

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7247660号
(P7247660)

(45)発行日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(24)登録日 令和5年3月20日(2023.3.20)

(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 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 1 2 9
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1
	B 4 1 J 2/01 1 0 1
	B 4 1 M 5/00 1 2 0
請求項の数 10 (全33頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-37586(P2019-37586)	(73)特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22)出願日	平成31年3月1日(2019.3.1)	(74)代理人	110002952 弁理士法人鷲田国際特許事務所
(65)公開番号	特開2020-139109(P2020-139109 A)	(74)代理人	100155620 弁理士 木曾 孝
(43)公開日	令和2年9月3日(2020.9.3)	(72)発明者	川 崎 秀和 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
審査請求日	令和3年12月16日(2021.12.16)	(72)発明者	高橋 聖二郎 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
		審査官	澤村 茂実
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 インクジェット用の紫外線硬化型インクおよび画像形成方法

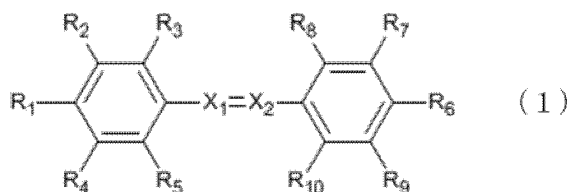
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

紫外線を照射することにより固体から液体または液晶に相変化し、かつ、可視光線を照射することにより液体または液晶から固体に相変化する、式(1)で表される化合物を含む、

インクジェット用の紫外線硬化型インク。

【化1】



(式(1)中、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立して、炭素原子または窒素原子であり、 $R_1 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、およびカルボキシ基からなる群から選択される基であり、 $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つの基は、炭素数1~18のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $R_6 \sim R_{10}$ の

少なくとも1つの置換基は、炭素数1～18のアルキル基またはアルコキシ基である。)

【請求項2】

前記式(1)で表される化合物は、 R_1 および R_6 は、それぞれ独立して、炭素数1～18のアルキル基またはアルコキシ基であり、 $R_2 \sim R_5$ および $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、およびカルボキシ基からなる群から選択される基である、請求項1に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インク。

【請求項3】

前記式(1)で表される化合物は、 R_1 および R_6 が、それぞれ独立して、炭素数4～12のアルキル基またはアルコキシ基である、請求項1または2に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インク。

10

【請求項4】

前記式(1)で表される化合物は、 X_1 および X_2 が、窒素原子である、請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インク。

【請求項5】

前記式(1)で表される化合物は、 X_1 および X_2 が、炭素原子である、請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インク。

【請求項6】

前記式(1)で表される化合物の含有量は、前記インクジェット用の紫外線硬化型インクの全質量に対して、0.5～15質量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インク。

20

【請求項7】

ゲル化剤を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インク。

【請求項8】

インクジェットヘッドから、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット用の紫外線硬化型インクの液滴を吐出して、中間転写体の表面に着弾させて、前記中間転写体の表面に画像を形成する工程と、

前記画像に照射する、波長が300nm以上400nm未満である光の積算光量が100～1000mJ/cm²である第1光照射工程と、

30

前記画像を記録媒体に転写する工程と、

前記記録媒体に転写された前記画像に照射する、波長が400nm以上800nm以下である光の積算光量が100～1000mJ/cm²である第2光照射工程と、

を有する、

画像形成方法。

【請求項9】

前記画像を記録媒体に転写する工程において、前記画像を加熱する、請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】

前記画像を加熱する温度は、20以上90以下である、請求項9に記載の画像形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用の紫外線硬化型インクおよび画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット方式による画像形成方法は、簡便かつ安価に画像を作製できるため、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を含む様々な印刷分野に応用されている。特に、インクジェット方式による画像形成方法は、版を用いずデジタル印刷

50

が可能であるため、多様な画像を少量ずつ形成するような用途に特に好適である。

【0003】

インクジェット方式による画像形成方法に用いられるインクジェットインクの種類として、紫外線を照射されることで硬化する液体成分として含有するインク（以下、単に「紫外線硬化型インク」ともいう。）が知られている。上記画像形成方法として、紫外線硬化型インクの液滴を記録媒体の表面に着弾させ、着弾して記録媒体上に付与されたインク液滴に紫外線を照射することにより、インクが硬化してなる硬化膜を記録媒体の表面に形成させる方法がある。上記方法で、インクが硬化してなる硬化膜を形成していくことで、所望の画像を形成することができる。

【0004】

上記画像形成方法に使用するためのインクジェット用の紫外線硬化型インクは、広く研究されており、所望の画像を形成するために様々な改良が行われている。たとえば、特許文献1には、自己分散型の紫外線重合性化合物、非水溶性の β -アミノケトン紫外線重合開始剤、375nm以上450nm以下の波長領域の紫外線に吸収を持つ非水溶性の増感剤、および水を含む紫外線硬化型水性インクが開示されている。上記紫外線硬化型水性インクは、オフセット（記録媒体が重ねられたときに重ねた記録媒体にインクが転写または記録媒体を巻き取る部材にインクが転写する現象）の発生を抑制して高速記録を実現することができることされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2015-168727号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に開示されている紫外線硬化型水性インクを用いることにより、記録媒体に直接画像を形成方法においては、所望する画像を得ることができる。しかしながら、紫外線硬化型水性インクでは、中間転写体の表面に上記紫外線硬化型水性インクを吐出して、記録媒体に転写する場合には、上記紫外線硬化型水性インクに含まれる水分により、中間転写体上での画像流れを完全に抑制することは難しい。

【0007】

よって、中間転写体の表面に形成した画像を記録媒体上に転写するという、転写工程を伴う画像形成方法において、中間転写体上で画像流れが生じず、中間転写体から記録媒体上への転写性も良好であるインクジェット用の活性光線硬化型インクが求められている。

【0008】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、転写性が良好であり、高精細な画像を形成することができる紫外線硬化型インクを提供することを第1の目的とする。また、本発明は、上記紫外線硬化型インクを用いた画像形成方法を提供することを第2の目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のインクジェット用の紫外線硬化型インクは、紫外線を照射することにより固体から液体または液晶に相変化し、かつ、可視光線を照射することにより液体または液晶から固体に相変化する化合物を含む。

【0010】

本発明の画像形成方法は、インクジェットヘッドから、上述したインクジェット用の紫外線硬化型インクの液滴を吐出して、中間転写体の表面に着弾させて、前記中間転写体の表面に画像を形成する工程と、前記画像に照射する300nm以上400nm未満の光の積算光量が100～1000mJ/cm²である第1照射工程と、前記画像を記録媒体に転写する工程と、前記記録媒体に転写された前記画像に照射する400nm以上800

10

20

30

40

50

nm以下の光の積算光量が100～1000mJ/cm²である第2照射工程と、を有する。

【0011】

本発明のもう一つの画像形成方法は、インクジェットヘッドから、上述したインクジェット用の紫外線硬化型インクの液滴を吐出して、記録媒体の表面に着弾させて、前記記録媒体の表面に画像を形成する工程と、前記画像に照射する300nm以上400nm未満の光の積算光量が100～1000mJ/cm²である第1照射工程と、前記画像に照射する400nm以上800nm以下の光の積算光量が100～1000mJ/cm²である第2照射工程と、を有する。

【発明の効果】

10

【0012】

本発明によれば、転写性が良好であり、高精細な画像を形成することができる紫外線硬化型インクを提供することができる。また、本発明によれば、上記紫外線硬化型インクを用いた画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明の一実施の形態に係る画像形成装置の例示的な構成を示す模式図である。

【0014】

以下、本発明の実施形態を説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

20

【0015】

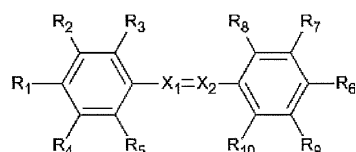
1. 紫外線硬化型インク

本発明の一実施の形態は、300nm以上400nm未満の光（紫外線）を照射することにより固体から液体または液晶に相変化し、かつ、400nm以上800nm以下の光（可視光線）を照射することにより、液体または液晶から固体に相変化する式（1）で表される化合物を含む、インクジェット用の紫外線硬化型インクに関する。当該紫外線硬化型インクに含まれる上記化合物は、上記300nm以上400nm未満の光で相変化して、形成した画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）を軟化させる。そのため、たとえば上記紫外線硬化型インクを中間転写体上に吐出し、中間転写体上で上記紫外線硬化型インクに紫外線を照射することで、上記紫外線硬化型インクを硬化させつつ、式（1）で表される化合物により硬化した上記紫外線硬化型インクを適度に軟化させることができる。このとき、上記紫外線硬化型インクの硬化により中間転写体上での画像流れを抑制しつつ、式（1）で表される化合物により硬化物を適度に軟化することにより、転写性を高めることもできる。なお、記録媒体への転写後に、画像に可視光線を照射して、式（1）で表される化合物を固体に相変化させることで、画像の硬度を高め、画像形成後のブロッキングを抑制することも可能である。

30

【0016】

【化1】



(1)

40

（式（1）中、X₁、X₂は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、R₁～R₁₀は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、およびカルボキシ基からなる群から選択される基であり、R₁～R₅の少なくとも1つの基は、炭素数1～18のアルキル基またはアルコキシ基であり、R₆～R₁₀の少なくとも1つの置換基は、炭素数1～18のアルキル基またはアルコキシ基である。）

