0032】

(2) 分子内に環状構造を持つ二官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物とは、例えば、2以上の水酸基とトリシクロアルカンとを有する化合物の水酸基を、(メタ)アクリル酸でエステル化したものである。この化合物の具体例には、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートNKエステルA-DCP(分子量304、ClrogP4.69)、およびトリシクロデカンジメタノールジメタクリレートNKエステルDCP(分子量332、ClrogP5.12)などが含まれる。

10

【0033】

重合性化合物Aの別の具体例としては、1,10-デカンジオールジメタクリレートNKエステルDOD-N(分子量310、ClrogP5.75、新中村化学社製)なども含まれる。

20

【0034】

ポリエステルオリゴマーについて

本発明のインクジェットインクは、重合性化合物としてポリエステルアクリレートオリゴマーを含有する。ポリエステルアクリレートオリゴマーは、平均官能基数2以上(1分子に2以上の(メタ)アクリル基を平均して有していること)が光硬化性向上の観点で好ましい。ポリエステルアクリレートオリゴマーとは、水酸基を有するポリエステルオリゴマーを(メタ)アクリル酸でエステル化した化合物である。

20

【0035】

本発明のポリエステルアクリレートオリゴマーの25における粘度は、40~1000mPa·sであることが好ましく、50~700mPa·sであることが吐出安定性の観点でより好ましい。

30

【0036】

本発明のインクジェットインクにおけるポリエステルアクリレートオリゴマーの含有量は、5.0~20.0質量%であることが好ましく、7.0~15.0質量%であることがより好ましい。インクジェットインクにおけるポリエステルアクリレートオリゴマーの含有量が、5質量%未満であると、安定にゲル化(結晶化)させることができない場合があり;また20質量%を超えると、ゾル化したインクの粘度が高くなるだけでなくゾル化時(高温時)のゲル化剤の溶解性を劣化させてしまうため、本発明のインクジェットインク組成物として適さない。ポリエステルアクリレートオリゴマーの作用メカニズムは限定されないが、弱い極性を有しているエステル基を多数持つポリエステルアクリレートオリゴマーと、前述の疎水性が比較的高い重合性化合物Aとが均一に混和している系において、ゾル化時(高温時)には疎水性部と親水性部(極性基)を有するゲル化剤が高い均一性を維持しつつ安定に存在(=相溶)でき、かつ、冷却時にはゲル化(結晶化)が速やかに生じインクの合一を効果的に阻止できると推測している。このような効果が発現できる含有量が、5.0~20.0質量%である。また、インキ・インク・塗料などで用いられるアクリレートオリゴマーとしては、ウレタンアクリレートオリゴマーもよく知られているが、ウレタン基の持つ強い極性の影響で、ゾル化時(高温時)の相溶性が損なわれたり、冷却時のゲル化(結晶化)が阻害されたりして、ゲル化剤を用いたインク組成物では使えないことを見出した。

40

【0037】

ポリエステルアクリレートオリゴマーの具体例としては、下記のものが挙げられるが、この限りではない。

50

BASF社製Laromer PE9074：平均官能基数2、25 粘度7000～13000mPa・s。

Sartomer社製CN2270：平均官能基数2、25 粘度55mPa・s、CN2273：平均官能基数2、25 粘度100mPa・s、CN2303：平均官能基数6、25 粘度350mPa・s、CN2302：平均官能基数16、25 粘度300mPa・s、ETERNAL CHEMICAL社製ETERCURE6361-100：平均官能基数8、25 粘度200mPa・s、ETERCURE6362-100：平均官能基数12～15、25 粘度600mPa・s。

東亞合成社製M-6200：平均官能基数2、25 粘度700～3700mPa・s、M-6250：平均官能基数2、25 粘度300～700mPa・s。

【0038】

その他の重合性化合物について

本発明のインクジェットインクは、重合性化合物として、他の重合性化合物を更に含有していてもよい。他の重合性化合物は、(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーでありうる。

【0039】

他の重合性化合物は、例えば、 $\text{Cl}_{\text{og}}\text{P}$ 値が4.0未満である(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーや、 $\text{Cl}_{\text{og}}\text{P}$ 値が7.0を超える(メタ)アクリレートモノマー及び/又はオリゴマーでありうる。

【0040】

他の重合性化合物の具体例としては下記のものが挙げられるが、この限りではない。

Sartomer社製の4EO変性ヘキサンジオールジアクリレートCD561、3EO変性トリメチロールプロパントリアクリレートSR454、6EO変性トリメチロールプロパントリアクリレートSR499、4EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートSR494、新中村化学社製のポリエチレングリコールジアクリレートNKエステルA-400、NKエステルA-600、ポリエチレングリコールジメタクリレートNKエステル9G、NKエステル14G、大阪有機化学社製テトラエチレングリコールジアクリレートV#335HP。

【0041】

従来のゾルゲル相転移する光硬化型インクジェットインクでは、ゲル化剤と重合性化合物との相溶性が詳細に検討されておらず、印字初期にドット合一が抑制できいても、印字を続けると不安定になることがあった。また、光重合性化合物の硬化物が大きく収縮するため、印刷物がカールしてしまい、画像を折り曲げた時に画像膜が割れてしまう等の問題が生じていた。

【0042】

本発明者らは、特定量の重合性化合物Aとポリエステルアクリレートオリゴマーとを、インクジェットインクに配合することで、ゾルゲル相転移型の光硬化型インクジェットインクにおいて、良好な硬化性、高画質(ドット合一抑制、文字潰れなし)、再現性(ゲル化剤溶解安定性=吐出安定性)などの特性を満たすことができることを見出した。

【0043】

本発明のインクジェットインクが、高画質画像を与える理由は限定されないが、例えば以下のように考えられうる。つまり、インクジェットインクに重合性化合物Aが含まれていることで、ゲル化剤の溶解性があがり、インク液滴の吐出安定性が高まる。さらに、インクジェットインクにポリエステルアクリレートオリゴマーが含まれていることで、ゲル化剤が安定かつ速やかに析出または結晶化するため、インク液滴の合一が効果的に抑制されると考えられる。

【0044】

さらには、本発明のインクジェットインク中には、弱い極性基を多数持つポリエステルアクリレートオリゴマーと、疎水性が比較的高い(メタ)アクリレートが、比較的均一に混和している。そのため、疎水性部と親水性部を有するゲル化剤が、これらの重合性化合

物中に均一に存在することができる。

【0045】

このようにして、本発明のインクジェットインクによって、高品質画像が得られる。

【0046】

ゲル化剤について

インクジェットインクに含まれるゲル化剤は、インクを温度により可逆的にゾルゲル相転移させる機能を有する。そのようなゲル化剤は、少なくとも1) ゲル化温度よりも高い温度で、インク中の溶媒（本発明の場合、光重合性化合物A及びその他の重合性化合物及びポリエステルアクリレートオリゴマー）に溶解すること、2) ゲル化温度以下の温度で、インク中で結晶化すること、が必要である。

10

【0047】

1)において、「ゾルゲル相転移温度」とは、ゾル状態からゲル状態に変化（転移）する変化（転移）点の温度をいい、ゲル転移温度、ゲル溶解温度、ゲル軟化温度、ゾルゲル転移点ゲル化点と称される用語と同義である。

