

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5611885号
(P5611885)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C09D 11/34 (2014.01)

C09D 11/34

請求項の数 4 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2011-92425 (P2011-92425)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成23年4月18日 (2011. 4. 18)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2011-225876 (P2011-225876A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成23年11月10日 (2011. 11. 10)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成26年4月4日 (2014. 4. 4)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
(31) 優先権主張番号	12/765, 341		4505、グローバー・アヴェニュー 4
(32) 優先日	平成22年4月22日 (2010. 4. 22)		5
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110001210
早期審査対象出願			特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
		(72) 発明者	ナヴィーン・チョプラ
			カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ
			5ダブリュ4 オークヴィル スプルース
			デール・ドライブ 2071

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インク総重量に対して 49.8 重量% ~ 56.8 重量% のプロポキシル化ネオペンチル
グリコールジアクリレートと、

アミドゲル化剤と、

インク総重量に対して 2.5 重量% ~ 10 重量% のポリグリセロールエステルで修飾さ
れた蜜ろうと、

光開始剤と、

着色剤と、

を含む、放射線硬化性ゲルインク。

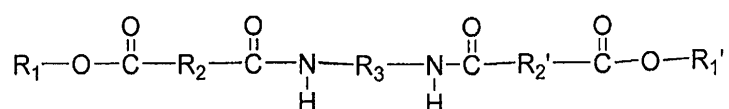
10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の放射線硬化性ゲルインクにおいて、

前記アミドゲル化剤は、次式で表される化合物を含む、放射線硬化性ゲルインク。

【化 1】



式中、 R_1 および R_1' は、同じでも異なってもよく、それぞれ互いに独立して、少
なくとも 1 箇所のエチレン系不飽和部を有するアルキル基、少なくとも 1 箇所のエチレン

20

系不飽和部を有するアリールアルキル基、少なくとも1箇所のエチレン系不飽和部を有するアルキルアリール基、及び芳香族基からなる群より選択され、ただし、 R_1 および R_1' のうち、少なくとも1つが芳香族基であり、 R_1 、 R_1' のいずれも光開始性基ではなく、 R_2 および R_2' は、同じでも異なってもよく、それぞれ互いに独立して、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、アルキルアリーレン基からなる群より選択され、

R_3 は、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、またはアルキルアリーレン基である。

【請求項3】

インク総重量に対して49.8重量%~56.8重量%のプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートと、アミドゲル化剤と、インク総重量に対して2.5重量%~10重量%のポリグリセロールエステルで修飾された蜜ろうと、光開始剤と、着色剤とを混合して混合物を作成し、

前記混合物を加熱して、

加熱した前記混合物を冷却してゲルインクを作成する、

放射線硬化性ゲルインクの製造方法。

【請求項4】

放射線硬化性ゲルインクを用いて基板上に画像を印刷する画像形成方法であって、

前記放射線硬化性ゲルインクは、インク総重量に対して49.8重量%~56.8重量%のプロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートと、アミドゲル化剤と、インク総重量に対して2.5重量%~10重量%のポリグリセロールエステルで修飾された蜜ろうと、光開始剤と、着色剤とを含む、画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硬化性モノマーと、有機ゲル化剤と、ゲル形成ワックスと、場合により光開始剤と、場合により着色剤とを含む放射線硬化性ゲルインクを提供する。このゲル形成ワックスは、シネレシスが減少している。「シネレシス」は、ゲルの固体成分から液体成分が分離すること、または滲出することである。

【背景技術】

【0002】

放射線硬化性インクは、シネレシスを減らし、インクの均一性を高め、放射線硬化性インクの望ましい特性を維持しつつ、裏抜けを防ぎ、より高品質の画像を作り出すようなゲル形成ワックスを含んでいる。このインクは、標準的なホットメルトインクジェット用インクと比べ、吐出温度およびゲル化温度が低い。ゲル化温度が低いと、熱をかけることによって吐出されたインクを平滑にするか、または平らにすることが簡単になり、これにより、さらに高品質の画像が得られる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0003】

インク組成物は、任意の適切な放射線硬化性モノマーから選択される1種以上のモノマーを含んでいてもよい。モノマーの組み合わせが、ゲル化材料を可溶化するのに役立つ場合がある。

【0004】

インク組成物は、ゲル化材料（例えば、エポキシ-ポリアミドコンボジットゲル化剤）の溶解度およびゲル化特性のために、熱によって生成する可逆性のゲル状態を有するインクビヒクルを含むインク組成物を製造するのに有用な、第1のモノマーを含んでいてもよく、インクビヒクルは、硬化性液体モノマー（例えば、UV硬化性液体モノマー）で構成されている。このようなインク組成物のゲル状態によって、インク液滴が、これを受け入れる基板に固定される。

【発明を実施するための形態】

【0005】

用語「硬化性モノマー」は、硬化性オリゴマーを包含し、この硬化性オリゴマーも、上述の組成物に使用されてもよい。適切な放射線硬化性オリゴマーは、粘度が低く、例えば、約50 cP s ~ 約10,000 cP sである。

【0006】

モノマーは、短鎖アルキルグリコールジアクリレートまたはエーテルジアクリレート、例えば、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートであってもよく、または、短鎖アルキルエステル置換基を有するアクリレート、例えば、カプロラクトンアクリレートであってもよい。

【0007】

放射線硬化性ゲルインク組成物は、インクの約10 ~ 約80重量%の範囲の1種以上のモノマーを含んでいてもよい。

【0008】

ゲルインク組成物は、場合により少なくとも1つの有機ゲル化剤を含んでいてもよい。有機ゲル化剤は、所望の温度範囲内で、インクビヒクルおよびインク組成物の粘度を上げる。ゲル化剤は、インク組成物が吐出される特定の温度より低い温度では、インクビヒクル中で半固体ゲルを形成している。この半固体ゲル相は、1つ以上の固体ゲル化剤分子と、液体溶媒で構成される動的平衡状態として存在する物理ゲルである。この半固体ゲル相は、物理的な力（例えば、温度または機械的な攪拌）または化学的な力（例えば、pHまたはイオン強度）によって刺激を受けると、巨視的に液体状態から半固体状態に可逆的に転移させることが可能な、分子成分が非共有結合性相互作用によってともに保持されている、力学的にネットワーク化した集合体である。インク組成物は、その温度がゲル相への転移温度よりも高い温度、または低い温度まで変化する場合に、熱によって半固体ゲル状態と液体状態を可逆的に転移する。この半固体ゲル相と液相の可逆的な転移サイクルは、インク組成物中で何回も繰り返すことが可能である。この相変化転移を行うために、1種類以上のゲル化剤の混合物を用いてもよい。

【0009】

上述のゲル化剤が相変化する性質を用い、インクを基板に吐出した後に、吐出されたインク組成物の粘度をすばやく上げててもよい。吐出されたインク液滴を、インク組成物のインク吐出温度よりも低い温度で、相変化転移作用によって、これを受け入れる基板の所定位置に固定してもよい。

【0010】

インク組成物がゲル状態を形成する温度は、インク組成物の吐出温度よりも低い任意の温度であってもよく、例えば、インク組成物の吐出温度よりも約10 以上低い。インク組成物が液体状態にある吐出温度から、インク組成物がゲル状態に変わるゲル転移温度まで冷却すると、インク粘度がすばやく、そして大きく増加する。インク組成物は、少なくとも $10^2 \sim 10^5$ 倍の粘度上昇を示してもよい。

【0011】

適切なゲル化剤は、インクビヒクル中のモノマー/オリゴマーをすばやく、可逆的にゲル化してもよく、狭い範囲で、例えば、約20 ~ 約85 の温度範囲内で、相変化による転移を示す。例示的なインク組成物のゲル状態は、最小でも $10^2 \sim 10^5$ mPa · s、例えば、 10^3 mPa · sを示すべきであり、基板の温度（例えば、約30 ~ 約70 ）で、吐出温度での粘度と比較して、粘度が上昇する。ゲル化剤を含有するインク組成物は、吐出温度よりも5 ~ 10 低い温度で粘度が急激に増加してもよく、吐出時の粘度の約 10^4 倍、例えば、約 10^5 倍まで到達してもよい。

【0012】

適切なゲル化剤としては、米国特許出願第12/474,946号に開示されているものが挙げられる。ゲル化剤を含むことで、組成物を塗布した後に冷却すると、組成物の粘度がすばやく上昇するため、上述の組成物が、基板に過剰に浸透することがなく基板、ま

10

20

30

40

50

たは基板上にすでに形成されている画像に塗布される。また、硬化性ゲル化剤は、組成物のモノマーの硬化に関与していてもよい。

【 0 0 1 3 】

ゲル化剤は、組成物が、シリコンまたは他の油を表面に有する基板に使用される場合、濡れ性を高めるために両親媒性であってもよい。ゲル化剤は、非極性の長鎖炭化水素および極性のアミド結合を含んでいてもよい。

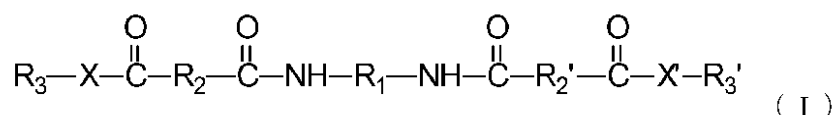
【 0 0 1 4 】

アミドゲル化剤としては、米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 1 2 2 9 1 4 号、米国特許第 7 , 2 7 6 , 6 1 4 号、第 7 , 2 7 9 , 5 8 7 号に記載されているものが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