50

【 0 0 1 7 】

本発明の一実施の形態における上記式(1)で表される相変化する化合物は、上記 X_1 および X_2 が、窒素原子であるアゾベンゼン誘導体、または上記 X_1 および X_2 が、炭素原子であるスチルベン誘導体である。

【 0 0 1 8 】

1 - 1 . アゾベンゼン誘導体、スチルベン誘導体

上記式(1)に表される X_1 および X_2 が窒素原子であるアゾベンゼン誘導体、または上記 X_1 および X_2 が炭素原子であるスチルベン誘導体は、紫外線領域光を吸収して、トランス体からシス体に異性化することにより、固体から液体または液晶に相変化し、可視光領域の光を吸収して、シス体からトランス体に異性化することにより、液体または液晶から固体に相変化する。

10

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施の形態における構造式(1)で表されるアゾベンゼン誘導体、およびスチルベン誘導体における R_1 および R_6 は、炭素数1~18のアルキル基またはアルコキシ基であり、 R_1 および R_6 は、炭素数4~12のアルキル基またはアルコキシ基であることが好ましく、炭素数4~8のアルキル基またはアルコキシ基であることがより好ましい。なお、 R_2 ~ R_5 および R_7 ~ R_{10} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、およびカルボキシ基からなる群から選択される基であることが好ましく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群から選択される基であることがより好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

また、 R_1 および R_6 は、同一であってもよいし、異なってもよいが、分子間相互作用の観点から、分子配列に規則性を有することが好ましいため、同一であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

上記アルキル基の例には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基などの直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソアミル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、4-メチル-2-ペンチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、1-メチルヘキシル基、*tert*-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、2,2-ジメチルヘプチル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、1-メチルデシル基、1-ヘキシルヘプチル基などの分枝状のアルキル基が含まれる。

30

【 0 0 2 2 】

上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基などの直鎖状のアルコキシ基；イソプロポキシ基、*tert*-ブトキシ基、1-メチルペンチルオキシ基、4-メチル-2-ペンチルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基、2-エチルブチルオキシ基、1-メチルヘキシルオキシ基、*tert*-オクチルオキシ基、1-メチルヘプチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-プロピルペンチルオキシ基、2,2-ジメチルヘプチルオキシ基、2,6-ジメチル-4-ヘプチルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、1-メチルデシルオキシ基、1-ヘキシルヘプチルオキシ基などの分枝状のアルコキシ基が含まれる。

40

【 0 0 2 3 】

50

上記ハロゲン基の例には、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、およびヨード基が含まれる。

【0024】

本発明の一実施の形態における構造式(1)で表されるアゾベンゼン誘導体において、上記R₁およびR₆で用いられる炭素数1~18のアルキル基またはアルコキシ基は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよいが、相変化が進行しやすい構造を有する観点から、立体障害の影響を受けにくい直鎖状であることが好ましい。

【0025】

本発明の一実施の形態に係るアゾベンゼン誘導体、およびスチルベン誘導体は、上述したアルキル基またはアルコキシ基を有する。上記アルキル基やアルコキシ基は熱運動性を有するため、アゾベンゼン誘導体のアゾベンゼン部分、およびスチルベン誘導体のスチルベン部分の - 相互作用が支配的な周期構造中に、アルキル基やアルコキシ基の熱運動によって等方的に乱れた構造が共存する特異的な結晶構造を形成することができる。そのため、局所で、シス-トランス異性化が生じることにより、固体から液体または液晶への相変化、もしくは液体または液晶から固体への相変化が進行し、アゾベンゼン誘導体のアゾベンゼン部分、およびスチルベン誘導体のスチルベン部分の - 相互作用が低減することから、系全体で連鎖的に等方的な融解を生じさせるので、上述した相変化がより進行しやすくなる。

【0026】

また、構造式(1)で表されるアゾベンゼン誘導体、およびスチルベン誘導体の基(R₁およびR₆)の炭素数が4~12のアルキル基またはアルコキシ基は、高い熱運動性を有しながらも、分子間に働くアルキル-アルキル相互作用が比較的弱いので、シス-トランス異性化が生じやすく、上述した相変化をより進行しやすくなる。これにより、紫外線照射による軟化速度が向上するとともに、可視光線照射による硬化速度も向上する。

【0027】

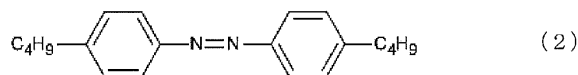
また、構造式(1)で表されるアゾベンゼン誘導体、およびスチルベン誘導体の基(R₂~R₅、R₇~R₁₀)が、それぞれ独立して、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基からなる群から選択される基で置換されることにより、シス-トランス異性化に有利に作用する格子欠陥の生成や自由体積の発現、 - 相互作用の低減なども生じさせるので、上述した相変化がより進行しやすくなる。

【0028】

具体的には、上記アゾベンゼン誘導体はシス-トランス異性化に有利に作用する構造を有する、下記構造式(2)~(10)で表される化合物であることが好ましく、上記スチルベン誘導体は、シス-トランス異性化に有利に作用する構造を有する、下記構造式(11)~(16)で表される化合物であることが好ましい。

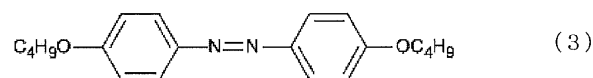
【0029】

【化2】



【0030】

【化3】



【0031】

10

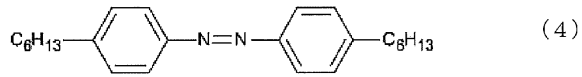
20

30

40

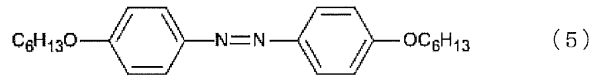
50

【化 4】



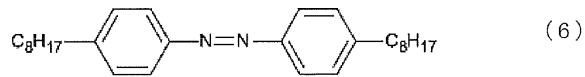
【 0 0 3 2 】

【化 5】



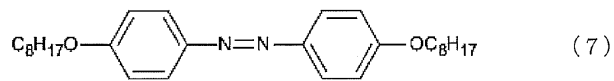
【 0 0 3 3 】

【化 6】



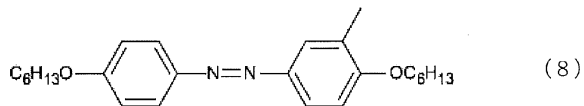
【 0 0 3 4 】

【化 7】



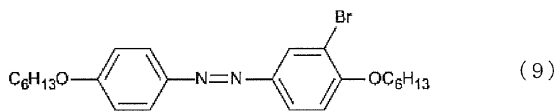
【 0 0 3 5 】

【化 8】



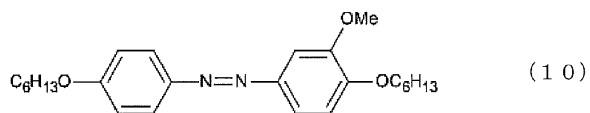
【 0 0 3 6 】

【化 9】



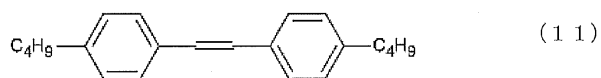
【 0 0 3 7 】

【化 1 0】



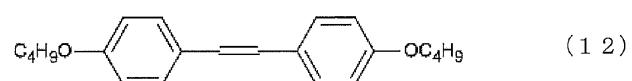
【 0 0 3 8 】

【化 1 1】



【 0 0 3 9 】

【化 1 2】



10

20

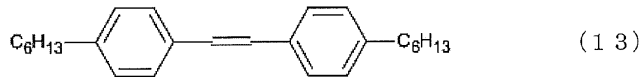
30

40

50

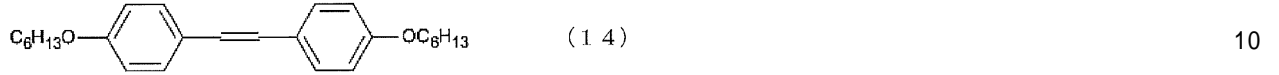
【 0 0 4 0 】

【 化 1 3 】



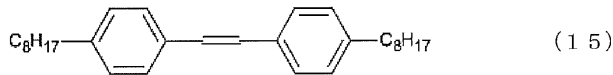
【 0 0 4 1 】

【 化 1 4 】



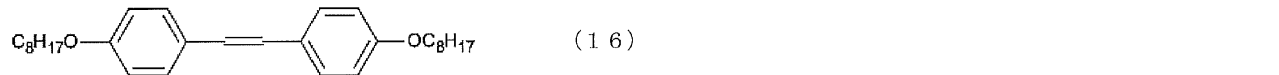
【 0 0 4 2 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 3 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 4 】

上記アゾベンゼン誘導体の合成方法は、特に制限されず、従来公知の合成方法を適用することができる。たとえば、構造式(1)のR₁およびR₆がアルキル基であるアゾベンゼン誘導体の場合、トルエン中、p-アルキルアニリンに対して酸化剤である二酸化マンガンをを用いて加熱、攪拌することにより、4,4'-ジアルキルアゾベンゼンを得ることができる。