【0048】

2)において、ゲル化剤がインク中で結晶化するときに、ゲル化剤の結晶化物である板状結晶が三次元的に囲む空間を形成し、前記空間に光重合性化合物を内包することが好ましい。このように、板状結晶が三次元的に囲む空間に光重合性化合物が内包された構造を「カードハウス構造」ということがある。カードハウス構造が形成されると、液体の光硬化性化合物を保持することができ、インク液滴をピニングすることができる。それにより、液滴同士の合一を抑制することができる。カードハウス構造とは、その空間に液体の光重合性化合物が保持された状態のことをいう。

20

【0049】

インク液滴を安定に吐出するには、ゾル化時（高温時）にインク中の溶媒（本発明の場合、光重合性化合物A及びその他の重合性化合物及びポリエステルアクリレートオリゴマー）とゲル化剤の相溶性を確保することが必要である。更に、高速印刷時においても安定に液滴同士の合一を抑制するには、インク液滴が記録媒体に着弾後に速やかに冷却されゲル化剤の結晶化が速やかに起こることが求められ、好ましくは強固なカードハウス構造を形成することが求められる。本発明が、ゲル化剤の相溶性と速やかな結晶化を可能にする理由は、ポリエステルアクリレートオリゴマーに関する記述の項で述べた通りである。

30

【0050】

インクジェットインクのゾルゲル転移温度は、任意に設定されるが、インク液滴の安定した出射性、高温加熱に伴う弊害等の観点から、30～100の範囲内であることが好ましい。また、ゾルゲル転移温度は、インクジェット記録ヘッド内のインク温度と記録媒体の温度の間であることが好ましい。

【0051】

当該ゾルゲル転移温度の測定方法は、例えば、ヒートプレート上にゲル状の試験片を置き、ヒートプレートを加熱していく、試験片の形状が崩れる温度を測定し、これをゾルゲル相転移温度として求めることができる。また、市販の粘弾性測定装置（例えば、Physica社製粘弾性測定装置 MCR300）を用いても測定できる。

40

【0052】

ゾルゲル転移温度は、後述するゲル化剤、光重合性化合物等の種類、添加量等により調整することが可能である。

【0053】

ゲル化剤の例には、ジアルキルケトン、脂肪酸エステル、脂肪酸アルコール、脂肪酸アミド、オイルゲル化剤等が含まれる。

【0054】

ゲル化剤の具体例には、ステアロン（18-ペントリニアコンタノン）、16-ヘントリアコンタノン、12-トリコサノン、UNILIN425等の脂肪酸アルコール、脂肪酸エステル、ステアリン酸イヌリン・脂肪酸デキストリン（レオパールシリーズとして千

50

葉製粉より入手可能)、L-グルタミン酸誘導体(味の素ファインテクノ社より入手可能)、脂肪酸アミド(FATTY AMIDシリーズ、花王社より入手可能)、ベヘン酸エイコサン二酸グリセリル(ノムコートHK-G、日清オイリオ)、ホホバエステル(F10raester70、池田物産社より入手可能)、特開2005-126507号や特開2005-255821号に記載のオイルゲル化剤、等の分子量1000未満の低分子な化合物が好ましく挙げられるが、この限りではない。

【0055】

また、脂肪酸アミドであるゲル化剤の具体例には、FATTY AMID E：エルカ酸アミド、FATTY AMID T：オレイン酸アミド、FATTY AMID O-N：硬化牛脂酸アミド(以上、花王社より入手可能)、ニッカアマイドAP1：ステアリン酸アミド(日本化成社より入手可能)、GP-1：N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミド(味の素ファインテクノ社より入手可能)等がある。10

【0056】

ただし、脂肪酸アミドやウレタン化合物、炭素数12以上のアルキル鎖の末端に-OH、-COOH等の極性基をもつゲル化剤は、加熱したインク中での安定性が悪いことがあり、析出したり層分離したりすることがある。また、UV硬化後の画像膜中からゲル化剤が時間の経過とともに徐々に溶出し、画像の保存条件によっては問題となる。

【0057】

そこで、特に好ましいゲル化材としては、下記一般式(G1)及び(G2)で表される化合物が挙げられる。20

一般式(G1)：R₁-CO-R₂

一般式(G2)：R₃-COO-R₄

式中、R₁～R₄は、それぞれ独立に、炭素数12以上の直鎖部分を持ち、かつ分岐を持っても良いアルキル鎖を表す。

【0058】

一般式(G1)はケトンワックスと称され、一般式(G2)は脂肪酸エステルと称される。これらのゲル化剤は、インク液滴をより安定に(再現性良く)ゲル化させることができ、記録媒体に着弾したインク液滴(ドット)の合一が抑制できるので好ましい。

【0059】

ケトンワックス及び脂肪酸エステルであるゲル化剤の具体例としては、下記表1に記載のものが挙げられるがこの限りではない。30

【0060】

【表1】

| 分類 | 構造 | 名称 | メーカー |
|-------------|-----------------------|--|--|
| ケトン ワックス | ジステアリルケトン | カオーワックスST1 18-Pentatriacontanone | 花王 試薬 (Arfa Aeser) |
| | ジパルミチルケトン | Hentriacantan-16-on | 試薬 (Arfa Aeser) |
| | ジラウリルケトン | 12-tricosanone | 試薬 (Arfa Aeser) |
| 脂肪酸エ ステル | エキセバールSS | エキセバールSS | 花王 |
| | ステアリン酸ステアリル | ユニスター M-9676 | 日油 |
| | パルミチン酸セデル ベヘニン酸ベニル | EMAIL EX CC-18 アムレプSSS アムレプSS アムレプZPC ユニスター M-2222SL | 日本エマルジョン 高級アルコール工業 高級アルコール工業 日油 |

【0061】

本発明のインクジェットインクは、ゲル化剤を所定量含有するので、インクジェット記録ヘッドから吐出されて、インク液滴として記録媒体上に着弾して、ゾルーゲル相転移温度よりも低い温度にまで低下すると速やかにゲル状態となる。そのため、ドット同士の混じり合いやドットの合一が抑制されて、高速印字時の高画質形成が可能となる。その後、ゲル化したインク液滴が光照射を受けて硬化することにより、記録媒体上に定着され強固

な画像膜を形成する。

【0062】

本発明のインクジェットインクは、記録媒体に着弾したインク液滴が速やかにゲル化することで、記録媒体上でインク液滴が拡散しないため、インク液滴中に環境中の酸素が入り込みにくい。そのため、硬化が酸素阻害による影響を受けにくくなる。

【0063】

インクジェットインクにおけるゲル化剤の含有量は、0.5～10質量%が好ましく、更に好ましくは1～7質量%である。0.5質量%未満であると、インク液滴をゲル化(温度によるゾルゲル相転移)させることができず、10質量%を超えると、インク中に十分に溶解できず、インク液滴の射出性が低下するからである。

10

【0064】

光重合開始剤について

光硬化型インクジェットインクは、必要に応じて光重合開始剤を更に含んでもよい。

【0065】

光重合開始剤は、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型とがある。分子内結合開裂型の光重合開始剤の例には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等のアセトフェノン系；