アミドゲル化剤は、以下の式 (I) を有する化合物であってもよい。

【 化 1 】



【 0 0 1 6 】

式 (I) で、 R_1 は、以下のものであってもよい。

(i) 約 1 ~ 約 1 2 個の炭素原子を有するアルキレン基 (アルキレン基は、二価の脂肪族基またはアルキル基であり、直鎖であるか、分枝であるか、飽和であるか、不飽和であるか、環状であるか、非環状である、置換アルキレン基および置換されていないアルキレン基を含み、ヘテロ原子が、アルキレン基に存在していてもよい) ;

(i i) 約 1 ~ 約 1 5 個の炭素原子を有するアリーレン基 (アリーレン基は、二価の芳香族基またはアリール基であり、置換アリーレン基および置換されていないアリーレン基を含み、ヘテロ原子が、アリーレン基に存在していてもよい) ;

(i i i) 約 6 ~ 約 3 2 個の炭素原子を有するアリールアルキレン基 (アリールアルキレン基は、二価のアリールアルキル基であり、置換アリールアルキレン基および置換されていないアリールアルキレン基を含み、アリールアルキレン基のアルキル部分は、直鎖であっても分枝であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であっても非環状であってもよく、ヘテロ原子が、アリールアルキレン基のアリール部分またはアルキル部分のいずれかに存在していてもよい) ; または

(i v) 約 5 ~ 約 3 2 個の炭素原子を有するアルキルアリーレン基 (アルキルアリーレン基は、二価のアルキルアリール基であり、置換アルキルアリーレン基および置換されていないアルキルアリーレン基を含み、アルキルアリーレン基のアルキル部分は、直鎖であっても分枝であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であっても非環状であってもよく、ヘテロ原子が、アルキルアリーレン基のアリール部分またはアルキル部分のいずれかに存在していてもよい) 。

【 0 0 1 7 】

他の意味であると明記されていない限り、上で開示し、本明細書で以下に開示している置換アルキル基、アリール基、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基、アルキルアリーレン基上の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフィド基、ニトロ基、ニトロソ基、アシル基、アゾ基、ウレタン基、ウレア基、これらの混合物などから選択されてもよい。場合により、2 個以上の置換基と一緒に結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 1 8 】

式 (I) では、 R_2 および R_2' は、それぞれ互いに独立して、以下のものであってもよい。

(i) 約 1 ~ 約 5 4 個の炭素原子を有するアルキレン基 ;

(i i) 約 5 ～ 約 15 個の炭素原子を有するアリーレン基；

(i i i) 約 6 ～ 約 32 個の炭素原子を有するアリールアルキレン基；または

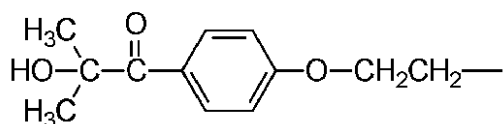
(i v) 約 6 ～ 約 32 個の炭素原子を有するアルキルアリーレン基。

【 0 0 1 9 】

式 (I) では、 R_3 および R_3' は、それぞれ独立して、以下のいずれかであってもよい。

(a) 光開始性基、例えば、式 (I I) の 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オンから誘導される基

【 化 2 】

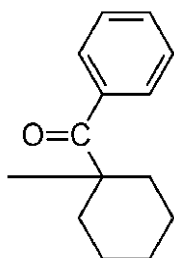


(I I)、

10

式 (I I I) の 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンから誘導される基

【 化 3 】

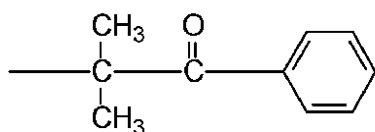


(I I I)、

20

式 (I V) の 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンから誘導される基

【 化 4 】

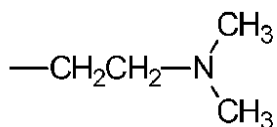


(I V)、

30

式 (V) の N , N - ジメチルエタノールアミンまたは N , N - ジメチルエチレンジアミンから誘導される基

【 化 5 】



(V)、

40

など；または

(b) 以下の基：

(i) 約 2 ～ 約 100 個の炭素原子を有するアルキル基（アルキル基は、直鎖であるか、分枝であるか、環状であるか、非環状である、置換アルキル基および置換されていないアルキル基を含み、ヘテロ原子が、アルキル基に存在していてもよい）；

50

(i i) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアリール基（アリール基は、置換アリール基および置換されていないアリール基を含む）、例えば、フェニルなど；

(i i i) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアリールアルキル基、例えば、ベンジルなど；または

(i v) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアルキルアリール基、例えば、トリルなど。

【 0 0 2 0 】

式 (I) では、X および X ' は、それぞれ独立して、酸素原子であるか、または式 - N R ₄ - の基であってもよく、式中、R ₄ は、

(i) 水素原子；

(i i) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアルキル基；

(i i i) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアリール基；

(i v) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアリールアルキル基；または

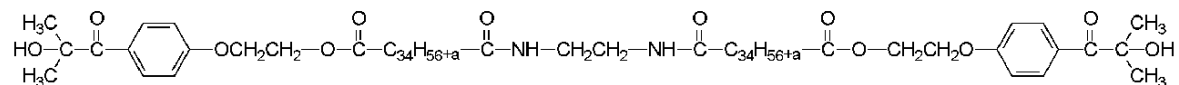
(v) 約 5 ～ 約 1 0 0 個の炭素原子を有するアルキルアリール基

である。

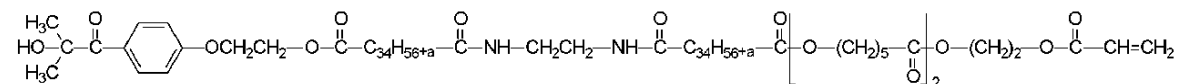
【 0 0 2 1 】

ゲル化剤は、式 (V I) 、 (V I I) または (V I I I)

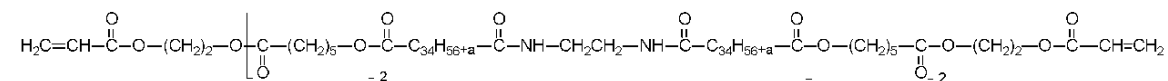
【 化 6 】



(V I) 、



(V I I) および



(V I I I)

のうち 1 つ、または混合物を含んでもよく、式中、- C ₃₄ H ₅₆ + a - は、不飽和部と環状基とを含んでもよい分枝鎖アルキレン基をあらわし、変数「 a 」は、0 ～ 12 の整数である。

【 0 0 2 2 】

ゲル化剤は、コンポジットゲル化剤であってもよく、例えば、硬化性エポキシ樹脂とポリアミド樹脂とで構成されるゲル化剤であってもよい。適切なコンポジットゲル化剤は、同一出願人による米国特許第 7 , 5 6 3 , 4 8 9 号に記載されている。

【 0 0 2 3 】

コンポジットゲル化剤のエポキシ樹脂成分は、任意の適切なエポキシ基を含有する材料であってもよい。エポキシ基を含有する成分としては、ポリフェノール系エポキシ樹脂またはポリオール系エポキシ樹脂のジグリシジルエーテル、またはこれらの混合物が挙げられる。つまり、エポキシ樹脂は、分子の末端に位置する 2 個のエポキシ官能基を有している。ポリフェノール系エポキシ樹脂は、2 個以下の末端グリシジルエーテル基を有する、ビスフェノール A - c o - エピクロロヒドリン樹脂である。ポリオール系エポキシ樹脂は、2 個以下の末端グリシジルエーテル基を有する、ジプロピレングリコール - c o - エピクロロヒドリン樹脂であってもよい。適切なエポキシ樹脂は、重量平均分子量が、約 2 0 0 ～ 約 8 0 0 、例えば、約 3 0 0 ～ 約 7 0 0 の範囲である。天然の供給源に由来するエポキシ系材料、例えば、植物または動物に由来するエポキシ化トリグリセリド脂肪酸エステル（例えば、エポキシ化亜麻仁油、菜種油、およびこれらの混合物）を用いてもよい。し

10

20

30

40

50

たがって、エポキシ樹脂成分を、不飽和カルボン酸または他の不飽和試薬との化学反応によって、アクリレートまたは（メタ）アクリレート、ビニルエーテル、アリルエーテルなどで官能基化する。例えば、樹脂の末端エポキシド基は、この化学反応で開環し、（メタ）アクリル酸とのエステル化反応によって、（メタ）アクリル酸エステルに変換される。

【 0 0 2 4 】

エポキシ - ポリアミドコンポジットゲル化剤のポリアミド成分として、任意の適切なポリアミド材料を用いてもよい。ポリアミドは、天然の供給源から得られるもの、または二量化した C - 1 8 不飽和酸原料（例えば、オレイン酸、リノール酸など）から調製された、重合した脂肪酸と、ポリアミン（例えば、ジアミン、エチレンジアミン、ポリ（アルキレンオキシ）ジアミン）とに由来するポリアミド樹脂またはポリアミドコポリマー（例えば、ポリエステル - ポリアミドおよびポリエーテル - ポリアミド）で構成されている。1