【 0 0 4 5 】

また、上記スチルベン誘導体の合成方法は、特に制限されず、従来公知の合成方法を適用することができる。たとえば、構造式(1)のR₁およびR₆がアルキル基であるスチルベン誘導体の場合、トルエン中、p-アルキルスチレンに対してオレフィンメタセシス反応試薬であるグラブス触媒を用いて加熱、攪拌することにより、4,4'-ジアルキルスチルベンを得ることができる。

【 0 0 4 6 】

上記アゾベンゼン誘導体、または上記スチルベン誘導体の含有量は、上記紫外線硬化型インク的全質量に対して0.5~1.5質量%であることが好ましく、3.0質量%以上7.0質量%以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

上記アゾベンゼン誘導体、または上記スチルベン誘導体の含有量を0.5質量%以上とすることにより、画像(紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜)がある程度の硬化度を有することにより、中間転写体上での画像流れを抑制することができるので、高精細な画像を得ることができる。また、上記アゾベンゼン誘導体、または上記スチルベン誘導体の含有量を1.5質量%以下とすることにより、中間転写体上に形成される画像(紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜)の硬化度が高くなり過ぎることを抑制するので、記録媒体への転写性を向上させることができる。

【 0 0 4 8 】

1-2. 紫外線重合性化合物

本発明のインクジェット用の紫外線硬化型インクは、紫外線重合性化合物を含む。

【 0 0 4 9 】

上記紫外線重合性化合物は、紫外線の照射により架橋または重合する化合物である。また、上記の例には、カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物またはそれらの混合物が含まれる。上記の中では、ラジカル重合性化合物が好ましい。なお、上記は、モノマー、重合性オリゴマー、プレポリマーおよびこれらの混合物のいずれであってもよい。

【 0 0 5 0 】

ラジカル重合性化合物とは、分子中にエチレン性不飽和二重結合基を有する化合物である。ラジカル重合性化合物は、単官能または多官能の化合物でありうる。ラジカル重合性化合物の例には、不飽和カルボン酸エステル化合物である、(メタ)アクリレートが含まれる。なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートまたはメタアクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を意味し、「(メタ)アクリル」は、アクリルまたはメタクリルを意味する。

【 0 0 5 1 】

単官能の(メタ)アクリレートの例には、イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソミルスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコール(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-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、プトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(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-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸およびt-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートが含まれる。

【 0 0 5 2 】

多官能の(メタ)アクリレートの例には、トリエチレングリコールジ(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、ポリエ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、1,4-ブタンジオールジ(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、1,9-ノナンジオールジ(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、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ(メタ)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(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの2官能の(メタ)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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどの3官能の(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ(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、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、グリセリンプロポキシトリ(メタ)アクリレートおよびペンタエリスリトールエトキシテトラ(メタ)アクリレートなどの3官能以上の(メタ)アクリレート；ポリエステルアクリレートオリゴマーを含む(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー、ならびにこれらの変性物などが含まれる。上記変性物の例には、エチレンオキサイド基を挿入したエチレンオキサイド変性(EO変性)アクリレート、およびプロピレンオキサイドを挿入したプロピレンオキサイド変性(PO変性)アクリレートが含まれる。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

また、上記ラジカル重合性化合物は、少なくとも一部がエチレンオキシド変性（メタ）アクリレート化合物であることが好ましい。エチレンオキシド変性（メタ）アクリレート化合物は感光性が高く、ゲル化剤を含むインクの場合、低温下でゲル化する際に、カードハウス構造を形成しやすいからである。また、エチレンオキシド変性（メタ）アクリレート化合物は、高温下で他のインク成分に対して溶解しやすく、硬化収縮も少ないことから、印刷物のカールも起こりにくい。

【 0 0 5 4 】

また、カチオン重合性化合物とは、分子中にカチオン重合性基を有する化合物である。カチオン重合性化合物の例には、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物およびオキセタン化合物などが含まれる。

【 0 0 5 5 】

上記エポキシ化合物の例には、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサノールカルボキシレート、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、 ϵ -カプロラクトン変性3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル3, 4 - エポキシシクロヘキサノールカルボキシレート、1 - メチル - 4 - (2 - メチルオキシラニル) - 7 - オキサビシクロ[4, 1, 0]ヘプタン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサノール - メタ - ジオキサンおよびビス(2, 3 - エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環式エポキシ樹脂、1, 4 - ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびグリセリンなどの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキシド（エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドなど）を付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテルなどを含む脂肪族エポキシ化合物、ならびに、ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAまたはそのアルキレンオキシド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、およびノボラック型エポキシ樹脂などを含む芳香族エポキシ化合物などが含まれる。

【 0 0 5 6 】

上記ビニルエーテル化合物の例には、エチルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル - o - プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、およびオクタデシルビニルエーテルなどを含むモノビニルエーテル化合物、ならびにエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、およびトリメチロールプロパントリビニルエーテルなどを含むジまたはトリビニルエーテル化合物などが含まれる。

【 0 0 5 7 】

上記オキセタン化合物の例には、3 - ヒドロキシメチル - 3 - メチルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - エチルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - プロピルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - ノルマルブチルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - フェニルオキセタン、3 - ヒドロキシメチル - 3 - ベンジルオキセタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - メチルオキセタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - エチルオキセタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - プロピルオキセタン、3 - ヒドロキシエチル - 3 - フェニルオキセタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - メチルオキセタン、3 - ヒドロキシプロピル -

10

20

30

40

50

3 - エチルオキシタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - プロピルオキシタン、3 - ヒドロキシプロピル - 3 - フェニルオキシタン、3 - ヒドロキシブチル - 3 - メチルオキシタン、1, 4 - ビス { [(3 - エチル - 3 - オキシタニル) メトキシ] メチル } ベンゼン、3 - エチル - 3 - (2 - エチルヘキシロキシメチル) オキシタンおよびジ [1 - エチル (3 - オキシタニル)] メチルエーテルなどが含まれる。

【 0 0 5 8 】

上記紫外線重合性化合物の含有量は、上記紫外線硬化型インク的全質量に対して 1 . 0 質量 % 以上 9 7 質量 % 以下であることが好ましく、3 0 質量 % 以上 9 0 質量 % 以下とすることがより好ましい。

【 0 0 5 9 】

1 - 3 . ゲル化剤

本発明のインクジェット用の紫外線硬化型インクには、ゲル化剤を含むことができる。

【 0 0 6 0 】

ゲル化剤は、常温では固体であるが、加熱すると液体となることにより、紫外線硬化型インクを温度変化に応じてゾルゲル相変移させることができる有機物である。

【 0 0 6 1 】

また、以下の観点から、ゲル化剤は、インクのゲル化温度以下の温度で、インク中で結晶化することが好ましい。ここで、「ゲル化温度」とは、加熱によりゾル化または液体化したインクを冷却していったときに、インクがゾルからゲルに相転移し、インクの粘度が急変する温度をいう。具体的には、ゾル化または液体化したインクを、レオメータ「M C R 3 0 2」(A n t o n P a a r 社製) で粘度を測定しながら冷却していき、粘度が急激に上昇した温度を、そのインクのゲル化温度とすることができる。

【 0 0 6 2 】

ゲル化剤がインク中で結晶化すると、板状に結晶化したゲル化剤によって形成された三次元空間に包囲される構造が形成されることがある(このような構造を、以下「カードハウス構造」という)。カードハウス構造が形成されると、液体のが前記空間内に保持されるため、インクが着弾して形成されたドットがより濡れ広がりにくくなり、インクのピンニング性がより高まる。インクのピンニング性が高まると、インクが記録媒体に着弾して形成されたドット同士が合一しにくくなると考えられる。

【 0 0 6 3 】

上記ゲル化剤の例には、ジペンタデシルケトン、ジヘプタデシルケトン、ジリグノセリルケトン、ジベヘニルケトン、ジステアリルケトン、ジエイコシルケトン、ジバルミチルケトン、ジミリスチルケトン、ラウリルミリスチルケトン、ラウリルパルミチルケトン、ミリスチルパルミチルケトン、ミリスチルステアリルケトン、ミリスチルベヘニルケトン、パルミチルステアリルケトン、パルミチルベヘニルケトンおよびステアリルベヘニルケトン等の脂肪族ケトン化合物；パルミチン酸セチル、ステアリン酸ステアリル、ベヘニン酸ベヘニル、イコサン酸イコシル、ステアリン酸ベヘニル、ステアリン酸パルミチル、ステアリン酸ラウリル、パルミチン酸ステアリル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸ステアリル、エルカ酸ステアリル、リノール酸ステアリル、オレイン酸ベヘニルおよびリノール酸アラキジル等の脂肪族エステル化合物；N - ラウロイル - L - グルタミン酸ジブチルアミド、N - (2 - エチルヘキサノイル) - L - グルタミン酸ジブチルアミド等のアミド化合物；1, 3 : 2, 4 - ビス - O - ベンジリデン - D - グルシトール等のジベンジリデンソルビトール類；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス；キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、ホホバ固体ロウ、およびホホバエステル等の植物系ワックス；ミツロウ、ラノリンおよび鯨ロウ等の動物系ワックス；モンタンワックス、および水素化ワックス等の鉱物系ワックス；硬化ヒマシ油または硬化ヒマシ油誘導体；モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体またはポリエチレンワックス誘導体等の変性ワックス；ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン