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類；

2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド等のアシリルホスフィンオキシド系；

ベンジル及びメチルフェニルグリオキシエステル等が含まれる。

20

【0066】

分子内水素引き抜き型の光重合開始剤の例には、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；

30

2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン系；

ミヒラ-ケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系；

10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナ NSレンキノン、カンファーキノン等が含まれる。

30

【0067】

中でもアシリルホスフィンオキシドやアシリルホスフォナートは、感度の面から、好ましく用いることができる。

40

【0068】

具体的には、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド等が好ましい。

【0069】

光重合開始剤の好ましい添加量は、インク組成物全体の0.1～10質量%、特に好ましくは2～8質量%である。

【0070】

光硬化型インクジェットインクは、光重合開始剤として、光酸発生剤を含んでもよい。

50

光酸発生剤の例には、化学增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）。

【0071】

光硬化型インクジェットインクは、必要に応じて光重合開始剤助剤や重合禁止剤等を更に含んでもよい。光重合開始剤助剤は、第3級アミン化合物であってよく、芳香族第3級アミン化合物が好ましい。芳香族第3級アミン化合物の例には、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸イソアミルエチルエステル、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、トリエチルアミン及びN,N-ジメチルヘキシルアミン等が含まれる。なかでも、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸イソアミルエチルエステルが好ましい。これらの化合物は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。10

【0072】

重合禁止剤の例には、（アルキル）フェノール、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、t-ブチルハイドロキノン、ピロガロール、1,1-ピクリルヒドラジル、フェノチアジン、p-ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノン、ジチオベンゾイルジスルフィド、ピクリン酸、クペロン、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、N-(3-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ジブチルクレゾール、シクロヘキサンオキシムクレゾール、グアヤコール、o-イソプロピルフェノール、ブチラルドキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサンオキシム等が含まれる。20

【0073】

色材について

インクジェットインクは、各種公知の染料と顔料の少なくとも1つ以上を含有することが好ましく、特に顔料を含有することが好ましい。

【0074】

インクジェットインクに含まれうる顔料を、以下に列挙する。

C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 12, 13, 14, 16, 17
, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 95, 97, 98, 109, 114, 1
20, 128, 129, 138, 150, 151, 154, 155, 180, 185, 2
1330

C. I. Pigment Red 5, 7, 12, 22, 38, 48:1, 48:2,
48:4, 49:1, 53:1, 57:1, 63:1, 101, 112, 122, 123
, 144, 146, 168, 184, 185, 202

C. I. Pigment Violet 19, 23

C. I. Pigment Blue 1, 2, 3, 15:1, 15:2, 15:3, 1
5:4, 18, 22, 27, 29, 60

C. I. Pigment Green 7, 36

C. I. Pigment White 6, 18, 21

C. I. Pigment Black 7

【0075】

顔料の平均粒径は0.08～0.5μmであることが好ましく、顔料の最大粒径は0.3～1.0μmであり、好ましくは0.3～3μmである。顔料の粒径を調整することによって、インクジェット記録ヘッドのノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。

【0076】

一方、インクジェットインクに含まれうる染料は、油溶性染料等でありうる。油溶性染料は、以下の各種染料が挙げられる。マゼンタ染料の例には、M S Magenta V50

P、MS Magenta HM-1450、MS Magenta HSo-147(以上、三井東圧社製)、AIZENSOT Red-1、AIZEN SOT Red-2、AIZEN SOT Red-3、AIZEN SOT Pink-1、SPIRON Red GEH SPECIAL(以上、保土谷化学社製)、RESOLIN Red FB 200%、MACROLEX Red Violet R、MACROLEX ROT5B(以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Red B、KAYASET Red 130、KAYASET Red 802(以上、日本化薬社製)、PHLOXIN、ROSE BENGAL、ACID Red(以上、ダイワ化成社製)、HSR-31、DIARESIN Red K(以上、三菱化成社製)、Oil Red(BASFジャパン社製)が含まれる。

10

【0077】

シアソ染料の例には、MS Cyan HM-1238、MS Cyan HSo-16、Cyan HSo-144、MS Cyan VPG(以上、三井東圧社製)、AIZEN SOT Blue-4(保土谷化学社製)、RESOLIN BR.Blue BGLN 200%、MACROLEX Blue RR、CERES Blue GN、SIRIUS SUPRATURQ.Blue Z-BGL、SIRIUS SUPRA TURQ.Blue FB-LL 330%(以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Blue FR、KAYASET Blue N、KAYASET Blue 814、Turq.Blue GL-5 200、Light Blue BGL-5 200(以上、日本化薬社製)、DAIWA Blue 7000、Oleosol Fast Blue GL(以上、ダイワ化成社製)、DIARESIN Blue P(三菱化成社製)、SUDAN Blue 670、NEOPEN Blue 808、ZAPON Blue 806(以上、BASFジャパン社製)等が含まれる。

20

【0078】

イエロー染料の例には、MS Yellow HSm-41、Yellow KX-7、Yellow EX-27(三井東圧)、AIZEN SOT Yellow-1、AIZEN SOT Yellow-3、AIZEN SOT Yellow-6(以上、保土谷化学社製)、MACROLEX Yellow 6G、MACROLEX FLUOR.Yellow 10GN(以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Yellow SF-G、KAYASET Yellow 2G、KAYASET Yellow A-G、KAYASET Yellow E-G(以上、日本化薬社製)、DAIWAYellow 330HB(ダイワ化成社製)、HSY-68(三菱化成社製)、SUDAN Yellow 146、NEOPEN Yellow 075(以上、BASFジャパン社製)等が含まれる。

30

【0079】

ブラック染料の例には、MS Black VPC(三井東圧社製)、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5(以上、保土谷化学社製)、RESOLIN Black GSN 200%、RESOLIN Black BS(以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Black A-N(日本化薬社製)、DAIWA Black MSC(ダイワ化成社製)、HSB-202(三菱化成社製)、NEPTUNE Black X60、NEOPEN Black X58(以上、BASFジャパン社製)等が含まれる。

40

【0080】

顔料又は染料の含有量は、光硬化型インクジェットインクに対して0.1~20質量%であることが好ましく、0.4~10質量%であることがより好ましい。顔料又は染料の含有量が少なすぎると、得られる画像の発色が十分ではなく、多すぎるとインクの粘度が高くなり、射出性が低下するからである。

【0081】

また、インクジェットインクは、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを含有していてもよい。分散剤及び分散助剤の合計量は、顔料に対して1~50質量%である

50

ことが好ましい。

【0082】

前記顔料は、インクジェットインク中に分散していなければならない。そのため、インクジェットインクは、顔料分散液を調製し、更に顔料分散液と他のインク成分とを混合することで得ることが好ましい。

【0083】

顔料分散液の調製は、分散媒体に顔料を分散して得る。顔料の分散は、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジデータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いて行えばよい。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としては Avecia 社の Solisperse シリーズや、味の素ファインテクノ社の PB シリーズが挙げられる。

10

【0084】

顔料分散液の分散媒体は、溶剤又は重合性化合物でありうるが；本発明におけるインクジェットインクは、記録媒体に着弾した直後にゲル化することが好ましいので、無溶剤であることが好ましい。また、溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤の VOC の問題が生じるので、無溶剤インクであることが好ましい。よって、顔料分散液の分散媒体は、溶剤ではなく重合性化合物、なかでも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

20

【0085】

その他の成分について

光硬化型インクジェットインクは、必要に応じて他の成分を更に含んでもよい。他の成分は、各種添加剤や他の樹脂等であってよい。添加剤の例には、界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗菌剤、インクの保存安定性を高めるための塩基性化合物等も含まれる。塩基性化合物の例には、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含まれる。他の樹脂の例には、硬化膜の物性を調整するための樹脂等が含まれ、例えば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、及びワックス類等が含まれる。