10

【 0 0 2 5 】

また、ゲル化剤は、硬化性ポリアミド - エポキシアクリレート成分と、ポリアミド成分とを含んでもよい（例えば、同一出願人による米国特許第 7 , 6 3 2 , 5 4 6 号に開示されているもの）。

【 0 0 2 6 】

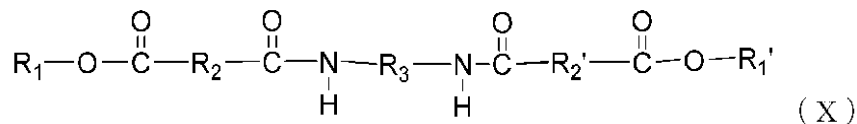
インク組成物は、ゲル化剤を任意の適切な量で含んでもよく、例えば、インクの約 1 ~ 約 5 0 重量%、または約 2 ~ 約 2 0 重量%、または約 3 ~ 約 1 0 重量% 含んでもよい。

20

【 0 0 2 7 】

ゲル化剤は、式 (X) の化合物

【 化 7 】

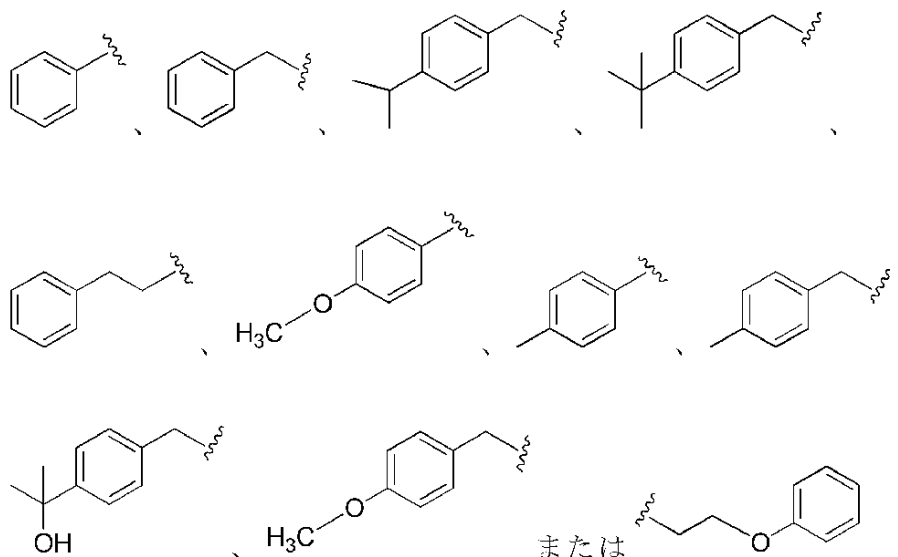


を含んでもよく、式中、

R_1 および R_1' は同じであり、以下の非反応性芳香族基

30

【 化 8 】



40

から選択され、式中、

50

【化 9】

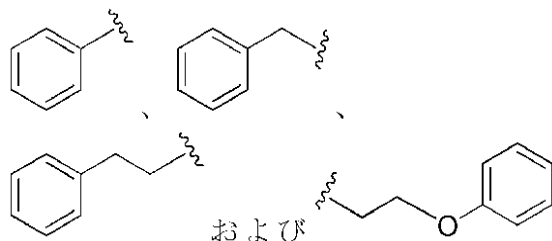
~~~~~

は、 $R_1$  基および  $R_1'$  基の結合点をあらわす。

## 【0028】

$R_1$  および  $R_1'$  は、同じであっても異なってもよく、下式

## 【化 10】



10

から選択される。

## 【0029】

$R_2$  および  $R_2'$  は、同じであっても異なってもよく、独立して、

(i) 約 2 ~ 約 100 個の炭素原子を有するアルキレン基；

(ii) 約 5 ~ 約 100 個の炭素原子を有するアリーレン基；

(iii) 約 6 ~ 約 100 個の炭素原子を有するアリールアルキレン基；

(iv) 約 6 ~ 約 100 個の炭素原子を有するアルキルアリーレン基

から選択される。

## 【0030】

$R_2$  および  $R_2'$  は、アルキレン基であってもよく、直鎖であっても分枝であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であっても非環状であってもよい置換アルキレン基であってもよく、ヘテロ原子が、アルキレン基に存在していてもよい。 $R_2$  および  $R_2'$  は、下式

## 【化 11】

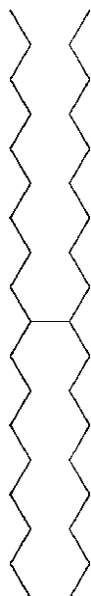


30

を有していてもよく、不飽和部と環状基とを含んでもよい分枝鎖アルキレン基であり、 $a$  は 0 ~ 12 の整数である。 $R_2$  および  $R_2'$  は、下式



## 【化 1 2】



10

を有する異性体を含んでいてもよい。

20

## 【0031】

$R_3$  は、以下のものである。

(i) 約 2 ～ 約 80 個の炭素原子を有するアルキレン基；

(ii) 約 2 ～ 約 50 個の炭素原子を有するアリーレン基；

(iii) 約 6 ～ 約 50 個の炭素原子を有するアリールアルキレン基；または

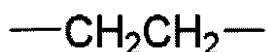
(iv) 約 6 ～ 約 50 個の炭素原子を有するアルキルアリーレン基。

## 【0032】

$R_3$  は、直鎖であっても分枝であってもよく、飽和であっても不飽和であってもよい、置換アルキレン基であるか、置換されていないアルキレン基であってもよく、ヘテロ原子が存在していてもよい。 $R_3$  は、エチレン基

30

## 【化 1 3】



であってもよい。

## 【0033】

$R_1$  および  $R_1'$  が、ゲル化化合物の両端をキャッピングする単一の種である場合、混合物ではなく、単一のゲル化剤生成物を与え、これにより、反応後の複雑な精製および処理の必要性を排除している。同一の芳香族末端キャップ分子で官能基化されたゲル化剤組成物は、分光透過率およびゲル化特性を向上させる（例えば、従来のゲル化化合物よりも、紫外線吸光度が下がり、熱安定性が上がり、最終的な粘度が上がる）。

40

## 【0034】

末端を芳香族でキャッピングされたゲル化化合物は、紫外線吸光度が低くなっており、このゲル化剤で調製した相変化インクを紫外線でもっと有効に硬化させることができる。この化合物は、波長約 230 ～ 約 400 ナノメートルでの吸光度が約 0 ～ 約 0.8 を示している。

## 【0035】

$R_1$  および  $R_1'$  が、同じ非反応性末端キャップ分子である場合、得られたゲル化化合物は、高い熱安定性を示す場合がある。熱安定性の観点では、従来のゲル化剤を 85 のオープンで一晩加熱すると、モノマーに完全には溶解しない生成物が生じてしまう。芳香

50

族末端キャップ官能基を有するゲル化剤は、85 のオープンで少なくとも約8週間安定であり、この物質は、モノマーに自由に溶解する。本明細書で使用する場合、「安定な」とは、ゲル化材料が架橋したり、分解したりせず、モノマーへの完全な可溶性を保持していることを意味する。副生成物が少ないよりきれいな生成物の合成は、単一の末端キャップ種を用いることによって行われる。

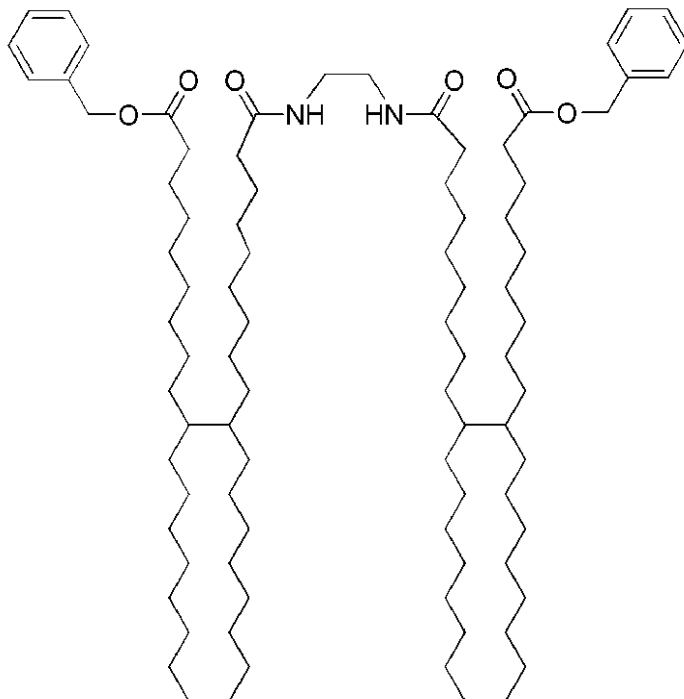
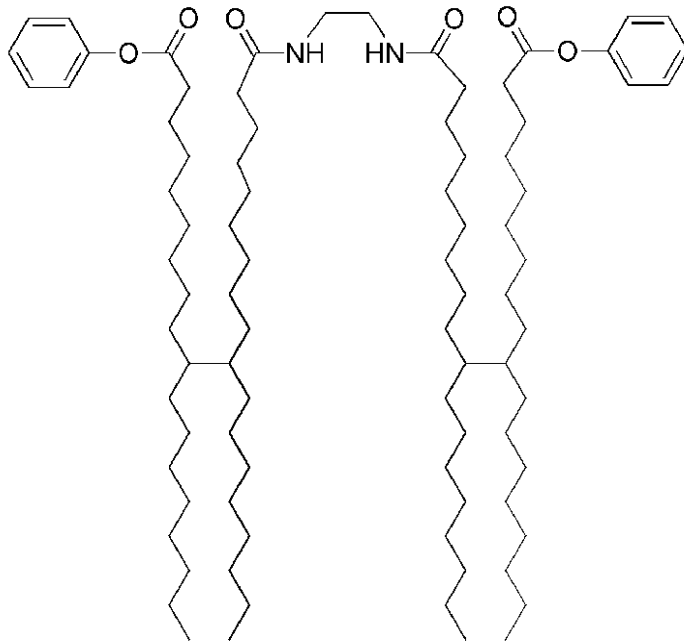
【0036】

上述の化合物は、約10～約50 の温度で、約 $10^4 \sim 10^8$  センチポイズ(cps)、または約 $10^5 \sim 10^7$  cps、または約 $10^5 \sim 10^6$  cpsの複素粘度を示してもよい。

【0037】

特定のゲル化化合物は、以下の式

【化14】



10

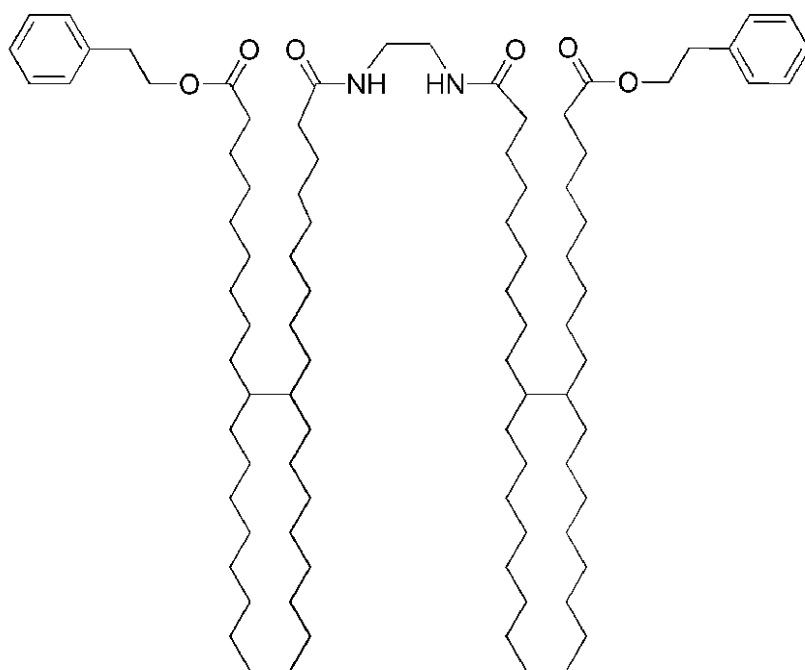
20

30

40

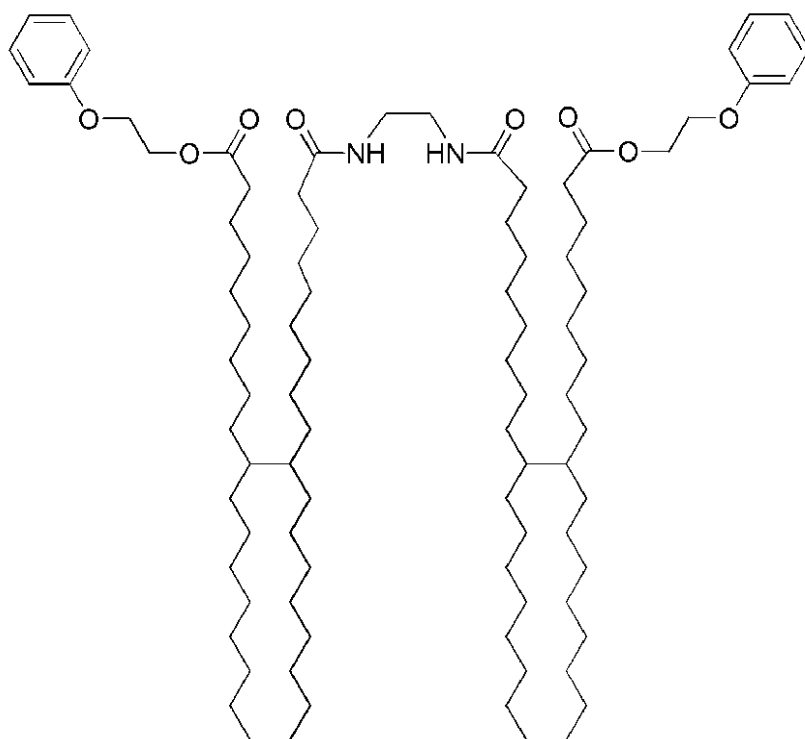
50

## 【化 1 5】



10

20



30

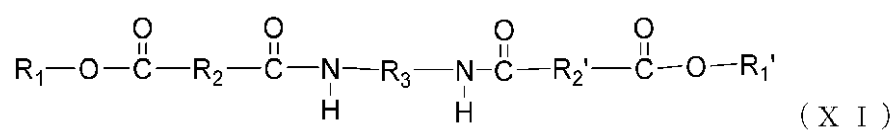
40

の 1 つを有していてもよい。

## 【 0 0 3 8】

ゲル化剤は、式 (X I) の化合物

## 【化 1 6】



50

を含んでいてもよく、式中、 $R_2$ 、 $R_2'$  および  $R_3$  は、式 (X) について上に記載したとおりであり、 $R_1$  および  $R_1'$  は、同じであっても異なってもよく、それぞれ互いに独立して、

(i) 少なくとも 1 箇所のエチレン系不飽和部を有し、少なくとも約 2 個、約 3 個または約 4 個の炭素原子、または約 100 個以下、約 60 個以下、または約 30 個以下の炭素原子を有するアルキル基；

(ii) 少なくとも 1 箇所のエチレン系不飽和部を有し、約 6 ~ 約 100 個の炭素原子を有するアリールアルキル基；

(iii) 少なくとも 1 箇所のエチレン系不飽和部を有し、約 6 ~ 約 100 個の炭素原子、例えば、少なくとも約 6 個または 7 個の炭素原子、または約 100 個以下、約 60 個以下、または約 30 個以下の炭素原子を有するアルキルアリール基、例えば、トリルなど；または

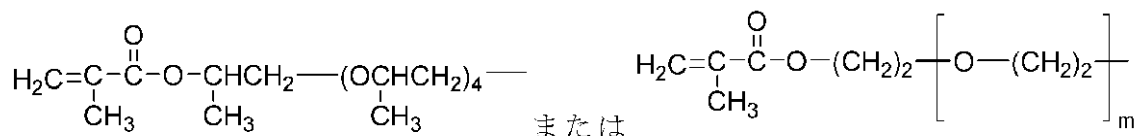
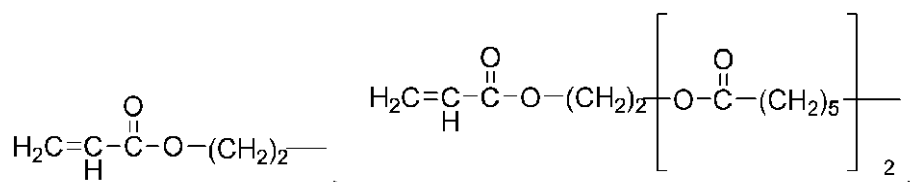
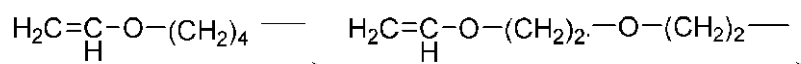
(iv) 非反応性芳香族基であり、