10

20

30

40

50

酸、オレイン酸、およびエルカ酸等の高級脂肪酸；ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール；12-ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシステアリン酸；12-ヒドロキシステアリン酸誘導体；ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド；N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド等のN-置換脂肪酸アミド；N,N'-エチレンビスステアリルアミド、N,N'-エチレンビス-12-ヒドロキシステアリルアミド、およびN,N'-キシリレンビスステアリルアミド等の特殊脂肪酸アミド；ドデシルアミン、テトラデシルアミンまたはオクタデシルアミンなどの高級アミン；ステアリルステアリン酸、オレイルパルミチン酸、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル化合物；ショ糖ステアリン酸、ショ糖パルミチン酸等のショ糖脂肪酸エステル；ポリエチレンワックス、 α -オレフィン無水マレイン酸共重合体ワックス等の合成ワックス；重合性ワックス；ダイマー酸；ダイマージオール等が含まれる。これらのワックスは、1種類のみを単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

10

【0064】

ゲル化剤の含有量は、インク的全質量に対して0.01質量%以上7.0質量%以下であることが好ましく、インク的全質量に対して0.2質量%以上6.8質量%以下であることがより好ましい。ゲル化剤の含有量を上記範囲内とすることで、インクのピニング性を十分に高めて、より高精細な画像を形成することができる。

20

【0065】

1-4. 重合開始剤

上記紫外線硬化型インクは、必要に応じて重合開始剤をさらに含んでもよい。上記重合性開始剤は、上記の重合を開始できるものであればよい。たとえば、上記紫外線硬化型インクがラジカル重合性化合物を有するときは、重合開始剤は光ラジカル開始剤とすることができ、上記紫外線硬化型インクがカチオン重合性化合物を有するときは、重合開始剤は光カチオン開始剤（光酸発生剤）とすることができる。

【0066】

ラジカル重合開始剤には、分子内結合開裂型のラジカル重合開始剤と分子内水素引き抜き型のラジカル重合開始剤とが含まれる。

30

【0067】

分子内結合開裂型のラジカル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-ホルホルノ(4-メチルチオフェニル)プロパン-1-オン、および2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)-ブタノンなどを含むアセトフェノン系の開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、およびベンゾインイソプロピルエーテルなどを含むベンゾイン類、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドなどを含むアシルホスフィンオキシド系の開始剤、ならびに、ベンジルおよびメチルフェニルグリオキシエステルなどが含まれる。

40

【0068】

分子内水素引き抜き型のラジカル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、および3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどを含むベンゾフェノン系の開始剤、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などを含むチ

50

オキサントンの開始剤、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンなどを含むアミノベンゾフェノン系の開始剤、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノン、ならびにカンファークノンなどが含まれる。

【0069】

カチオン系の重合開始剤の例には、光酸発生剤が含まれる。光酸発生剤の例には、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、およびホスホニウムなどを含む芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩など、スルホン酸を発生するスルホン化物、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物、ならびに鉄アレン錯体などが含まれる。

10

【0070】

上記重合開始剤の含有量は、紫外線の照射によって紫外線硬化型インクが十分に硬化し、かつ紫外線硬化型インクの射出性を低下させない範囲において、任意に設定することができる。たとえば、上記重合開始剤の含有量は、紫外線硬化型インクの全質量に対して、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上12質量%以下であることがより好ましい。

【0071】

1-5. 色材

色材には、顔料および染料が含まれる。インクの分散安定性をより高め、かつ耐候性が高い画像を形成する観点からは、色材は顔料であることが好ましい。

20

【0072】

顔料の例には、カラーインデックスに記載される下記の有機顔料および無機顔料が含まれる。

【0073】

赤またはマゼンタ顔料の例には、Pigment Red 3、5、19、22、31、38、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet 3、19、23、29、30、37、50、および88、ならびにPigment Orange 13、16、20、および36が含まれる。

30

【0074】

青またはシアン顔料の例には、pigment Blue 1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17-1、22、27、28、29、36、および60が含まれる。

【0075】

緑顔料の例には、Pigment Green 7、26、36、および50が含まれる。

【0076】

黄顔料の例には、Pigment Yellow 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、および193が含まれる。

40

【0077】

黒顔料の例には、Pigment Black 7、26、および28が含まれる。

【0078】

染料の例には、各種の油溶性染料が含まれる。

【0079】

顔料または染料の含有量は、インクの全質量に対して0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.4質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。顔

50

料または染料の含有量が、インク的全質量に対して0.1質量%以上であると、得られる画像の発色が十分となる。顔料または染料の含有量がインク的全質量に対して20質量%以下であると、インクの粘度が高まりすぎない。

【0080】

1-6.分散剤

上記顔料は、分散剤で分散されていてもよい。

【0081】

分散剤の例には、界面活性剤および高分子分散剤などが含まれるが、高分子分散剤が好ましい。

【0082】

高分子分散剤の例には、(メタ)アクリル系樹脂、スチレン-(メタ)アクリル系樹脂、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、および顔料誘導体などが含まれる。

【0083】

顔料は、さらに必要に応じて分散助剤によって分散性を高められていてもよい。

【0084】

分散剤の含有量は、顔料の全質量に対して10質量%以上200質量%以下であることが好ましい。分散剤の含有量が顔料の全質量に対して10質量%以上であると、顔料の分散安定性が高まり、分散剤の含有量が顔料の全質量に対して200質量%以下であると、インクジェットヘッドからのインクの吐出性が安定しやすくなる。

【0085】

1-7.重合禁止剤

上記紫外線硬化型インクは、重合禁止剤を含有してもよい。

【0086】

上記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-t-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、シクロヘキサノ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、シクロヘキサノンオキシムが含まれる。

【0087】

1-8.その他の成分

上記紫外線硬化型インクには、必要に応じて他の成分がさらに含まれていてもよい。他の成分は、光酸発生剤、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、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、アミンなどの塩基性有機化合物などが含まれる。他の樹脂の例には、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、およびゴム系樹脂等の硬化膜の物性を調整するための樹脂などが含まれる。

【0088】

1-9.紫外線硬化型インクの物性

本発明の紫外線硬化型インクは、インクジェットヘッドからの吐出性をより高める観点からは、吐出時のインクジェットヘッドの温度における粘度が3 mPa・s以上20 mPa

10

20

30

40

50

a・s以下であることが好ましい。たとえば、インクジェットヘッドの温度は、上記紫外線硬化型インクがゲル化剤を含まない場合には50程度とすることができ、上記紫外線硬化型インクがゲル化剤を含む場合には80程度とすることができる。

【0089】

1-10. インクの調製方法

上記紫外線硬化型インクは、前述のアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体と、任意のその他の成分とを、加熱下において混合することにより調製することができる。この際、得られた混合液を所定のフィルターで濾過することが好ましい。

【0090】

なお、顔料を含有するインクを調製する際は、顔料を含む顔料分散液を調製し、その後、顔料分散液と他の成分とを混合することが好ましい。顔料分散液は、分散剤をさらに含んでもよい。

【0091】

顔料分散液は、顔料を分散して調製することができる。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、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカーなどを用いて行えばよい。このとき、分散剤を添加してもよい。

【0092】

2. 画像形成方法

本発明の実施の形態に係る画像形成方法は、上述したインクジェット用の紫外線硬化型インクを用いた、画像形成方法である。具体的には、インクジェットヘッドから、上述したインクジェット用の紫外線硬化型インクの液滴を吐出して、中間転写体の表面に着弾させて、上記中間転写体の表面に画像を形成する工程と、上記画像に照射する300nm以上400nm未満の光の積算光量が100~1000mJ/cm²である第1光照射工程と、上記画像を記録媒体に転写する工程と、上記記録媒体に転写された上記画像に照射する400nm以上800nm以下の光の積算光量が100~1000mJ/cm²である第2光照射工程と、を有する、画像形成方法である。

【0093】

紫外線硬化型インクを吐出して、中間転写体の表面に着弾させる工程では、上述した紫外線硬化型インクを、インクジェットヘッドから吐出する。

【0094】

互いに組成（たとえば、色材の種類または量）が異なる複数種の上記紫外線硬化型インクの液滴を吐出して着弾させて、多色の画像を形成するときは、上記複数種の上記紫外線硬化型インクの少なくとも一種が上記紫外線硬化型インクである。なお、上記吐出する紫外線硬化型インクのうち2以上のインクが上記紫外線硬化型インクであること（互いに組成が異なる複数種の上記紫外線硬化型インクの液滴が吐出されて記録媒体に着弾すること）が好ましい。上記観点からは、上記吐出する紫外線硬化型インクのすべてが上記紫外線硬化型インクであることがより好ましい。

【0095】

インクジェットヘッドは、オンデマンド方式およびコンティニューアス方式のいずれのインクジェットヘッドでもよい。オンデマンド方式のインクジェットヘッドの例には、シングルキャピティー型、ダブルキャピティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアモード型およびシェアードウォール型を含む電気-機械変換方式、ならびにサーマルインクジェット型およびバブルジェット（バブルジェットはキャノン株式会社の登録商標）型を含む電気-熱変換方式等が含まれる。

【0096】

また、インクジェットヘッドは、スキャン式およびライン式のいずれのインクジェットヘッドでもよい。

【0097】

このとき、インク液滴の吐出性を高めるために、インクジェットヘッド内の紫外線硬化

10

20

30

40

50

型インクを40～120 に加熱して、上記加熱された紫外線硬化型インクを吐出する。吐出安定性の観点から、インクジェットヘッド内の温度において、紫外線硬化型インクの粘度は3 mPa・s以上20 mPa・s未満であることが好ましい。