30

【0086】

ゾルゲル相転移型のインクジェットインクについて

光硬化型インクジェットインクは、前述のようにゲル化剤を含むため、温度により可逆的にゾルゲル相転移する。ゾルゲル相転移する光硬化型インクは、高温（例えば 80 度）では液体（ゾル）であるため、インクジェット記録ヘッドからゾル状態で吐出することができる。高温下で光硬化型インクジェットインクを吐出すると、インク液滴（ドット）が記録媒体に着弾した後、自然冷却されてゲル化する。これにより、隣り合うドット同士の合一を抑制し、画質を高めることができる。

【0087】

インク液滴の射出性を高めるためには、高温下におけるインクの粘度が一定以下であることが好ましい。具体的には、光硬化型インクジェットインクの、80 における粘度が 3 ~ 20 mPa · s であることが好ましい。一方、隣り合うドットの合一を抑制するためには、着弾後の常温下におけるインクの粘度が一定以上であることが好ましい。具体的には、光硬化型インクジェットインクの 25 における粘度は 1000 mPa · s 以上であることが好ましい。

40

【0088】

インクのゲル化温度は、40 以上 70 以下であることが好ましく、50 以上 65 以下であることがより好ましい。射出温度が 80 近傍である場合に、インクのゲル化温度が 70 を超えると、射出時にゲル化が生じやすいため射出性が低くなり、ゲル化温度が 40 未満であると、記録媒体に着弾後、速やかにゲル化しないからである。ゲル化

50

温度とは、ゾル状態にあるインクを冷却する過程において、ゲル化して流動性が低下するときの温度である。

【0089】

インクの80における粘度、25における粘度及びゲル化温度は、レオメータにより、インクの動的粘弾性の温度変化を測定することにより求めることができる。具体的には、インクを100に加熱し、剪断速度11.7(/s)、降温速度0.1/sの条件で20まで冷却したときの、粘度の温度変化曲線を得る。そして、80における粘度と25における粘度は、粘度の温度変化曲線において80、25における粘度をそれぞれ読み取ることにより求めることができる。ゲル化温度は、粘度の温度変化曲線において、粘度が200mPa·sとなる温度として求めることができる。

10

【0090】

レオメータは、Anton Paar社製ストレス制御型レオメータPhysica MCRシリーズを用いることができる。コーンプレートの直径は75mm、コーン角は1.0°とすることができる。

【0091】

インクジェットインクの製造方法について

光硬化型インクジェットインクは、前述の光硬化性化合物と、ゲル化剤とを含む各成分を、加熱下において混合することにより得ることができる。好ましくは、一部の重合性化合物に色材(特に顔料)を分散させた顔料分散剤を用意し、顔料分散材と、他の重合性化合物を含む他のインク成分と混合することで得る。

20

【0092】

2. インクジェット記録装置とそれを用いた画像記録方法

本発明の画像記録方法は、少なくとも以下の2工程を含む。

(1) 光硬化型インクジェットインクを、インクジェット記録ヘッドから吐出させて記録媒体上に付着させる工程

(2) 前記記録媒体上に着弾した液滴にLED光源からの光を照射して前記インク液滴を硬化させる工程

【0093】

(1) 工程について

光硬化型インクジェットインクは、上述したインクジェットインクであればよい。

30

【0094】

インクジェット記録ヘッド部でインク液滴を射出する。インク液滴の射出性を高めるためには、インクジェット記録ヘッド内のインクジェットインクの温度を、ゲル化温度よりも10~30高い温度に設定することが好ましい。インクジェット記録ヘッド内のインク温度が、(ゲル化温度+10)未満であると、インクジェット記録ヘッド内もしくはノズル表面でインクがゲル化して、インク液滴の射出性が低下しやすい。一方、インクジェット記録ヘッド内のインクの温度が(ゲル化温度+30)を超えると、インクが高温になりすぎるため、インク成分が劣化することがある。

【0095】

そのため、インクジェット記録ヘッド、インクジェット記録ヘッドに接続したインク流路又はインク流路に接続したインクタンク中のインクジェットインクを加熱して、前記温度のインクジェットインク液滴を吐出すればよい。

40

【0096】

インクジェット記録ヘッドの各ノズルから吐出される1滴あたりの液滴量は、画像の解像度にもよるが、0.5~10plであることが好ましく、高精細の画像を形成するためには、0.5~2.5plであることがより好ましい。前記液滴量で高精細な画像を形成するには、インク中のゲル化剤の溶解安定性が必要である。本発明のインク構成はゲル化剤の溶解安定性を確保できているため、前記液滴量でも高精細な画像を安定して形成できる。

【0097】

50

記録媒体に着弾したインク液滴は冷却されてゾルゲル相転移により速やかにゲル化する。これにより、インク液滴が拡散せずに、ピニングすることができる。更には、上述したように、光重合性化合物の酸素阻害を低減することができる。

【0098】

記録媒体は、紙であってもよいし、樹脂フィルムであってもよい。紙の例には、印刷用コート紙、印刷用コート紙Bなどが含まれる。また、樹脂フィルムの例には、ポリエチレンテレフタレートフィルムや塩化ビニルフィルムなどが含まれる。

【0099】

インクジェット記録ヘッドからインク液滴を吐出することによって、記録媒体上にインク液滴が付着する。インク液滴が着弾する際の記録媒体の温度は、当該インクのゲル化温度よりも10～20℃低い温度に設定されていることが好ましい。記録媒体の温度が低すぎると、インク液滴が過剰に迅速にゲル化してピニングしてしまうため、インク液滴のレベリングが十分に生じず、画像光沢が低下することがある。一方で、記録媒体の温度が高すぎると、インク液滴がゲル化しにくくなり、インク液滴の隣り合うドット同士が混じりあうことがある。記録媒体の温度を適切に調整することで、インク液滴の隣り合うドット同士が混じり合わない程度の適度なレベリングと、適切なピニングとが実現される。

10

【0100】

本発明におけるインクジェットインクでは、インク溶媒（重合性化合物A、その他重合性化合物及びポリエステルアクリレートオリゴマー）中にゲル化剤が安定して溶解しているから、記録媒体を温度調整することにより、画像の光沢を調整することができる。インク溶媒中で安定に存在できないと、吐出中にゲル化剤の一部が析出してノズル詰まりを起こしてしまい画質が低下する。また、インクが記録媒体に着弾後にゲル化剤の結晶化が遅れると記録媒体の温度調節をしてもドット同士の混じり合いが起こることで、画像が低下する。

20

【0101】

記録媒体の搬送速度は、30～120m/sであることが好ましい。搬送速度が速いほど画像形成速度が速まるので好ましいが、搬送速度が速すぎると、画像品質が低下したり、インクの光硬化（後述）が不十分になったりする。

【0102】

（2）工程について

30

記録媒体に着弾したインク液滴に光を照射することで、インク液滴に含有される光重合性化合物が架橋又は重合してインク液滴が硬化して、画像となる。

【0103】

記録媒体に付着したインク液滴に照射する光は、LED光源からの紫外線であることが好ましい。具体的には、Phoseon Technology社製395nm、水冷LEDを用いることができる。紫外線の光源としては、メタルハライドランプ等もあるが、LEDを光源とすることで、光源の輻射熱によってインク液滴が溶けることによる、インク液滴の硬化膜表面の硬化不良を防ぐという効果が得られる。