ただし、 $R_1$  および  $R_1'$  のうち、少なくとも 1 つが非反応性芳香族であり、 $R_1$  も  $R_1'$  も光開始性基ではない。

【0039】

$R_1$  または  $R_1'$  のうち 1 つは、以下の式

【化 17】



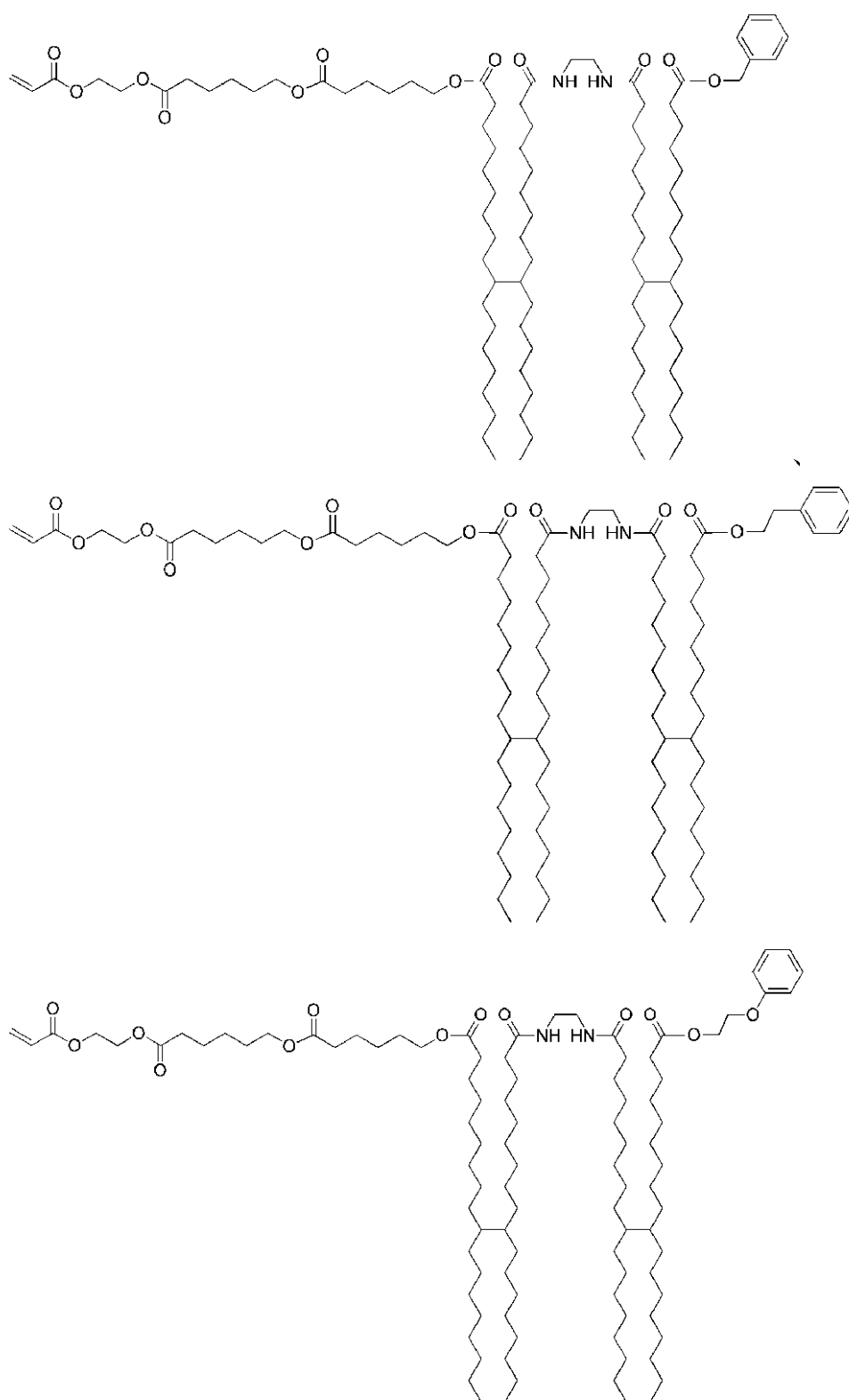
または

から選択されてもよく、式中、「m」は、 $\text{O}-(\text{CH}_2)_2$  繰り返し単位の数であらわす整数である。変数「m」は、1 ~ 10 の整数であってもよく、または、「m」は、10 より大きな整数であってもよい。

【0040】

適切なゲル化合物としては、以下の式

## 【化 1 8】



10

20

および

30

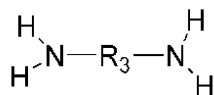
40

を有するものが挙げられる。

## 【0041】

化合物は、約2モル当量の式  $\text{HOOC} - \text{R}_2 - \text{COOH}$  の二塩基酸と、約1モル当量の  
下式を有するジアミン

## 【化 19】



とを、塩化メチレン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) のような溶媒存在下、4 - ジメチルアミノピリジン (DMAPI) のような触媒存在下、1, 3 - ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) のようなカップリング剤を用いて低温で反応させた後、最終的に室温まで加温し、有機アミド中間体を得ることによって調製することができる。

10

## 【0042】

二塩基酸およびジアミンの量は、ジアミン 1 モルあたり、二塩基酸が、少なくとも約 1 . 75 モルから、約 2 . 5 モル以下の量で存在してもよい。

## 【0043】

上述のようにして得られた有機アミド中間体を含む反応混合物に、式  $\text{R}_1 - \text{OH}$  を有する同一の芳香族末端キャップ分子を約 2 モル当量加えてもよい。または、上述のようにして得られた有機アミド中間体を含む反応混合物に、本明細書に記載しているような式  $\text{R}_1 - \text{OH}$  を有する芳香族アルコールである第 1 の末端キャップ分子を約 1 モル当量加え、本明細書で記載しているような少なくとも 1 つのエチレン系不飽和部を有するアルキル基、アリールアルキル基またはアルキルアリール基である第 2 の末端キャップ分子を約 1 モル

20

## 【0044】

$\text{R}_1$  と  $\text{R}_1'$  が同じであり、芳香族アルコールを含む場合には、この化合物は、有機アミド中間体 1 モルあたり、芳香族アルコールを、少なくとも約 1 . 75 モルから、約 2 . 75 モル以下の量で含有していてもよく、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_1'$  が 2 種類の異なる種である場合には、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_1'$  をあわせた合計量は、有機アミド中間体 1 モルあたり、少なくとも約 1 . 75 モルであってもよく、または約 2 . 75 モル以下であってもよい。

## 【0045】

上述の成分をここに記載した順序で混ぜあわせてもよく、ワンポットで反応を行ってもよい。例えば、融解した有機アミド中間体を、磁気攪拌棒を取り付けた 1 リットルの丸底フラスコに加え、次いで、有機アミド中間体が完全に溶解して透明な金色溶液が生成するまで、攪拌しながらジクロロメタン溶媒を加えてもよい。DMAPI のような触媒を加えた後、DCC のようなカップリング剤を加えてもよい。

30

## 【0046】

次に、上述の有機アミド中間体を含む反応混合物に、単一の末端キャップ分子種を加えてもよく、または、芳香族アルコールである第 1 の末端キャップ分子種と、芳香族アルコールではない第 2 の末端キャップ分子種を、反応混合物に同時に加えてもよい。

## 【0047】

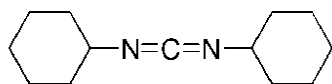
上述の反応混合物を室温で一晩攪拌してもよい。次いで、この反応内容物を濾過し、副生成物の N, N - ジシクロヘキシルウレア (DCHU) を除去してもよい。濾液をロータリーエバポレーターで濃縮してもよく、これにより金色のゲル様固体であるアミドゲル化剤が得られる。この固体残渣を減圧オープンで、例えば約 90 ° で約 2 時間乾燥し、アミドゲル化剤から残留溶媒を除去してもよい。

40

## 【0048】

適切なカップリング剤の例としては、下式

## 【化 2 0】



の 1, 3 - ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、1 - (3 - (ジメチルアミノ)プロピル) 3 - エチルカルボジイミド HCl (EDCI)、N, N - カルボニルジイミダゾール、N - シクロヘキシル - N' - (2 - モルホリノエチル) - カルボジイミド、メチル - p - トルエンスルホネート、(ベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシ) トリス (ジメチルアミノ) ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート (BOP)、(o - ベンゾトリアゾール - 1 - イル) - N, N, N', N' - ビス (テトラメチレン (ウラニウムヘキサフルオロホスフェート (HBTU)、ビス (2 - オキソ - 3 - オキサゾリジニル) ホスホン酸クロリド (BOP-Cl)、(1H - 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール - 1 - イルオキシ) トリス (ピロリジノ) ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート (PyBOP)、およびこれらの混合物が挙げられる。

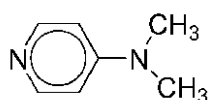
10

## 【0049】

カップリング剤および二塩基酸の量は、二塩基酸 1 モルあたり、カップリング剤が、少なくとも約 1.8 モルから、約 2.75 モル以下の量であってもよい。適切な触媒の例としては、下式

20

## 【化 2 1】



の 4 - ジメチルアミノピリジン (DMAP)、トリエチルアミン、1, 8 - ジアザビシクロ (4a. 4.) ウンデカ - 7 - エン (DBU)、およびこれらの混合物が挙げられる。

## 【0050】

触媒および二塩基酸の量は、二塩基酸 1 モルあたり、触媒が、少なくとも約 0.05 モルから、約 0.8 モル以下の量であってもよい。

30

## 【0051】

適切な溶媒としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、トルエン、ジメチルホルムアミド、ジエチルエーテル、ヘキサン、酢酸エチル、およびこれらの混合物が挙げられる。

## 【0052】

溶媒は、二塩基酸 1 ミリモルあたり、少なくとも約 10 ミリリットルから、約 50 ミリリットル以下の量で存在してもよい。

## 【0053】

上述の二塩基酸と、ジアミンと、カップリング剤との反応は、少なくとも約 0 から、約 50 以下で行ってもよい。