【0098】

また、上記インクジェット用の紫外線硬化型インクがゲル化剤を含むときは、インクジェットヘッド内の紫外線硬化型インクの温度を、紫外線硬化型インクのゲル化温度より10 以上40 未満高い温度に設定することが好ましい。インクジェットヘッド内の紫外線硬化型インクの温度をゲル化温度+10 以上にすることで、インクジェットヘッド内もしくはノズル表面で紫外線硬化型インクがゲル化することがなく、紫外線硬化型インクを良好に射出することができる。また、インクジェットヘッド内の紫外線硬化型インクの温度を紫外線硬化型インクのゲル化温度+40 未満とすることで、インクジェットヘッドの熱的負荷を小さくすることができる。特に、 piezo素子を用いたインクジェットヘッドでは、熱的負荷による性能低下が生じやすいため、紫外線硬化型インクの温度を上記範囲内とすることが特に好ましい。

10

【0099】

上記吐出した紫外線硬化型インクは、中間転写体の表面に着弾される。

【0100】

中間転写体は、芳香族ポリイミド(P I)、芳香族ポリアミドイミド(P A I)、ポリフェニレンサルファイド(P P S)、芳香族ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)、芳香族ポリカーボネート、および芳香族ポリエーテルケトンなどのベンゼン環を含む構造単位を有する樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ならびにこれらの混合物または共重合物などを含む基材層を有する。また、中間転写体は、基材層に加えて、インクに着弾面側に、シリコーンゴム(S R)、クロロプレンゴム(C R)、ニトリルゴム(N B R)およびエピクロルヒドリンゴム(E C O)などのゴム、エラストマーおよび弾性樹脂など含む弾性層、ならびに、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、パーフルオロアルコキシアルカン(P F A)、およびポリフッ化ビニリデン(P V D F)などのフッ素樹脂ならびにアクリル樹脂などを含む表面層、の双方またはいずれかを有してもよい。

20

【0101】

あるいは、中間転写体は、ポリエチレンテレフタレート(P E T)フィルム、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレート(P E N)フィルム、ポリフェニレンサルフィドフィルム、ポリスチレン(P S)フィルム、ポリプロピレン(P P)フィルム、ポリサルホンフィルム、アラミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレン(P E)フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム、ポリイミドフィルム、およびアイオノマーフィルムなどの樹脂フィルム、セロハン、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体から形成されていてもよい。

30

【0102】

上記インクジェット用の紫外線硬化型インクがゲル化剤を含むときは、中間転写体の表面に着弾した紫外線硬化型インクは、ゲル化剤が結晶化してピンングされる。これにより、インクが着弾して形成されたドットがより濡れ広がりにくくなり、インクが上記中間転写体の表面に着弾して形成されたドット同士が合一するのを抑制する。

40

【0103】

このとき、インクのピンング性を高めるために、中間転写体の表面温度をゲル化剤のゲル化温度の付近またはそれ以下としてもよい。

【0104】

本発明の紫外線を照射する第1光照射工程では、上記中間転写体の表面に形成された画像に照射される、300 nm以上400 nm未満の紫外線の積算光量は100～1000 mJ/cm²であり、紫外線硬化型インクに含まれる紫外線重合性化合物を重合および架橋させるとともに、上記紫外線硬化型インクに含まれるアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体をトランス体からシス体に異性化させることにより、固体から液体または液晶

50

に相変化させて、上記中間転写体の表面に形成された画像（上記紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）を軟化させる。上記積算光量は、紫外線強度（ mW/cm^2 ）×硬化時間（ sec ）で求めることができる。

【0105】

光源の輻射熱によって紫外線硬化型インクが溶けることによる紫外線硬化型インクの硬化不良の発生を抑制する観点から、紫外線の光源は発光ダイオード（LED）であることが好ましい。紫外線硬化型インクを硬化させるための活性線を照射することができるLED光源の例には、395nm、水冷LED、Phoseon Technology社製、Heraeus社製、京セラ株式会社製、HOYA株式会社製、およびIntegrat ion Technology社製が含まれる。

10

【0106】

紫外線のエネルギーを十分に重合および架橋させる観点、および上述した紫外線硬化型インクに含まれるアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を異性化させる観点から、画像に照射する300nm以上400nm未満の紫外線の積算光量は、 $100\sim1000mJ/cm^2$ であることが好ましく、 $250mJ/cm^2$ 以上 $500mJ/cm^2$ 以下であることがより好ましい。上記紫外線の積算光量を $100mJ/cm^2$ 以上とすることにより、上記紫外線重合性化合物を重合および架橋させることができるとともに、アゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を固体から液体または液晶に相変化させて、画像（紫外線硬化型インクを硬化してなる硬化膜）を軟化させることができる。これにより、中間転写体から記録媒体への転写性を向上させることができる。また、画像はある程度の硬化度を有するため、中間転写体上で画像流れが生じることなく、転写工程に移ることができるので、高精細な画像を得ることができる。

20

【0107】

また、上記紫外線の積算光量を $1000mJ/cm^2$ 以下とすることにより、顔料および紫外線重合性化合物の劣化、黄変などを抑制することができる。

【0108】

また、紫外線を照射する工程において、酸素濃度が0.1体積%以上10.0体積%以下の雰囲気中で紫外線を照射してもよい。酸素濃度が低い雰囲気中で紫外線を照射することで、雰囲気中の酸素による硬化阻害が生じにくくなり、上記インクジェット用の紫外線硬化型インクの硬化感度をより高めることができる。

30

【0109】

画像を記録媒体に転写する工程では、上記中間転写体の表面に形成された画像を加圧部材で加圧する工程を、さらに含む。上記画像を加圧する際の、上記加圧部材の温度は、20以上90以下であることが好ましく、20以上80以下であることがより好ましい。上記加圧部材の温度を上記範囲にすることにより、上記画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）のガラス転移点（ T_g ）が室温よりも高い場合であっても、転写性を低下させることなく、上記画像を中間転写体から上記記録媒体に転写することができる。

【0110】

光を照射する第2光照射工程では、上記記録媒体上に転写された画像に照射する400nm以上800nm以下の光（可視光線）の積算光量は $100\sim1000mJ/cm^2$ であり、上記光（可視光線）を照射して、上記画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）を固化させる。

40

【0111】

また、上述した紫外線硬化型インクに含まれるアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を液体または液晶から固体に相変化させる観点から、上記記録媒体に転写された画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）に照射する、400nm以上800nm以下の光（可視光線）の積算光量は $100\sim1000mJ/cm^2$ であることが好ましく、 $200mJ/cm^2$ 以上 $800mJ/cm^2$ 以下であることがより好ましい。上記可視光線の積算光量を $100mJ/cm^2$ 以上とすることにより、アゾベンゼン誘導体またはス

50

チルベン誘導体の相変化を速やかに進行させることができる。また、上記可視光線の積算光量を 1000 mJ/cm^2 以下とすることにより、顔料および紫外線重合性化合物の劣化、黄変などを抑制することができる。

【0112】

なお、上記画像形成方法では、上記インクジェット用の紫外線硬化型インクを中間転写体上に着弾させ、上記中間転写体に付与された紫外線硬化型インクに紫外線を照射して画像を形成した後、上記画像を記録媒体に転写し、転写された画像に可視光線を照射する方法を説明したが、これに限定されるものではない。たとえば、上記インクジェット用の紫外線硬化型インクを直接記録媒体の表面に着弾させ、上記記録媒体に紫外線および可視光線を照射して画像を形成してもよい。なお、記録媒体は、画像を形成できる媒体であればよく、例えば、アート紙、コート紙、軽量コート紙、微塗工紙およびキャスト紙を含む塗工紙ならびに非塗工紙を含む吸収性の媒体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブタジエンテレフタレートを含むプラスチックで構成される非吸収性の記録媒体、ならびに金属類およびガラス等の非吸収性の無機記録媒体を用いることができる。

10

【0113】

3. 画像形成装置

図1は、本発明の実施形態に係るインクジェット用の画像形成装置100の例示的な構成を示す模式図である。

20

【0114】

本発明の画像形成装置100は、インクジェットヘッド140から、インクジェット用の紫外線硬化型インクを吐出する、インク吐出部と、吐出されたインクジェット用の紫外線硬化型インクを着弾させる記録媒体110を搬送して、中間転写体120の表面に上記紫外線硬化型インクを着弾させる搬送路130と、搬送路130の記録媒体110が搬送される面に対向して配置された、中間転写体120の表面に紫外線硬化型インクを付与して中間画像を形成する中間画像形成部141と、形成された中間画像に紫外線を照射する第1光照射部150と、紫外線硬化型インクを含む中間画像を記録媒体110に転写する転写部160と、転写部160で中間画像を加圧する加圧部161と、無端状ベルトの形状を有する中間転写体120を張架する3つの支持ローラ170、171および172と、記録媒体110に転写された中間画像に可視光線を照射する第2光照射部180と、記録媒体110に転写されずに中間転写体120の表面に残存した紫外線硬化型インクを中間転写体120の表面から除去するクリーニング部190と、を有する。