【0104】

光源としてのLEDは、インク液滴を硬化させるために、370～410nmの紫外線を画像表面におけるピーク照度が0.5～10W/cm²となるように設置することが好ましく、1～5W/cm²となるように設置することがより好ましい。画像に照射される光量としては、350mJ/cm²未満となるようにすることが好ましい。輻射熱がインク液滴に照射されることを抑制するためである。

40

【0105】

インク液滴への光照射は、隣り合うインク液滴同士が合一するのを抑制するために、インク液滴が記録媒体上に付着した後10秒以内、好ましくは0.001秒～5秒以内、より好ましくは0.01秒～2秒以内に行なうことが好ましい。光照射は、ヘッドキャリッジに収容された全てのインクジェット記録ヘッドからインク液滴を吐出した後に行われることが好ましい。

50

【0106】

インクジェット記録装置について

本発明の画像記録方法は、光硬化型インクジェット方式のインクジェット記録装置を用いて行うことができる。光硬化型インクジェット方式のインクジェット記録装置には、ライン記録方式（シングルパス記録方式）のものと、シリアル記録方式のものと、がある。求められる画像の解像度や記録速度に応じて選択されればよいが、高速記録の観点では、ライン記録方式（シングルパス記録方式）が好ましい。

【0107】

図1は、ライン記録方式のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す図である。このうち、図1(a)は側面図であり、図1(b)は上面図である。

10

【0108】

図1に示されるように、インクジェット記録装置10は、複数のインクジェット記録ヘッド14を収容するヘッドキャリッジ16と、ヘッドキャリッジ16に接続したインク流路30と、インク流路30を通じて供給するインクを貯留するインクタンク31と、記録媒体12の全幅を覆い、かつヘッドキャリッジ16の（記録媒体の搬送方向）下流側に配置された光照射部18と、記録媒体12の下面に配置された温度制御部19と、を有する。

20

【0109】

ヘッドキャリッジ16は、記録媒体12の全幅を覆うように固定配置されており、各色毎に設けられた複数のインクジェット記録ヘッド14を収容する。インクジェット記録ヘッド14にはインクが供給されるようになっている。たとえば、インクジェット記録装置10に着脱自在に装着された不図示のインクカートリッジ等から、直接又は不図示のインク供給手段によりインクが供給されるようになっていてもよい。

20

【0110】

インクジェット記録ヘッド14は、各色ごとに、記録媒体12の搬送方向に複数配置される。記録媒体12の搬送方向に配置されるインクジェット記録ヘッド14の数は、インクジェット記録ヘッド14のノズル密度と、印刷画像の解像度によって設定される。例えば、液滴量2pl、ノズル密度360dpiのインクジェット記録ヘッド14を用いて1440dpiの解像度の画像を形成する場合には、記録媒体12の搬送方向に対して4つのインクジェット記録ヘッド14をずらして配置すればよい。また、液滴量6pl、ノズル密度360dpiのインクジェット記録ヘッド14を用いて720×720dpiの解像度の画像を形成する場合には、2つのインクジェット記録ヘッド14をずらして配置すればよい。dpiとは、2.54cm当たりのインク液滴（ドット）の数を表す。

30

【0111】

インクタンク31は、ヘッドキャリッジ16に、インク流路30を介して接続されている。インク流路30は、インクタンク31中のインクをヘッドキャリッジ16に供給する経路である。インク液滴を安定して吐出するため、インクタンク31、インク流路30、ヘッドキャリッジ16及びインクジェット記録ヘッド14のインクを所定の温度に加熱して、ゲル状態を維持する。

40

【0112】

光照射部18は、記録媒体12の全幅を覆い、かつ記録媒体の搬送方向についてヘッドキャリッジ16の下流側に配置されている。光照射部18は、インクジェット記録ヘッド14により吐出されて、記録媒体に着弾した液滴に光を照射し、液滴を硬化させる。

【0113】

温度制御部19は、記録媒体12の下面に配置されており、記録媒体12を所定の温度に維持する。温度制御部19は、例えば各種ヒータ等であります。

【0114】

以下、ライン記録方式のインクジェット記録装置10を用いた画像記録方法を説明する。記録媒体12を、インクジェット記録装置10のヘッドキャリッジ16と温度制御部19との間に搬送する。一方で、記録媒体12を、温度制御部19により所定の温度に調整

50

する。次いで、ヘッドキャリッジ 16 のインクジェット記録ヘッド 14 から高温のインク液滴を吐出して、記録媒体 12 上に付着（着弾）させる。そして、光照射部 18 により、記録媒体 12 上に付着したインク液滴に光を照射して硬化させる。

【0115】

硬化後の総インク液滴膜厚は、2~25 μm であることが好ましい。「総インク液滴膜厚」とは、記録媒体に描画されたインク液滴膜厚の最大値である。

【0116】

図 2 は、シリアル記録方式のインクジェット記録装置 20 の要部の構成の一例を示す図である。図 2 に示されるように、インクジェット記録装置 20 は、記録媒体の全幅を覆うように固定配置されたヘッドキャリッジ 16 の代わりに、記録媒体の全幅よりも狭い幅であり、かつ複数のインクジェット記録ヘッド 24 を収容するヘッドキャリッジ 26 と、ヘッドキャリッジ 26 を記録媒体 12 の幅方向に可動させるためのガイド部 27 と、を有する以外は図 1 と同様に構成されうる。

10

【0117】

シリアル記録方式のインクジェット記録装置 20 では、ヘッドキャリッジ 26 がガイド部 27 に沿って記録媒体 12 の幅方向に移動しながら、ヘッドキャリッジ 26 に収容されたインクジェット記録ヘッド 24 からインク液滴を吐出する。ヘッドキャリッジ 26 が記録媒体 12 の幅方向に移動しきった後（パス毎に）、記録媒体 12 を搬送方向に送る。これらの操作以外は、前述のライン記録方式のインクジェット記録装置 10 とほぼ同様にして画像を記録する。

20

【実施例】

【0118】

以下に本発明について、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0119】

《顔料分散液の調製》

以下の手順で顔料分散液を調整した。以下 2 種の化合物をステンレスビーカーに入れ、
65 のホットプレート上で加熱しながら 1 時間加熱攪拌溶解した。

E F K A 7701 (BASF 社製) 9 質量部

トリプロビレングリコールジアクリレート (APG-200、新中村化学社製) 7
1 質量部

30

【0120】

室温まで冷却した後、これに顔料として Pigment Black 7 (三菱化学社製、#52) 20 質量部を加えて、直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 200 g と共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて 5 時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去した。

【0121】

以下の成分を用いて、各実施例および比較例のインクを調製した。

(光重合性化合物 A)

Miramer M360 (Miwon 社製) 分子量 471、Cl o g P 値 4.90

40

NKエステルA-DCP (新中村化学社製) 分子量 304、Cl o g P 値 4.69

NKエステルDOD-N (新中村化学社製) 分子量 310、Cl o g P 値 5.75

Photomer 4072 (コグニス社製) 分子量 471、Cl o g P 値 4.90

【0122】

(ポリエステルアクリレートオリゴマー)

Laromer PE9074 (BASF 社製)

ETERCURE6361-100 (ETERNAL CHEMICAL 社製)

CN2270 (サートマー社製)