40

## 【0054】

その次に行う、得られた末端がアミンのジアミド中間体と、さらなる二塩基酸との反応は、少なくとも約 0 から、約 50 以下で行ってもよい。

## 【0055】

その次に行う、得られた有機アミド中間体と、芳香族アルコールとの反応は、少なくとも約 15 から、約 40 以下で行ってもよい。

## 【0056】

上述の二塩基酸とジアミンを、約 2 ~ 約 5 時間反応させてもよい。

## 【0057】

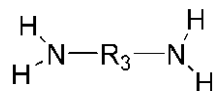
50

上述の有機アミド中間体と、芳香族アルコールまたは芳香族アルコール混合物と、第2の末端キャップ分子との反応は、約1.5時間～約12時間行われてもよい。

【0058】

また、上述の化合物は、まず、式  $\text{HOOC} - \text{R}_2 - \text{COOH}$  の約  $n + 1$  モル当量の二塩基酸と、約  $n$  モル当量の下式を有するジアミン

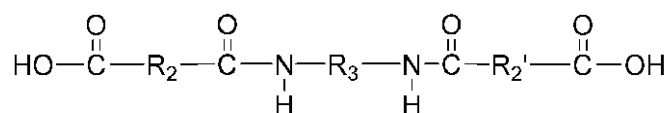
【化22】



10

とを、高温で、希釈していない状態で反応混合物から水を取り除きながら反応させ、下式の末端が酸のオリゴアミド

【化23】



20

を得ることによって調製されてもよい。

【0059】

このようにして生成した末端が酸のオリゴアミドを、約2モル当量の式  $\text{R}_1 - \text{OH}$  の芳香族アルコールと反応させるか、または、このようにして生成した末端が酸のオリゴアミドを、DMA Pのような触媒存在下、塩化メチレンのような溶媒存在下、低温でDCCのようなカップリング剤を用いることによって、約1モル当量の式  $\text{R}_1 - \text{OH}$  の芳香族アルコールと反応させ、本明細書に記載しているような少なくとも1つのエチレン系不飽和部を有するアルキル基、アリールアルキル基またはアルキルアリール基である第2の末端キャップ分子約1モル当量と反応させる。

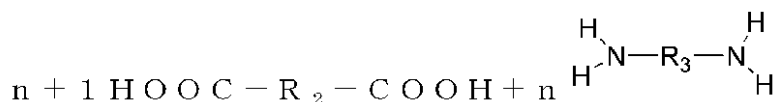
【0060】

反応は以下のように進行する。

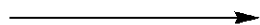
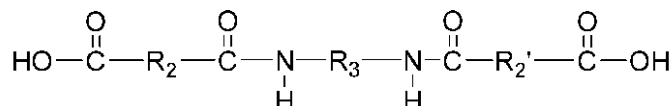
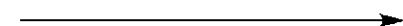
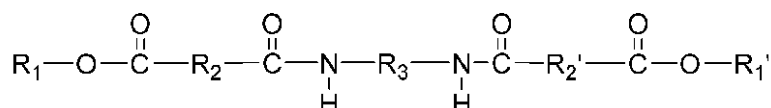
30



## 【化 2 4】



未希釈

熱、 $\text{H}_2\text{O}$ 
 $2 \text{R}_1 - \text{OH}$  または  $1 \text{R}_1 - \text{OH} + 1$  第 2 の末端キャップ  $\text{R}_1'$ 
DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0-25 °C

10

20

## 【0061】

二塩基酸とジアミンとの反応混合物から、水を除去してもよい。上述の二塩基酸とジアミンとの反応は、一般的に希釈していない状態で行われる。上述の二塩基酸とジアミンとの反応は、約 130 ～ 約 180 で行われてもよい。上述の二塩基酸とジアミンとの反応は、約 2 ～ 約 5 時間行われてもよい。

## 【0062】

その後、末端が酸の有機アミド中間体と、芳香族アルコール（または、芳香族アルコールおよび第 2 の末端キャップ成分の混合物）とを、カップリング剤および触媒が存在する状態で反応させる。

## 【0063】

末端が酸の有機アミド中間体および芳香族アルコール（または芳香族アルコールおよび第 2 の末端キャップ成分をあわせた合計）の量は、有機アミド中間体 1 モルあたり、芳香族アルコールが、少なくとも約 2 モルから、約 2.75 モル以下の量であってもよい。

## 【0064】

末端が酸の有機アミド中間体およびカップリング剤の量は、有機アミド中間体 1 モルあたり、カップリング剤が、少なくとも約 1.8 モルから、約 3 モル以下の量であってもよい。

## 【0065】

触媒および有機アミド中間体の量は、有機アミド中間体 1 モルあたり、触媒が、少なくとも約 0.05 モルから、約 0.8 モル以下の量であってもよい。

## 【0066】

溶媒の量は、有機アミド中間体 1 グラムあたり、溶媒が、少なくとも約 20 ミリリットルから、約 100 ミリリットル以下の量であってもよい。上述の有機アミド中間体と、芳香族アルコール（または芳香族アルコールおよび第 2 の末端キャップ成分）と、カップリング剤との反応は、少なくとも約 15 から、約 50 で行ってもよい。

## 【0067】

上述の末端が酸の有機アミド中間体と、芳香族アルコール（または芳香族アルコールおよび第 2 の末端キャップ成分）との反応は、約 2 ～ 約 12 時間行ってもよい。

## 【0068】

このようにして調製した多くの化合物は、溶液中に存在する場合、ゲル様挙動を示す場

30

40

50

合がある。本発明の化合物を溶解することが可能な物質の例としては、例えば、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートのような硬化性モノマーが挙げられる（例えば、Sartomer Co. Inc. から市販されているSR9003（登録商標））。「ゲル様挙動」とは、これらの化合物が、比較的狭い温度範囲で、比較的鋭い粘度上昇を起こすことを指す。上述の化合物は、少なくとも約5℃、少なくとも約10℃、または少なくとも約30℃の温度範囲で、少なくとも約10<sup>-3</sup>センチポイズ、少なくとも約10<sup>-5</sup>センチポイズ、または少なくとも約10<sup>-6</sup>センチポイズの粘度変化をきたし、これらの範囲内で変化しない化合物も、本明細書に含まれている。

#### 【0069】

放射線硬化性ゲルインクは、少なくとも1つのゲル形成ワックス、または2種類以上のゲル形成ワックスの混合物を含む。また、ゲル形成ワックスは、「油を取り込む」ワックスまたは「油を保持する」ワックスと呼ばれてもよい。適切なワックスとしては、シネレシスを減らすおよび/またはなくすことが可能であり、最終インク組成物の均一性を高めることが可能なワックスが挙げられる。これらのワックスは、ゲルインクの望ましい特性に悪影響を与えることなく、上述の効果を出すことができる。このワックスは、シネレシスを減らし、少なくとも1つのインク成分（例えば、モノマー）とゲルを形成することによって均一性を高める。科学理論によって限定されるべきではないが、ワックスがバインダーとして働き、モノマーとゲルを形成すると考えられる。蜜ろうおよび蜜ろう誘導体は、油とゲルを形成する能力を有することが知られており、化粧品産業で使用されている。ワックス中に一般的に存在するワックス以外の化合物（例えば、植物ステロール、脂肪酸など）は、油のような非極性液体と混合し、安定化する乳化剤として作用する場合がある。

#### 【0070】

適切なワックスとしては、合成ワックスおよび天然ワックスが挙げられる。合成ワックスの例は、Kesterワックスであり、このワックスは、天然脂肪酸を合成脂肪族アルコールでエステル化することによって得てもよい。Kesterワックスの例としては、K-24（低分子量の非常の純粋なモノエステル）、K-385、K-48、K-56、K-59、K-62、K-64、K-72（硬質の合成物である高分子量のダイマー酸エステルK-82D、高融点の蜜ろうK-82HおよびヒドロキシルポリエステルワックスK-82P）が挙げられ、すべてKoster Kuenenから入手可能である。