30

【0115】

搬送路130は、例えば、金属ドラムで構成され、中間画像を転写される記録媒体110を搬送する。搬送路130は、中間転写体120の一部の表面に接して配置され、加圧部161によって中間転写体120の上記接する表面が加圧されることで、転写ニップが形成される。搬送路130は、記録媒体110の先端を固定する爪（不図示）を有してもよい。搬送路130は、当該爪に記録媒体110の先端を固定し、図1における反時計回り方向に回転することで、記録媒体110を転写ニップに搬送する。

40

【0116】

中間転写体120は、3つの支持ローラ170、171および172を有する。中間転写体120は無端状ベルトで構成され、3つの支持ローラ170、171および172によって逆三角形に張架され、中間画像形成部141によって中間転写体120の表面に形成された中間画像を転写部160に搬送する。

【0117】

3つの支持ローラ170、171および172のうち、少なくとも1つのローラは、駆動ローラであり、中間転写体120をA方向に回転させる。

【0118】

中間転写体120は、芳香族ポリイミド（PI）、芳香族ポリアミドイミド（PAI）

50

、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、芳香族ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、芳香族ポリカーボネート、および芳香族ポリエーテルケトンなどのベンゼン環を含む構造単位を有する樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ならびにこれらの混合物または共重合物などを含む基材層を有する。中間転写体120は、基材層に加えて、インクの着弾面側に、シリコンゴム（SR）、クロロプンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）およびエピクロルヒドリンゴム（ECO）などのゴム、エラストマーおよび弾性樹脂など含む弾性層、ならびに、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂ならびにアクリル樹脂などを含む表面層、の双方またはいずれかを有してもよい。

【0119】

あるいは、中間転写体120は、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、ポリフェニレンサルフィドフィルム、ポリスチレン（PS）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリサルホンフィルム、アラミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム、ポリイミドフィルム、およびアイオノマーフィルムなどの樹脂フィルム、セロハン、酢酸セルロースなどのセルロース誘導體から形成されていてもよい。

【0120】

中間転写体120における、逆三角形の左右の頂点部分に位置する支持ローラ170および171に張架された部分は、それぞれのインクジェットヘッドから吐出されたインクの着弾面となっている。中間転写体120における、逆三角形の下側の頂点部分に位置する支持ローラ172（加圧部161）は、中間転写体120を搬送路130に向けて所定のニップ圧により加圧する加圧ローラであり、それぞれのインクジェットヘッドから吐出されたインクが着弾して形成された中間画像を記録媒体110に転写する加圧部として機能する。

【0121】

インク吐出部でもある中間画像形成部141は、インクジェット法により中間画像を形成するインク付与部であり、それぞれY（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、K（ブラック）の各色の紫外線硬化型インクをノズルから吐出して中間転写体120の表面に着弾させる、インクジェットヘッド140Y、140M、140Cおよび140Kを有する。インクジェットヘッド140Y、140M、140Cおよび140Kは、上記各色の紫外線硬化型インクを、中間転写体120の表面のうち形成されるべき画像に応じた位置に着弾させて、中間画像を形成する。

【0122】

第1光照射部150は、中間画像形成部141の下流側に配置され、搬送路130の表面に向けて紫外線を照射する。これにより、第1光照射部150は、中間転写体上に形成された画像に紫外線を照射して、画像を構成する紫外線硬化型インクに含まれる紫外線重合性化合物を重合および架橋させるとともに、アゾベンゼン誘導體またはスチルベン誘導體を固体から液体または液晶に相変化させる。これにより、中間転写体120の表面に、記録媒体に転写可能な画像が形成される。

【0123】

転写部160は、中間転写体120と搬送路130とが最接近した転写ニップを含む部分であって、加圧部161によって中間転写体120が搬送路130の方向に付勢されることにより、中間転写体120が接する搬送路130の表面を加圧部161で加圧する。中間転写体120の表面に形成されて搬送されてきた画像と、搬送路130の表面に配置されて搬送されてきた記録媒体110とは、転写ニップにおいて接触され、加圧部161を介して中間転写体120から搬送路130側に加圧されることで、記録媒体に転写される。

【0124】

10

20

30

40

50

第2光照射部180は、搬送路130による記録媒体110の搬送方向における、転写部160より下流側に配置され、搬送路130の表面に向けて活性線を照射する。これにより、第2光照射部180は、記録媒体110に転写された画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）に可視光線を照射して、アゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を液体または液晶から固体に相変化させて、画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）を固化させる。これにより、記録媒体110の表面に、画像が定着する。

【0125】

クリーニング部190は、ウェブローラやスポンジローラ等のクリーニングローラであり、転写部160の下流側で、中間転写体120の表面に接触する。クリーニング部190は、上記クリーニングローラが駆動回転することで、転写部160において記録媒体110に転写されずに中間転写体120の表面に残存した残インク（残塗布物）を除去する。

10

【0126】

なお、図示しないものの、画像形成装置100は、中間転写体120のうちインクが着弾する位置の表面温度を60以下に調整する温度調整部を有してもよい。

【0127】

また、図示しないものの、画像形成装置100は、雰囲気酸素濃度を0.1体積%以上10体積%以下の所望の値に調整することができる酸素濃度調整部を有していてもよい。

【0128】

また、上記説明では中間転写体を有する画像形成装置について説明したが、本発明の画像形成装置は、中間転写体を有さず、インク吐出部から吐出された紫外線硬化型インクを搬送路を搬送される記録媒体に直接に着弾させる構成であってもよい。

20

【実施例】

【0129】

本発明を以下の試験を用いてさらに具体的に説明するが、本発明は以下の試験に限定されない。

【0130】

1-1. アゾベンゼン誘導体の合成

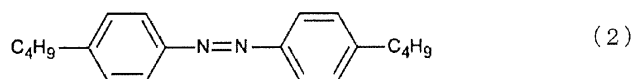
1-1-1. 化合物1の合成

4-ブチルアニリン（1.5g、10mmol）にトルエン100mL、および活性二酸化マンガン（3.0g、35mmol）を加え、120で8時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。これを濾過した後、溶媒を減圧留去し、得られた固形物を酢酸エチルとヘキサンの混合液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。その後、溶媒を除去することにより、以下の構造式（2）で表される化合物1を得た。

30

【0131】

【化17】



40

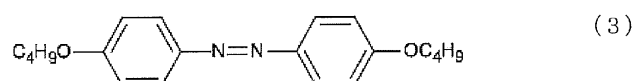
【0132】

1-1-2. 化合物2の合成

4-ブチルアニリン（1.5g、10mmol）を4-ブトキシアニリン（1.7g、10mmol）に変更した以外は化合物1と同様にして、以下の構造式（3）で表される化合物2を得た。

【0133】

【化18】



50

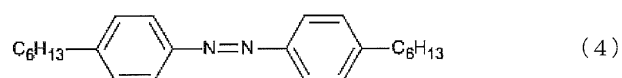
【 0 1 3 4 】

1 - 1 - 3 . 化合物 3 の合成

4 - ブチルアニリン (1 . 5 g 、 1 0 m m o l) を 4 - ヘキシルアニリン (1 . 8 g 、 1 0 m m o l) に変更した以外は化合物 1 と同様にして、以下の構造式 (4) で表される化合物 3 を得た。

【 0 1 3 5 】

【化 1 9 】



10

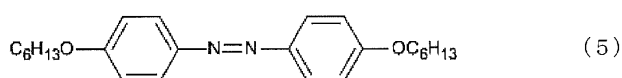
【 0 1 3 6 】

1 - 1 - 4 . 化合物 4 の合成

4 - ブチルアニリン (1 . 5 g 、 1 0 m m o l) を 4 - ヘキシルオキシアニリン (1 . 9 g 、 1 0 m m o l) に変更した以外は化合物 1 と同様にして、以下の構造式 (5) で表される化合物 4 を得た。

【 0 1 3 7 】

【化 2 0 】



20

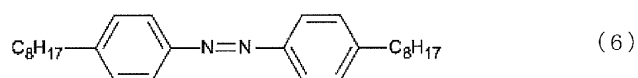
【 0 1 3 8 】

1 - 1 - 5 . 化合物 5 の合成

4 - ブチルアニリン (1 . 5 g 、 1 0 m m o l) を 4 - オクチルアニリン (2 . 1 g 、 1 0 m m o l) に変更した以外は化合物 1 と同様にして、以下の構造式 (6) で表される化合物 5 を得た。

【 0 1 3 9 】

【化 2 1 】



30

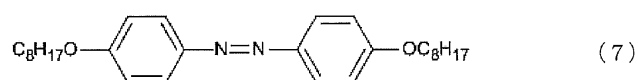
【 0 1 4 0 】

1 - 1 - 6 . 化合物 6 の合成

4 - ブチルアニリン (1 . 5 g 、 1 0 m m o l) を 4 - オクチルオキシアニリン (2 . 2 g 、 1 0 m m o l) に変更した以外は化合物 1 と同様にして、以下の構造式 (7) で表される化合物 6 を得た。

【 0 1 4 1 】

【化 2 2 】



40

【 0 1 4 2 】

1 - 1 - 7 . 化合物 7 の合成

4 - アミノフェノール (6 . 5 4 g 、 6 0 m m o l) に 2 . 4 N 塩酸 7 5 m L を加えた後、0 で攪拌しながら、亜硝酸ナトリウム (4 . 9 8 g 、 7 2 m m o l) を蒸留水 6 m L に溶解した溶液を加え、0 で 6 0 分間攪拌した。上記溶液に、o - クレゾール (6 . 4 8 g 、 6 0 m m o l) と 2 0 % 水酸化ナトリウム水溶液 2 4 m L の混合溶液を加えて、