CN2273 (サートマー社製)

CN2303 (サートマー社製)

50

【0123】

(ゲル化剤)

ジステアリルケトン(カオーワックスT1、花王社製)、(18-Pentatricacontanone、試薬(Arfa Aeser)社製)

ジパルミチルケトン(Hentriaccontan-16-one、試薬(Arfa Aeser)社製)

ジラウリルケトン(12-tricosanone、試薬(Arfa Aeser)社製)

ステアリン酸ステアリル(エキセパールSS、花王社製)、(ユニスターM-9676、日油社製)、(EMALEX CC-18、日本エマルジョン社製)、(アムレプスSS、高級アルコール工業社製)

パルミチン酸セチル(アムレプスPC、高級アルコール工業社製)

ベヘニン酸ベヘニル(ユニスターM-2222SL、日油社製)

【0124】

(界面活性剤)

KF-352(信越化学社製)

(光重合開始剤)

DAROCURE TPO(BASF社製)

ITX(DKSHジャパン社製)

(増感助剤)

KayacureEPA(日本化薬社製)

10

20

【0125】

《インクの調製》

表2～5に記載されたインクの組成にしたがって各成分と前記顔料分散液を混合して、80に加熱して攪拌した。得られた溶液を加熱下において、ADVATEC社製テフロン(登録商標)3μmメンブランフィルターで濾過を行った。なお、各表の成分の単位は質量部である。

【0126】

《比較例3、4、5、6と実施例1、2、3、4のインク》

インクの組成を表2に示されるように調製した。比較例3～6は、重合性化合物Aの量を過剰又は過小にして調製した例であり、実施例1～4は重合性化合物Aの種類及び量を変更して調製した例である。

30

【0127】

《比較例7、8と実施例5、6、7、8のインク》

インクの組成を表3に示されるように変更した以外は実施例1と同様の手順でインクを調製した。比較例7、8はポリエステルアクリレートオリゴマーの量を過剰又は過小にして調製した例であり、実施例5～8はポリエステルアクリレートオリゴマーの種類及び量を変更して調製した例である。

【0128】

《比較例9、10と実施例9、10、11、12、13のインク》

インクの組成を表4に示されるように変更した以外は実施例1と同様の手順でインクを調製した。比較例9、10はゲル化剤の量を過剰又は過小にして調製した例であり、実施例9～13はゲル化剤の種類及び量を変更して調製した例である。

40

【0129】

《比較例11、12と実施例14、15、16のインク》

インクの組成を表5に示されるように変更した以外は実施例1と同様の手順でインクを調製した。なお、比較例11、12と実施例14、15、16は、インクの組成は同一であるが、画像形成方法が異なる。

【表2】

| | 化合物名 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 |
|-------------------|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 顔料分散液 | NK エステル A-400(新中村化学社製) | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 |
| | CD561(サートマー社製) | 28.45 | 20.45 | | | 20.45 | 20.45 | 20.45 | |
| 重合性化合物 | SR499(サートマー社製) | 20.0 | 20.0 | 8.45 | | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 |
| | SR494(サートマー社製) | 15.0 | 15.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 10.0 | 5.0 |
| ポリエステルアクリレートオリゴマー | Laromer PE9074(BASF 社製) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | | 10.0 | | | |
| | CN2270(サートマー社製) | | | | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 重合性化合物 A | Photomer 4072(コグニス社製) | 8.0 | 50.0 | 60.0 | 23.0 | | | | |
| | Miramer M360(Miwon 社製) | | | | | 25.0 | | | |
| | NK エステル DOD-N(新中村化学社製) | | | | | | 20.0 | | |
| | NK エステル A-DCP(新中村化学社製) | | | | | | | 20.0 | |
| ゲル化剤 | ステアリン酸ステアリル 3%、ジステアリルケトン 2% | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | | | | |
| | ジステアリルケトン 2%、ベヘニン酸ベヘニル 1% | | | | | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 界面活性剤 | KF-352(信越化学) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | DAROCURE TPO(Ciba) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 光重合開始剤 | ITX(DKSH) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 増感助剤 | KayacureEPA(日本化薬) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

【表3】

| | 化合物名 | 比較例7 | 比較例8 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 |
|---------------------------|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 重合性化合物 | 顔料分散液 CD561(サートマー社製) | 12.5 30.45 | 12.5 29.45 | 12.5 20.45 | 12.5 28.45 | 12.5 28.45 | 12.5 30.45 |
| | SR499(サートマー社製) | 15.0 | 5.0 | 15.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| | SR494(サートマー社製) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| | Laromer PE9074(BASF 社製) CN2273(サートマー社製) | 3.0 | 25.0 | 10.0 | | | |
| ポリエスチル アクリレート オリゴマー | ETERCURE6361-100(ETERNAL CHEMICAL 社製) | | | | | | |
| | CN2303(サートマー社製) | | | | | 10.0 | |
| 重合性化合物 A | Photomer 4072(コグニス社製) | 200 | 11.0 | | | | |
| | Miramer M360(Miwon 社製) | | | 25.0 | 25.0 | 20.0 | 20.0 |
| ゲル化剤 | ステアリン酸ステアリル 3%、ジステアリルケトン 2% | 5.0 | 5.0 | | | | |
| | ジステアリルケトン 2%、ベヘニン酸ベニル 1% KF-352(信越化学) | | | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 界面活性剤 | DAROCURE TPO(Ciba) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| | ITX(DKSH) | 5.0 | 4.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 光重合開始剤 | | 2.0 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 増感助剤 | KayacureEPA(日本化薬) | 2.0 | 1.5 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

【表4】

| | 化合物名 | 比較例 9 | 比較例 10 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 |
|--------------|------------------------------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 顔料分散液 | | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 |
| 重合性化合物 | NK エステル A-400(新中村化学社製) | 32.75 | 18.45 | 28.45 | 28.45 | 28.45 | 28.45 | 30.95 |
| 重合性化合物 | SR499(サートマー社製) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 12.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 重合性化合物 | SR494(サートマー社製) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ポリエステルアクリレート | Laromer PE9074(BASF 社製) | 10.0 | 10.0 | | | | | |
| オリゴマー | CN2270(サートマー社製) | | | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 重合性化合物 A | Photomer 4072(コグニス社製) | 20.0 | 20.0 | | | | | |
| | Miramer M360(Miwon 社製) | | | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| ゲル化剤 | ジステアリルケトン 1% | 0.7 | | | | | | |
| | ステアリン酸ステアリル 10%、ジステアリルケトン 5% | 15.0 | | | | | | |
| | ステアリン酸ステアリル 3%、ジステアリルケトン 2% | | 5.0 | | | | | |
| | ジステアリルケトン 3% | | | 3.0 | | | | |
| | ベニン酸 5% | | | | 5.0 | | | |
| | パルミチン酸セチル 3%、ジステアリルケトン 2% | | | | | | 5.0 | 5.0 |
| | ベニン酸ベニル 2.5% | | | | | | | 2.5 |
| 界面活性剤 | KF-352(信越化学) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 光重合開始剤 | DAROCURE TPO(Ciba) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 増感助剤 | ITX(DKSH) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | KayacureEPA(日本化業) | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