#### 【0071】

ワックスは、化学修飾されていてもよい。例えば、ワックスは、ポリグリセロールエステルで修飾されていてもよいし、ポリエチレングリコールで修飾されていてもよい。用語「化学修飾されたワックス」は、親水性官能基で官能基化された、天然ワックスまたは合成ワックスを指す。化学修飾されたワックスは、カルボン酸基を有する天然ワックスまたは合成ワックスと、一価、二価または多価のアルコールまたはアルコキシ化アルコール、C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>アルキレングリコールなどと反応させることによって作られてもよい。化学修飾されたワックスは、エトキシ化アルコール（例えば、ポリエチレングリコール（PEG））と反応するカルボン酸基を有する天然ワックスであってもよい。例示的なワックスとしては、ポリエチレングリコールと反応させた天然ワックスまたは合成ワックスが挙げられ、エチレンオキシド基の繰り返し数は、約2~約100の範囲である。このようなワックスとしては、PEGエステル化蜜ろう、PEGエステル化カンデリラろう、PEGエステル化カルナバろう、PEGエステル化ラノリン、PEGエステル化鯨ろう、PEGエステル化セラックろう、PEGエステル化ヤマモモろう、PEGエステル化サトウキビろうが挙げられる。PEG-8蜜ろうは、商品名「APIFIL（登録商標）」でGattefosse Canada Inc.（カナダ、トロント）から市販されている。ポリグリセロールエステルで修飾された蜜ろうは、Koster Keunen CorporationからCera Bellina PG-3として市販されている。ポリグリセロールエステルで修飾された蜜ろうを用いる一実施形態では、このワックスは、SR9003のようなアクリレートモノマーとゲルを形成する。

## 【 0 0 7 2 】

インク組成物は、任意の適切な量でゲル形成ワックスを含んでいてもよく、例えば、インクの約 0 . 1 ~ 約 3 0 重量 %、例えば、約 0 . 5 ~ 約 2 0 重量 %、または約 0 . 5 ~ 1 5 重量 % 含んでいてもよい。

## 【 0 0 7 3 】

インク組成物は、場合により、少なくとも 1 つの硬化性ワックスを含んでいてもよい。ワックスは、室温 ( 2 5 ) で固体であってもよい。ワックスを含むことで、インク組成物を塗布温度から冷却するにつれて、インク組成物の粘度上昇を促進させることができる。

## 【 0 0 7 4 】

硬化性ワックスは、他の成分と混和性であり、硬化性モノマーと重合してポリマーを形成するであろう、任意のワックス成分であってもよい。ワックスという用語は、例えば、一般的にワックスと呼ばれる、任意の種々の天然材料、修飾された天然材料、合成材料を含む。

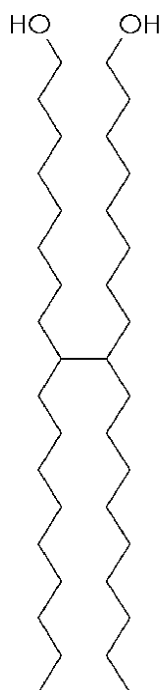
## 【 0 0 7 5 】

硬化性ワックスの適切な例としては、硬化性基を含むワックス、または硬化性基で官能基化されたワックスが挙げられる。硬化性基としては、アクリレート、メタクリレート、アルケン、アリルエーテル、エポキシド、オキセタンなどを挙げることができる。これらのワックスは、ワックス (例えば、カルボン酸またはヒドロキシルに変換可能な官能基を有するポリエチレンワックス) の反応によって合成することができる。本明細書に記載の硬化性ワックスは、上述の硬化性モノマーを用いて硬化してもよい。

## 【 0 0 7 6 】

硬化性基で官能基化することが可能な、末端がヒドロキシルのポリエチレンワックスの適切な例としては、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2\text{OH}$  構造を有する炭素鎖 (平均鎖長  $n$  が約 1 6 ~ 約 5 0 の範囲の混合物であってもよい) と、同様の平均鎖長の直鎖低分子ポリエチレンとの混合物が挙げられる。G u e r b e t アルコールは、2 , 2 - ジアルキル - 1 - エタノールで特徴づけられるが、これも適切な化合物である。例えば、C - 3 6 ダイマージオール混合物を使用してもよく、これは、式 ( X I I ) の異性体

## 【 化 2 5 】



( X I I )

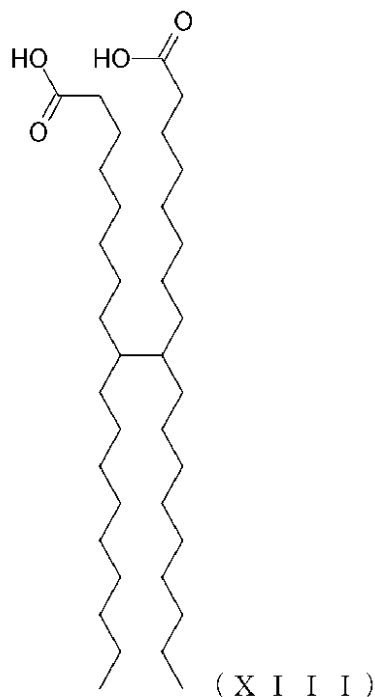
と、不飽和部分および環状基を含んでいてもよい他の分枝鎖異性体とを含んでいてもよく

、Uniqema（デラウェア州ニューキャッスル）から入手可能である。この種類の $C_{36}$ ダイマージオールのさらなる情報は、例えば、「Dimer Acids」、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第8巻、第4版（1992）、pp. 223～237に開示されている。これらのアルコールは、UV硬化性部分を有するカルボン酸と反応させ、反応性エステルを得ることができる。これらの酸の例としては、Sigma-Aldrich Co. から入手可能なアクリル酸またはメタクリル酸が挙げられる。

【0077】

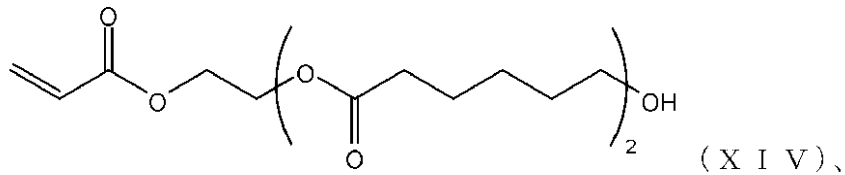
硬化性基で官能基化することが可能な、末端がカルボン酸のポリエチレンワックスの適切な例としては、 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 構造を有する炭素鎖（平均鎖長 $n$ が約16～約50の範囲の混合物であってもよい）と、同様の平均鎖長の直鎖低分子ポリエチレンとの混合物が挙げられる。他の適切なワックスは、 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 構造を有しており、 $n$ は、14～33の範囲の整数である。Guerbet酸は、2,2-ジアルキルエタン酸で特徴づけられるが、これも適切な化合物である。例示的なGuerbet酸としては、16～36個の炭素を有するものが挙げられる。例えば、C-36ダイマー酸混合物を使用してもよく、これは、式(XIII)の異性体

【化26】



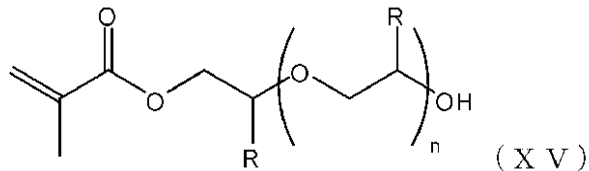
と、不飽和部分および環状基を含んでいてもよい他の分枝鎖異性体とを含んでいてもよく、Uniqema（デラウェア州ニューキャッスル）から入手可能である。この種類の $C_{36}$ ダイマー酸のさらなる情報は、例えば、「Dimer Acids」、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第8巻、第4版（1992）、pp. 223～237に開示されている。これらのカルボン酸は、UV硬化性部分を有するアルコールと反応させ、反応性エステルを得ることができる。これらのアルコールの例としては、限定されないが、Sigma-Aldrich Co. 製の2-アリルオキシエタノール（式(XIV)および式(XV)）

## 【化 27】



Sartomer Company, Inc. 製の SR495B ;

## 【化 28】



Sartomer Company, Inc. 製の CD572 (R = H、n = 10) ; および SR604 (R = Me、n = 4) が挙げられる。

## 【0078】

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