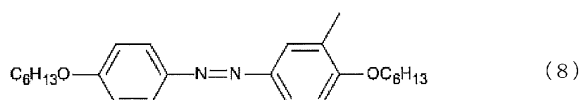
50

20時間撈拌した。析出した沈殿物を濾過し、水で洗浄し、薄黄色の固体を得た。得られた固体を、酢酸エチルとヘキサンの混合液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後、アセトンとヘキサンの混合溶媒で再結晶することにより中間体Aを得た。当該中間体A(2.28g、10mmol)にDMF100mL、1-プロモヘキサン(9.9g、60mmol)、炭酸カリウム(6.9g、50mmol)を加え、80℃で2時間撈拌した後、室温で20時間撈拌した。溶媒を減圧留去後、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。有機層を濾過した後、溶媒を減圧留去し、得られた固形物を酢酸エチルとヘキサンの混合液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、以下の構造式(8)で表される化合物7を得た。

10

【0143】

【化23】



【0144】

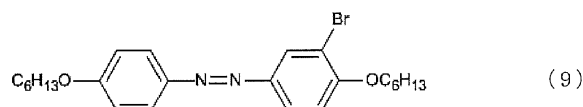
1-1-8. 化合物8の合成

o-クレゾール(6.48g、60mmol)を2-プロモフェノール(10.4g、60mmol)に変更した以外は化合物7と同様にして、以下の構造式(9)で表される化合物8を得た。

20

【0145】

【化24】



【0146】

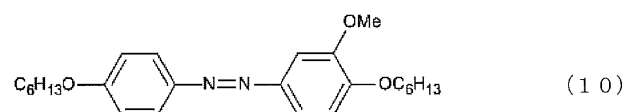
1-1-9. 化合物9の合成

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0.46g、0.5mmol)にDMF70mLを加えた後、窒素雰囲気下、室温で撈拌しながら、2-ジ-tert-ブチルホスフィノ-2',4',6'-トリイソプロピルピフェニル(0.85g、2mmol)を加え、室温で10分間撈拌した。この溶液に、化合物8(2.3g、5mmol)とメタノール(0.80g、25mmol)と炭酸セシウム(8.15g、25mmol)を加え、窒素雰囲気下、80℃で6時間撈拌した。溶媒を減圧留去後、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。有機層を濾過した後、溶媒を減圧留去し、得られた固形物を酢酸エチルとヘキサンの混合液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、以下の構造式(10)で表される化合物9を得た。

30

【0147】

【化25】



【0148】

1-2. スチルベン誘導体の合成

1-2-1. 化合物10の合成

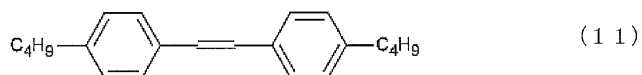
1,3-ジメチルプロピレンウレアにヨウ化ニッケル水和物(0.53g、1.3mmol)、4,4'-ジメチトキシ-2,2''-ピピリジン(0.3g、1.3mmol)、

50

ヨウ化ナトリウム (1 . 2 g、 8 . 3 m m o l)、 4 , 4 ' - ジブロモスチルベン (8 . 6 g、 2 5 . 5 m m o l)、 ピリジン (0 . 1 m L、 1 . 3 m m o l)、 1 - プロモブタン (3 . 8 g、 2 8 . 0 m m o l) を加え 6 0 で 3 0 分攪拌後、 亜鉛粉末 (3 . 4 g、 5 2 . 0 m m o l) を加えて、 さらに 1 5 分攪拌した。 反応液を冷却後、 セライト濾過し、 有機層を飽和塩化アンモニウム水、 次いで飽和食塩水で洗浄した後、 無水硫酸マグネシウムで乾燥した。 有機層を濾過した後、 溶媒を減圧留去し、 得られた固形物を酢酸エチルとヘキサンの混合液を展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、 以下の構造式 (1 1) で表される化合物 1 0 を得た。

【 0 1 4 9 】

【 化 2 6 】



10

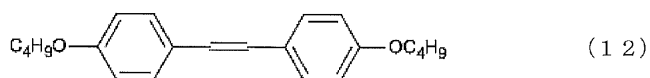
【 0 1 5 0 】

1 - 2 - 2 . 化合物 1 1 の合成

1 - プロモブタン (3 . 8 g、 2 8 . 0 m m o l) を 1 - ブタノール (2 . 1 g、 2 8 . 0 m m o l) に変更した以外は化合物 1 0 と同様にして、 以下の構造式 (1 2) で表される化合物 1 1 を得た。

【 0 1 5 1 】

【 化 2 7 】



20

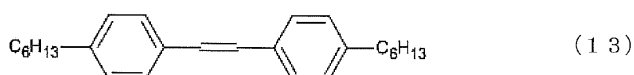
【 0 1 5 2 】

1 - 2 - 3 . 化合物 1 2 の合成

1 - プロモブタン (3 . 8 g、 2 8 . 0 m m o l) を 1 - プロモヘキサン (4 . 6 g、 2 8 . 0 m m o l) に変更した以外は化合物 1 0 と同様にして、 以下の構造式 (1 3) で表される化合物 1 2 を得た。

【 0 1 5 3 】

【 化 2 8 】



30

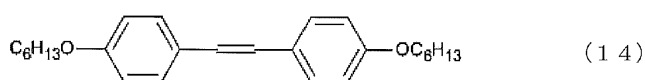
【 0 1 5 4 】

1 - 2 - 4 . 化合物 1 3 の合成

1 - プロモブタン (3 . 8 g、 2 8 . 0 m m o l) を 1 - ヘキサノール (2 . 9 g、 2 8 . 0 m m o l) に変更した以外は化合物 9 と同様にして、 以下の構造式 (1 4) で表される化合物 1 3 を得た。

【 0 1 5 5 】

【 化 2 9 】



40

【 0 1 5 6 】

1 - 2 - 5 . 化合物 1 4 の合成

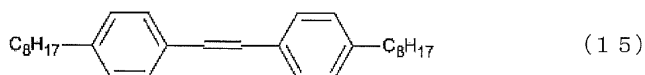
1 - プロモブタン (3 . 8 g、 2 8 . 0 m m o l) を 1 - プロモオクタン (5 . 4 g、

50

28.0 mmol)に変更した以外は化合物10と同様にして、以下の構造式(15)で表される化合物14を得た。

【0157】

【化30】



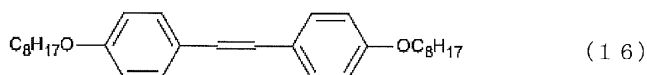
【0158】

1-2-6. 化合物15の合成

1-プロモブタン(3.8g、28.0 mmol)を1-オクタノール(3.6g、28.0 mmol)に変更した以外は誘導体11と同様にして、以下の構造式(16)で表される化合物15を得た。

【0159】

【化31】



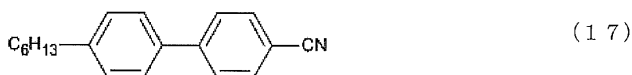
【0160】

1-3. その他化合物

上記誘導体1~15以外の化合物として、以下の構造式(17)で示される市販品の化合物16(4-シアノ-4'-ヘキシルビフェニル、東京化成工業株式会社製)を入手した。

【0161】

【化32】

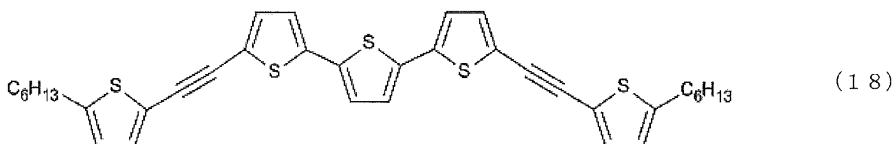


【0162】

また、以下の構造式(18)で示される化合物17は、2,2':5',2''-ターチオフェン-5,5''-ジカルボキシアルデヒドをコーリー・フックスアルキン化反応によりジアルキン体としたのち、2-プロモ-5-ヘキシルチオフェンと菌頭カップリングを行い得た。

【0163】

【化33】



【0164】

1-4. インクの調製

1-4-1. 顔料分散液の調製

シアン顔料「Lionol Blue FG-7400-G」(トーヨーカラー株式会社製)(20質量部)と、分散剤「BYKJET-9151」(BYK社製、「BYKJET」は同社の登録商標)(6.5質量部)と、(ポリエチレングリコール#400ジアクリレート)(73.2質量部)と、光重合禁止剤「Irgastab UV10」(BAS

10

20

30

40

50

F社製、「Irgastab」は同社の登録商標) (0.3質量部)と、0.3mmのジルコニアビーズ「YTZボール」(株式会社ニッカトー社製)と、を100mLのポリ容器に入れ、ペイントシェーカーにて3時間分散した後、ジルコニアビーズを取り除き、顔料分散液を得た。

【0165】

1-4-2. インクの調製

上記顔料分散液(10.0質量%)と、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート(38.9質量%)と、4EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(25.0質量部)と、3PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(15.0質量%)と、光開始剤「IRGACURE 819」(BASF社製、「Irgacure」は同社の登録商標)(6.0質量%)と、化合物1(5.0質量%)と、Irgastab UV10(0.1質量%)とを加え、105 で45分攪拌した後、3μmメンブランフィルター(ADVANTEC社製のテフロン(登録商標))で濾過して、インク1を得た。