【表5】

| | 化合物名 | 比較例 11,12 実施例 14,15,16 |
|---|---|--|
| 重合性化合物 ポリエスチルアクリレートオリゴマー | CD561(サートマー社製) SR499(サートマー社製) | 12.5 19.45 15.0 |
| | ETERCURE6361-100(ETERNAL CHEMICAL 社製) CN2270(サートマー社製) | 5.0 8.0 8.0 |
| 重合性化合物 A ゲル化剤 界面活性剤 光重合開始剤 光重合開始剤 増感助剤 | NKエステルA-DCP(新中村化学社製) ジステアリルケトン2%、ベニン酸ベニル1% KF-352(信越化学) DAROCURE TPO(Ciba) ITX(DKSH) KeyacureEPA(日本化薬) | 20.0 3.0 0.05 5.0 2.0 2.0 |
| | | |

10

20

30

40

【0130】

比較例1は、Xerox社製Phaser 860用インクを用いた。比較例2は通常のゲル化剤を含有しない紫外線硬化型インク(米国特許第7423072B2号明細書の実施例処方1のインク9)に、ゲル化剤を含有した紫外線硬化型インク(テトラヒドロフルフリルアクリレートの添加量を5%減らし、その替わりにステアリン酸ステアリル3%、及びジステアリルケトン2%を添加)を用いた。

【0131】

《インク評価》

ゾル-ゲル相転移温度

各インクのゾル-ゲル相転移温度は、表6に示すとおりであった。なお、ゾル-ゲル相転移温度は、Physical社製粘弾性測定装置 MCR300、シェアレート11(1/s)にて測定した。

50

ゲル化剤溶解安定性

100 で4時間静置後の溶解状態を目視で観察した。評価結果を表6に記す。

：分離、析出なし

×：油玉が表面に集まっている（層分離している）

インク臭気

100 加熱時の臭気を評価した。評価結果を表6に記す。

：臭い小

×：強い刺激臭有り

【0132】

表6に示されるように、重合性化合物Aの量が少ない場合（比較例3及び4）、重合性化合物Aが多く、かつ、ポリエステルアクリレートオリゴマーを含まない場合（比較例6）、ポリエステルアクリレートオリゴマーの量が多い場合（比較例8）、ゲル化剤の量が多い場合（比較例10）はゲル溶解安定性が低下した。また、比較例1と比較例2のインクに臭気が発生する原因としては、分子量が280未満の重合性化合物を含むからと考えられる。10

【0133】

《インクジェット画像形成方法》

実施例および比較例で調製した各インク組成物を、ピエゾ型インクジェットノズルを備えたインクジェット記録ヘッドを有するインクジェット記録装置に装填した。この装置を用いて、菊半サイズのコート紙（OKトップコート、王子製紙社製）および上質紙（OKプリンス上質、王子製紙社製）に画像記録を500枚連続して行った。20

【0134】

インク供給系は、インクタンク、インク流路、インクジェット記録ヘッド直前のサブインクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなる。インクタンクからヘッド部分までインクを100に加温する。ピエゾヘッドは、2p1の液滴になるように電圧を印加し、360dpiの解像度のヘッドを四個用い吐出し、1440×1440dpiの単色ベタ画像、3pt明朝体黒文字、3pt明朝体白文字（ベタ画像中に白抜き文字）を形成した。20

【0135】

印字後、Phoseon Technology社製LEDランプから光を照射して（395nm、8W/cm²、water cooled unit）で硬化した。ランプから記録媒体面までの距離は20mmとした。記録媒体の搬送速度は、30m/s又は60m/sとした。光量は搬送速度30m/sで400mJ/cm²、搬送速度60m/sで200mJ/cm²であった。使用した光量計は、浜松ホトニクス社製 紫外線積算光量計C9536、H9958である。更に比較として、GSユアサ社製メタルハライドランプMAP20ONLを用いて硬化した試料も作製した。光量は搬送速度30m/s、岩崎電気社製光量計UVPF-A1の365nmセンサーにて測定した値が200mJ/cm²であった。30

【0136】

表6に示すように、記録媒体搬送速度、光源の種類（LEDまたはメタルハライドランプ）、記録媒体の加熱温度を調整し、各実施例および比較例のインクジェットインクを用いてインクジェット画像を得た。比較例1～12と実施例1～16の各インクの評価結果と評価の際の画像形成条件を表6に示す。40

【表6】

| インク組成 | ゲル溶解安定性 100°C4hrs 静置後 | インク臭気 100°C加熱時 | 搬送 速度 | 光源 | 相転移温度 (°C) | 記録媒体温度(°C) (露光前, インク着弾時) | 温度 Δ (°C) |
|-------|-----------------------------|-------------------|----------|------|---------------|--------------------------------|---------------------|
| 比較例1 | ○ | × | 60m/min | LED | 80 | 46 | 34 |
| 比較例2 | ○ | × | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 比較例3 | × | ○ | 60m/min | LED | 65 | 46 | 19 |
| 比較例4 | × | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 比較例5 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 58 | 46 | 12 |
| 比較例6 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 56 | 46 | 10 |
| 実施例1 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 58 | 46 | 12 |
| 実施例2 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 実施例3 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 実施例4 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 比較例7 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 58 | 46 | 12 |
| 比較例8 | × | ○ | 60m/min | LED | 65 | 46 | 19 |
| 実施例5 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 実施例6 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 実施例7 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 実施例8 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 比較例9 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 50 | 46 | 4 |
| 比較例10 | × | ○ | 60m/min | LED | 72 | 46 | 26 |
| 実施例9 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 実施例10 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 67 | 46 | 21 |
| 実施例11 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 54 | 43 | 11 |
| 実施例12 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 51 | 46 | 5 |
| 実施例13 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 比較例11 | ○ | ○ | 30m/min | LED | 62 | 46 | 16 |
| 比較例12 | ○ | ○ | 30m/min | メタハラ | 62 | 46 | 16 |
| 実施例14 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 64 | 46 | 18 |
| 実施例15 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 53 | 9 |
| 実施例16 | ○ | ○ | 60m/min | LED | 62 | 35 | 27 |

10

20

30

40

【0137】

《画像形成評価》

画質（白ヌケ）

各実施例及び比較例のインクの画像出力物について、10枚目と500枚目印刷時のベタ画像部の白ヌケ（ドットの合一による未印字部分）がないかを目視確認した。

：白ヌケ無し

：1，2箇所白ヌケがあるが、実用上問題ないレベル

×：白ヌケ多数発生

【0138】

画質（文字品質）

実施例及び比較例のインクの画像出力物について、10枚目と500枚目印刷時の3pt明朝文字の品質を目視評価した。

：再現されている

50

：一部文字の潰れが見られる

×：文字が潰れている

【0139】

画質（光沢）

実施例及び比較例のインクの菊判サイズのOKトップコート紙画像出力物について、10枚目の100%印字部の60度光沢値を測定した。光沢度計は、スガ試験機株式会社製Gloss Mobile GM-1を用いて測定した。

：15～60

：61～100、及び、1～14

（OKトップコート紙等、多くのコート紙・アート紙に対しては、15～60の範囲が紙の白地との違和感がなく好ましい）

10

【0140】

硬化性評価（鉛筆硬度）

実施例及び比較例のインクの菊判サイズのOKトップコート紙画像出力物について、10枚目のベタ画像部を25～60%RHの環境下に24時間放置した後、JIS-K-5400に準じて表面の鉛筆硬度を測定し下記ランクで評価して、硬化性の指標の一つとした。