## 【0079】

(開始剤)

放射線硬化性ゲルインクは、インクの硬化に役立つ開始剤（例えば、光開始剤）を含む。放射線（例えば、UV 光線）を吸収し、インクの硬化成分の硬化を開始させる光開始剤を使用してもよい。アクリレート基を有するインク組成物、またはポリアミドで構成されるインクは、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン、 $\alpha$ -アルコキシアルキルフェノン、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン、商標名 I R G A C U R E および D A R O C U R (Ciba から入手可能) で販売されているアシルホスフィン光開始剤のような光開始剤を含んでいてもよい。また、アミン共力剤を用いてもよい。アミン共力剤は、光開始剤に水素原子を供与し、それによって、重合を開始させるラジカル種を形成する共開始剤である（また、アミン共力剤は、インクに溶解した酸素を消費してもよく、酸素が遊離ラジカル重合を阻害するため、酸素を消費することによって重合速度が上がる）。例示的なアミン共力剤としては、例えば、エチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、2 - エチルヘキシル - 4 - ジメチルアミノベンゾエートが挙げられる。このリストは、すべてを網羅しているものではなく、所望の波長の放射線（例えば、UV 光）にさらされると遊離ラジカル反応が始まる任意の既知の光開始剤を限定することなく使用してもよい。

## 【0080】

光開始剤は、約 200 ~ 約 420 nm の波長の放射線を吸収し、硬化を開始させてもよいが、もっと長い波長の光を吸収する開始剤（例えば、560 nm までの光を吸収する場合があるチタノセン）も、限定することなく使用してもよい。

## 【0081】

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

## 【0082】

(着色剤)

放射線硬化性ゲルインクは、場合により、着色剤または 2 種以上の着色剤の混合物を含んでいてもよい。本明細書で使用される場合、用語「着色剤」は、顔料、染料、染料混合

10

20

30

40

50

物、顔料混合物、染料と顔料の混合物などを含む。単純化するために、用語「着色剤」は、本明細書で使用される場合、特定の顔料または他の着色剤成分であると特定されていない限り、このような着色剤、染料、顔料、混合物を包含するという意味を有する。着色剤は、インク組成物に、例えば、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、赤、緑、青、茶、橙または紫の色を付与してもよい。

【0083】

本明細書で使用するのに適した着色剤としては、平均粒径が約15nm～約500nm、例えば、平均容積直径が、約50nm～約200nmの顔料粒子が挙げられる。

【0084】

着色剤は、インクに望ましい色を付与するのに十分な量で組み込まれる。一般的に、着色剤は、インクの約0.1～約35重量%、例えば、約5～約25重量%、または約10～約15重量%、または約0.2～約5重量%の量で使用される。

【0085】

インクビヒクルは、硬化性成分と、場合により、硬化性固体、酸化防止剤を含むさらなる物質と、場合により任意の従来の添加剤との混合物であってもよい。また、インクは、所望の場合、さらなるモノマー材料、オリゴマー材料、またはポリマー材料を含んでもよい。放射線硬化性ゲルインク組成物は、場合により、硬化性固体を含んでもよい。放射線硬化性組成物で使用する硬化性固体としては、室温で固体であり、1個以上の不飽和官能基（例えば、1個以上のアルケン、アルキン、アクリレートまたはメタクリレート反応基）を有する放射線硬化性物質が挙げられる。硬化性固体は、低分子量の硬化性固体であってもよい。本明細書で 사용되는場合、低分子量という用語は、約500ダルトン以下の重量平均分子量を有する化合物を指す。

【0086】

硬化性固体は、アルキルアクリレート、アリールアクリレート、アルキルアリールアクリレート、アリールアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アリールメタクリレート、アルキルアリールメタクリレート、アリールアルキルメタクリレート、またはこれらの混合物であってもよい。

【0087】

硬化性固体は、硬化性インクジェット用インク組成物に任意の有効な量で存在してもよく、例えば、インクの約25～約75重量%で存在してもよい。また、放射線硬化性ゲルインク組成物は、場合により、酸化防止剤を含有していてもよい。インク組成物に場合により含まれる酸化防止剤は、画像が酸化するのを防ぎ、インク調製プロセスの加熱部分でインク成分が酸化するのを防ぐ。

【0088】

場合により含まれる酸化防止剤が存在する場合、この酸化防止剤は、インクの少なくとも約0.01重量%であってもよく、少なくとも約0.1重量%、または少なくとも約1重量%であってもよい。

【0089】

放射線硬化性ゲルインクは、任意の適切な技術によって調製されてもよい。例えば、インクは、場合により開始剤と、モノマーと、場合によりゲル化剤と、硬化性ワックスとを混合し、この混合物を加熱して、粘度の低い単一相を得ることによって調製されてもよい。その後、熱い混合物を、混合物を撈拌しつつ、加熱した着色剤（すなわち、顔料）分散物（濃縮物であってもよい）にゆっくりと加える。次いで、インク組成物を、フィルターによって、場合により高温で濾過し、無関係な粒子を取り除いてもよい。

【0090】

インク組成物を調製する方法は、インク組成物を調製するのに使用する反応性ゲル化剤の種類に合うように変えてもよい。例えば、ゲル化剤の濃縮物を、他の成分を加える前に、インク組成物の一成分中で調製してもよい。また、共ゲル化剤を含有する溶液を、上述の方法と似た方法で調製してもよい。

【0091】

10

20

30

40

50

インク組成物は、約 30 ～ 約 75 のゲル化温度を有していてもよい。特に、インク組成物は、室温でゲルである。

【 0 0 9 2 】

インク組成物がゲル状態である場合、インク組成物の粘度は、少なくとも約 1,000 mPa・s、例えば、少なくとも約 10,000 mPa・s、または少なくとも約 100,000 mPa・s である。例示的なインク組成物のゲル状態での粘度値は、約  $10^3$  ～ 約  $10^9$  mPa・s、例えば、約  $10^4 \cdot 5$  ～ 約  $10^6 \cdot 5$  mPa・s の範囲であってもよい。ゲル相の粘度は、印刷プロセスによってさまざまであってもよい。最も高い粘度は、中間転写体を使用する例示的な実施形態で使用するのに適している場合があり、または、インクのにじみやぼけの影響を最小限にするために、多孔性用紙に直接吐出するのに適している場合がある。プラスチックのような空隙率の小さな基板は、個々のインクのピクセルのドットゲインおよび凝集を制御するように、もっと低い粘度であることが必要な場合がある。ゲル粘度は、インク組成物および基板温度によって制御される。約  $10^3$  ～  $10^4$  mPa・s のようなもっと高い粘度では、酸素の拡散量が減り、遊離ラジカルによって開始する硬化の速度が速くなる場合がある。

10

【 0 0 9 3 】

インク組成物が吐出温度になっている場合、インク組成物は、約 15 mPa・s 未満、例えば、約 12 mPa・s 未満、または約 3 ～ 約 12 mPa・s、または約 5 ～ 約 10 mPa・s の粘度を有していてもよい。インク組成物は、約 100 未満、例えば、約 40 ～ 約 100 の温度で吐出されてもよい。