10

【0166】

表1にインク1~10の、表2にインク11~19の、表3にインク20~24の各成分の含有量(単位は質量部)を示す。

【0167】

表1~3で示される各略号は次のとおりである。

PEG400DA : ポリエチレングリコール#400ジアクリレート
 4EO-PETTA : 4EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート
 TMP(PO)3TA : 3PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート
 819 : Irgacure 819
 UV10 : Irgastab UV10

20

【0168】

30

40

50

【表 1】

		インク									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
分散液		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
紫外線 重合性化合物	PEG400DA	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9
	4EO-PETTA	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	TMP(PO)3TA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
化合物	1	5.0									
	2		5.0								
	3			5.0							
	4				5.0						
	5					5.0					
	6						5.0				
	7							5.0			
	8								5.0		
	9									5.0	
	10										5.0
光重合開始剤	819	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
光重合禁止材	UV10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		インク									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
分散液		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
紫外線 重合性化合物	PEG400DA	38.9	38.9	38.9	38.9	38.9	43.8	42.9	33.9	23.9	
	4EO-PETTA	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	
	TMP(PO)3TA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
化合物	11	5.0									
	12		5.0								
	13			5.0							
	14				5.0						
	15					5.0					
	3						0.1				
	3							1.0		10	
3									20		
16											
17											
光重合開始剤	819	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
光重合禁止材	UV10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

50

【表 3】

		インク				
		20	21	22	23	24
分散液		10	10	10	10	10
紫外線 重合性化合物	PEG400DA	37.4	37.4	43.9	38.9	38.9
	4EO-PETTA	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	TMP(PO)3TA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
化合物	3	5.0				
	13		5.0			
	16				5.0	
	17					5.0
光重合開始剤			6.0	6.0	6.0	6.0
光重合禁止材			0.1	0.1	0.1	0.1
ゲル化剤			1.5	1.5		
合計		100	100	100	100	100

10

20

【0171】

2. 画像形成評価

調製したインク 1 ~ 24 を用いて転写性および画質の評価を行った。

【0172】

(画像形成方法)

インク 1 ~ 24 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 (KM512MHX、コニカミノルタ製) に導入し、ペルチェ冷却ユニットを用いて 25 とした中間転写体に対し、解像度 720 × 720 dpi の条件でそれぞれベタ画像 (100% 印字) を印字した。上記ベタ画像に対して、395 nm の紫外線を積算 350 mJ / cm² で照射し、その後ペルチェ加熱ユニットにて中間転写体を 50 に加熱するとともに、印刷用コート紙 (OK トップコート、米坪量 128 g / m²、王子製紙株式会社製) へ加圧転写を行った。

30

【0173】

2-1. 転写性評価

上記画像形成時に使用したインク射出量 (μg) を、記録媒体の重量の増量分 (μg) および中間転写体上の転写残りの重量 (μg) から算出し、記録媒体の重量の増量分 / 射出インク重量により転写率 (%) を算出した。なお、以上を合格とする。

40

【0174】

(評価基準)

- : 転写率 95% 以上
- △ : 転写率 90% 以上 95% 未満
- : 転写率 80% 以上 90% 未満
- × : 転写率 80% 未満

【0175】

2-2. 画質評価

50

(画像形成方法)

(評価方法)

上記画像形成方法で得られた5 cm × 5 cmのベタ画像を目視評価し、濃度ムラの評価を行った。なお、以上を合格とする。

【0176】

(評価基準)

- : 5 cm離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められない
- : 15 cm離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められない
- : 15 cm離れた位置から観測すると、画像の一部において濃度ムラが認められるが、30 cm離れた位置からは、濃度ムラが認められない
- x : 30 cm離れた位置から観測して、画像に濃度ムラが認められる

10

【0177】

2 - 3 . 裏移り性評価

(画像形成方法)

(評価方法)

上記画像形成方法で得られた5 cm × 5 cmのベタ画像に印刷用コート紙A (OKトップコート、米坪量128 g / m²、王子製紙株式会社製) を乗せ、800 kPa / cm²の加重をかえ裏移り性の評価を行った。なお、以上を合格とする。

【0178】

(評価基準)

- : 5 cm離れた位置から観測して、印刷用コート紙Aに着色が認められない
- : 20 cm離れた位置から観測して、印刷用コート紙Aに着色が認められない
- : 50 cm離れた位置から観測して、印刷用コート紙Aに着色が認められない
- x : 50 cm離れた位置から観測して、印刷用コート紙Aに着色が認められる

20

【0179】

各評価結果を表4に示す。

【0180】

30

40

50

【表 4】

インク	転写温度(°C)	転写率	画質	裏移り性	備考	
1	50	◎	○	○	実施例	
2	50	◎	○	◎	実施例	
3	A	50	◎	◎	◎	実施例
	B	30	○	◎	◎	実施例
	C	70	◎	◎	◎	実施例
	D	10	△	△	◎	実施例
	E	100	△	△	◎	実施例
4	50	◎	◎	◎	実施例	
5	50	◎	◎	◎	実施例	
6	50	◎	○	◎	実施例	
7	50	◎	○	◎	実施例	
8	50	○	○	○	実施例	
9	50	○	○	◎	実施例	
10	50	◎	◎	◎	実施例	
11	50	○	○	○	実施例	
12	50	○	○	◎	実施例	
13	50	○	○	◎	実施例	
14	50	○	○	◎	実施例	
15	50	○	○	◎	実施例	
16	50	△	○	○	実施例	
17	50	○	○	○	実施例	
18	50	◎	○	○	実施例	
19	50	△	△	○	実施例	
20	50	◎	○	◎	実施例	
21	50	○	○	◎	実施例	
22	50	×	-	-	比較例	
23	50	△	△	×	比較例	
24	50	△	△	×	比較例	

10

20

30

【0181】

相変化を生じない化合物 16、17 を含むインク 23、24 と比較して、紫外線硬化型インクの構成成分として、アゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を含むインク 1～21 を用いることにより、転写性が良好であり、高精細な画像を形成することができた。これは、上記紫外線硬化型インク中に含まれるアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体が、紫外線を照射されることにより、固体から液体または液晶に相変化して、画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）を軟化させたため、記録媒体への転写性が向上したと考えられる。また、アゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を含むことにより、画像（紫外線硬化型インクが硬化してなる硬化膜）の硬化度が高くなり過ぎないので、記録媒体への転写の前に、紫外線を照射することができる。これにより、中間転写体上での画像流れを抑制することができるので、高精細な画像が得られると考えられる。

40

【0182】

また、インク 1～15、20、21 に示されるように、構造式(1)で示される R₁ および R₆ に炭素数が 4～8 の直鎖のアルキル基またはアルコキシ基を有するアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を用いると、転写性が良好であり、高精細な画像を形成することができた。これは、炭素数が 4～8 と比較的短い炭素鎖であり、直鎖であることが

50

ら、立体障害の影響を受けにくく、相変化が進行しやすいからであると考えられる。また、炭素数が4～8のアルキル基またはアルコキシ基は、高い熱運動性を有しながらも、分子間に働くアルキル-アルキル相互作用が比較的弱いので、シス-トランス異性化がより進行しやすくなり、紫外線照射による軟化速度が向上するためであると考えられる。また、可視光線による硬化速度も向上するので、ブロッキングを抑制することができる。

【0183】

また、アゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体を紫外線硬化型インク的全質量に対して、0.1質量%以上20質量%以下とすることにより、転写性が良好であり、高精細な画像を形成することができた。とくに、5.0質量%～10質量%のときに、転写性は良好な結果となった。これは、上記範囲内でアゾベンゼン誘導体またはスチルベン誘導体

10

【産業上の利用可能性】

【0184】

本発明の紫外線硬化型インクによれば、インクジェット法による印刷の適用の幅を広げ、同分野の技術の進展および普及に貢献することが期待される。

【符号の説明】

【0185】

- 100 画像形成装置
- 110 記録媒体
- 120 中間転写体
- 130 搬送路
- 140 インクジェットヘッド
- 141 中間画像形成部
- 150 第1光照射部
- 160 転写部
- 161 加圧部
- 170、171、172 支持ローラ
- 180 第2光照射部
- 190 クリーニング部

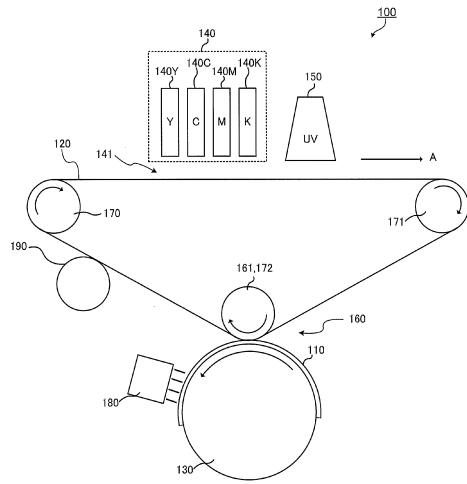
20

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
B 4 1 M 5/00 1 0 0

(56)参考文献

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

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4
B 4 1 J 2 / 0 1
B 4 1 M 5 / 0 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)