：鉛筆硬度2H以上

：B, F, H

×：2B以下

20

【0141】

折り曲げ耐性

実施例及び比較例のインクの菊判サイズのOKトップコート紙画像出力物について、10枚目のベタ画像部を25～60%RHの環境下に24時間放置した後、二つ折りにした

。

：画像膜が割れない

×：折りの部分で画像膜が割れる

【0142】

画像保存性

実施例及び比較例のインクの菊判サイズのOKトップコート紙画像出力物について、10枚目のベタ画像部を40～80%RHの環境下1ヶ月放置した後、画像表面を目視確認した。

30

：析出物無し

：うっすらと白く析出物有り

×：画像全面にゲル化剤が析出してあり、印刷物として使用できないレベル

前記評価結果を表7に示す。

【表7】

| インク組成 | 10枚目 | | | 500枚目 | | |
|-------|----------------|----------------------|----------------------------------|------------------|----------------|-----------------------|
| | 白ヌケ 100%印字部 | 文字品質 3pt明朝 上質紙 | ペタ部画像表面光沢 100%印字部 60度 コート紙 | 画像保存性 | | |
| | | | | 鉛筆硬度(硬さ) コート紙 | 折り曲げ耐性 コート紙 | 40°C80%RH 1ヶ月 コート紙 |
| 比較例1 | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ |
| 比較例2 | ○ | △ | △ | × | × | ○ |
| 比較例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 比較例5 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ |
| 比較例6 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| 実施例1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 実施例2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例7 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 比較例8 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | △ |
| 実施例5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例9 | × | × | △ | ○ | × | × |
| 比較例10 | ○ | ○ | △ | × | △ | △ |
| 実施例9 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例10 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例11 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ |
| 実施例12 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例13 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例11 | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ |
| 比較例12 | × | × | △ | ○ | △ | × |
| 実施例14 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例15 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | △ |
| 実施例16 | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |

【0 1 4 3】

重合性化合物Aを含まない場合（比較例3）は、500枚目に白ヌケ及び文字品質が低下した。これはインク液滴の吐出安定性が低下したためだと考えられる。重合性化合物A

10

20

30

40

50

が多い場合（比較例5）、重合性化合物Aが多く、かつ、ポリエステルアクリレートオリゴマーを含まない場合（比較例6）は、折り曲げ耐性が低下した。これは硬化物の硬化密度が高まり、硬化膜が脆くなつたためだと考えられる。

【0144】

ポリエステルアクリレートオリゴマーが少ない場合（比較例7）は、500枚目の白ヌケ、文字品質及び折り曲げ耐性が低下した。これは、ゲル化剤が結晶化しにくくなることでピニング性が低下し、文字品質等の画像特性が低下したためと考えられる。

【0145】

ポリエステルアクリレートオリゴマーが多い場合（比較例8）は、鉛筆硬化度が低下した。これは、十分な光硬化反応が進行しなかつたためであると考えられる。10

【0146】

ゲル化剤が少ない場合（比較例9）は、10枚目と500枚目共に白ヌケ及び文字品質の低下が生じた。これは、インク液滴が記録媒体に着弾後にピニングできないためであると考えられる。ゲル化剤が多い場合（比較例10）は、鉛筆硬化度が低下した。これは、ゲル化剤が重合性化合物の光硬化を阻害したためであると考えられる。

【0147】

記録媒体の搬送速度が遅い場合（比較例11）は、ベタ部画像表面光沢及び折り曲げ耐性が低下した。これはレベリングの低下や硬化物の硬化密度が高まり、硬化膜が脆くなつたためだと考えられる。インク液滴に照射する光源がメタルハライドランプの場合（比較例12）は、10枚目と500枚目共に白ヌケ、文字品質及びベタ部画像表面光沢が低下した。これはメタルハライドランプの輻射熱によってインク液滴が溶けることによる、インク液滴の硬化膜表面の硬化不良が生じるためだと考えられる。20

【0148】

表7に示した結果から、各種評価において、本発明の光硬化型インクジェットインクを用いて形成された画像については、比較インクを用いて形成された画像より優れていることが分かる。

【0149】

すなわち、本発明の手段により、高速記録においても高細精な画像を安定に形成でき、各種記録媒体への適応性の良好な光硬化型インクジェットインクを提供することができることが分かる。また、それを用いる画像形成方法を提供することができる事が分かる。30

【産業上の利用可能性】

【0150】

本発明によれば、ゲル化の安定性とインク液滴の硬化性を両立する光硬化型インクジェットインクを用いた画像形成方法を提供することができる。

【符号の説明】

【0151】

10、20 インクジェット記録装置

12 記録媒体

14、24 インクジェット記録ヘッド

16、26 ヘッドキャリッジ

18、28 光照射部

19 温度制御部

27 ガイド部

30 インク流路

31 インクタンク

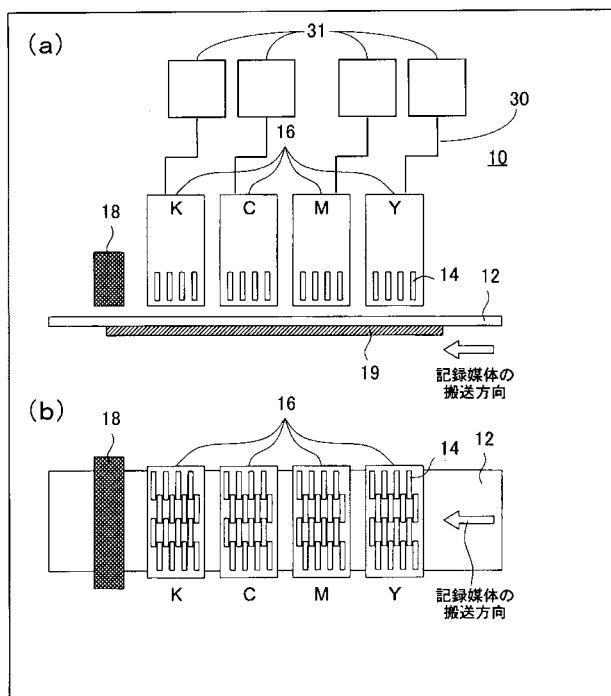
10

20

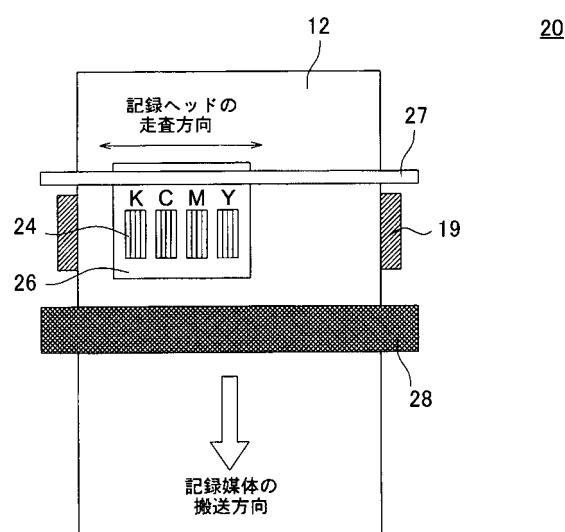
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2C056 EA04 FC01
2H186 AB11 BA08 DA12 DA14 FB08 FB29 FB36 FB38 FB44 FB46
FB54
4J039 AD21 AF03 BE01 BE22 BE23 BE27 EA05 GA24