20

【 0 0 9 4 】

ゲルインクは、用紙に印刷される場合、約 0.1 ～ 約 1.5 mg / cm<sup>2</sup>、例えば、約 0.4 ～ 0.7 mg / cm<sup>2</sup> の質量を有していてもよい。

【 実施例 】

【 0 0 9 5 】

表 1 に列挙している以下のインク配合物（実施例 1 ～ 3、比較例 1）を調製し、試験した。

【表 1】

| 成分                                      | 実施例 1<br>重量% | 実施例 2<br>重量% | 実施例 3<br>重量% | 比較例 1<br>重量% |
|-----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| アミドゲル化剤                                 | 7.5%         | 7.5%         | 7.5%         | 7.5%         |
| Unilin 350<br>-アクリレート (PP-<br>U350Ac-5) | --           | --           | --           | 5%           |
| Acrylo-POS<br>S                         | --           | --           | --           | 10%          |
| Cera Bellina PG-3ワックス                   | 2.5%         | 5%           | 10%          | 5%           |
| SR9003                                  | 56.8%        | 54.8%        | 49.8%        | 39.8%        |
| SR399LV (ジペン<br>タエリスリトールペン<br>タアクリレート)  | 5%           | 5%           | 5%           | 5%           |
| Irgacure 379                            | 3%           | 3%           | 3%           | 3%           |
| Irgarcure 819                           | 1%           | 1%           | 1%           | 1%           |
| Irgarcure 127                           | 3.5%         | 3.5%         | 3.5%         | 3.5%         |
| Irgastab UV10                           | 0.2%         | 0.2%         | 0.2%         | 0.2%         |
| 15重量%シアン顔料<br>分散物/SR9003                | 20%          | 20%          | 20%          | 20%          |
| 合計                                      | 100%         | 100%         | 100%         | 100%         |

## 【0096】

(試験および結果)

実施例 1 ~ 3、比較例 1 のインクを、K - プルーフ / 硬化させた。900W Fusions UVライトハンマーを用い、4種類の異なるベルト速度32、90、150、230 fpmで、K - プルーフしたフィルムを硬化させた。K - プルーフは、プラスチックフィルムを、加熱した金属グラビア印刷板上で、ローラーを用いて圧延することによって作り出される印刷シミュレーションである。インクを、加熱したグラビア印刷板からプラスチックフィルムに転写する。インクのついたフィルムを、移動コンベアベルトと、水銀D球UVランプとからなる硬化ステーションを通すことによって硬化させる。ベルト速度を、1分あたりのフィート数 (fpm) で上に報告している。

## 【0097】

ベルト速度230 fpmで硬化させたすべてのインクは、親指でひねる測定法 (UV硬化業界で受け入れられている硬化の評価方法) によって、完全に硬化していることが示された。さらに、MEK溶媒による耐摩耗性でも、本願発明者らの現行標準物質に匹敵する結果が得られている。「本願発明者らの現行標準物質」は、ゲル化型ではないワックスを含む、標準的な配合ベースラインとなるインクを指す。「MEK溶媒による摩耗」は、硬化度を評価するのに使用される半定量的な試験である。はがれおちる材料が少ないほど、硬化度は良好である。

## 【0098】

実施例 1 ~ 3、比較例 1 において、4日間のスランプ試験を行った。それぞれのインク



配合物の球を周囲条件で並べて配置させた。4日後、それぞれの球の「スランピング」を観察した。「スランピング」は、シネレシスが起こるほど増える。実施例1～3では、スランピング/シネレシスはほとんど起こっていないか、まったく起こっていないことが示された。比較例1では、試験期間にわたって液がみられ、これは、かなりスランピングし、シネレシスが起こっていることを示している。シネレシスは、この場合には、滲みだした液体成分(モノマー)のおおよその割合をみることによって概算した。スランピングおよびシネレシスがほとんど起こっていないか、まったく起こっていないことが示されたサンプルは、モノマーの約0～10%が染み出していることが示された。顕著なシネレシスは、モノマーの少なくとも約20%が染み出しているだろう。シネレシスを定量化する別の方法は、米国特許第6,994,845号の実施例中に見いだすことができる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ステファン・ヴィ・ドラペル  
カナダ国 オンタリオ州 エム5エヌ 1エックス4 トロント グレングローヴ・アヴェニュー  
・ウエスト451
- (72)発明者 ミッシェル・エヌ・シェルティン  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エヌ 1ジェイ2 ミシソーガ ボウ・リヴァー・クレセント  
86
- (72)発明者 バルケフ・コーシュケリアン  
カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセン  
ト 40
- (72)発明者 ピーター・ジー・オデール  
カナダ国 オンタリオ州 エル5エヌ 1エル3 ミシソーガ バルサム・アヴェニュー 1  
855

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2007-063553(JP,A)  
特表2009-510184(JP,A)  
特開2003-041166(JP,A)  
特開2009-041015(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 ~ 11/54  
B41J 2/01 ~ 2/21  
B41M 5/00