

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/038458

発行日 平成20年5月15日(2008.5.15)

(43) 国際公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41M 5/00 A	4J039
	B41J 3/04 1O1Y	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

出願番号 特願2006-539216 (P2006-539216)	(71) 出願人 303000420 コニカミノルタエムジー株式会社 東京都日野市さくら町1番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2005/017337	
(22) 国際出願日 平成17年9月21日(2005.9.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2004-291132 (P2004-291132)	(72) 発明者 ▲高▼林 敏行 日本国東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタエムジー株式会社内
(32) 優先日 平成16年10月4日(2004.10.4)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
	Fターム(参考) 2C056 EA12 EC14 EC29 EC36 EC72 FA13 FC01 FC02 FD20 2H186 AB11 AB12 AB23 BA08 DA09 DA10 DA13 FA07 FA18 FB04 FB11 FB15 FB25 FB29 FB30 FB32 FB36 FB38 FB40 FB41 FB44 FB46 FB54 FB56 FB57 4J039 AD21 BC31 BE01 BE22 BE27 CA07 EA04 FA02 GA24 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性光線硬化型インクジェットインクセット、その画像形成方法及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

活性光線硬化型イエローインク、活性光線硬化型シアンインク、活性光線硬化型ブラックインク、更に前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクは、それぞれ光開始剤、光重合性化合物、顔料、および酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有し、かつ、前記活性光線硬化型イエローインクに含有される顔料粒子の平均粒径が前記活性光線硬化型シアンインクに含有される顔料粒子の平均粒径および前記活性光線硬化型ブラックインクに含有される顔料粒子の平均粒径より0.025~0.090 μ m大きく、更に、前記活性光線硬化型インクジェットインクセット全体中における顔料粒子の平均粒径が0.070~0.220 μ mであることを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性光線硬化型イエローインク、活性光線硬化型シアンインク、および活性光線硬化型ブラックインク、更にイエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクを1つ以上有する活性光線硬化型インクジェットインクセットであり、

前記活性光線硬化型イエローインク、前記活性光線硬化型シアンインク、前記活性光線硬化型ブラックインク、更に前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクは、それぞれ光開始剤、光重合性化合物、顔料、および酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有し、かつ、前記活性光線硬化型イエローインクに含有される顔料粒子の平均粒径が前記活性光線硬化型シアンインクに含有される顔料粒子の平均粒径および前記活性光線硬化型ブラックインクに含有される顔料粒子の平均粒径より0.025~0.090 μm大きく、更に、前記活性光線硬化型インクジェットインクセット全体中における顔料粒子の平均粒径が0.070~0.220 μmであることを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインクセット。

10

【請求項 2】

ブラックインク、更にイエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクを1つ以上有する活性光線硬化型インクジェットインクセットであり、

前記活性光線硬化型イエローインク、前記活性光線硬化型シアンインク、前記活性光線硬化型ブラックインク、更に前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクは、それぞれ光開始剤、光重合性化合物、顔料、および酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有し、かつ、前記活性光線硬化型イエローインクに含有される顔料粒子の平均粒径が0.130~0.220 μmであり、更に、前記活性光線硬化型シアンインクに含有される顔料粒子の平均粒径と前記活性光線硬化型ブラックインクに含有される顔料粒子の平均粒径が、それぞれ0.070~0.120 μmであることを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインクセット。

20

【請求項 3】

ブラックインク、更にイエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクを1つ以上有する活性光線硬化型インクジェットインクセットであり、

前記活性光線硬化型イエローインク、前記活性光線硬化型シアンインク、前記活性光線硬化型ブラックインク、更に前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクは、それぞれ光開始剤、光重合性化合物、顔料、および酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有し、かつ、前記活性光線硬化型イエローインクに含有される顔料粒子の平均粒径が0.130~0.220 μmであり、更に、前記活性光線硬化型シアンインクに含有される顔料粒子の平均粒径と前記活性光線硬化型ブラックインクに含有される顔料粒子の平均粒径が、それぞれ0.070~0.120 μmであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

30

【請求項 4】

前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクが活性光線硬化型マゼンタインクであり、前記活性光線硬化型マゼンタインクに含有される顔料粒子の平均粒径が0.100~0.150 μmであることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

40

【請求項 5】

前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクが活性光線硬化型白インクであり、前記活性光線硬化型白インクに含有される顔料粒子の平均粒径が0.130~0.220 μmであることを特徴とする請求の範囲第2項~第4項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 6】

前記光重合性化合物が、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第1項~第5項のいずれか1項に記載の活性光線硬化型インクジ

50

エットインクセット。

【請求項 7】

前記光重合性化合物が、少なくとも 1 種のオキセタン環を有する化合物を 30 ~ 95 質量%、少なくとも 1 種のオキシラン基を有する化合物を 5 ~ 70 質量%、少なくとも 1 種のビニルエーテル化合物 0 ~ 40 質量%とを含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 6 項のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【請求項 8】

前記活性光線硬化型イエローインク、前記活性光線硬化型シアンインク、前記活性光線硬化型ブラックインク、更に前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクは、それぞれ 25 における粘度が 7 ~ 50 mPa・s であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 7 項のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

10

【請求項 9】

インクジェット記録ヘッドより、請求の範囲第 1 項 ~ 第 8 項のいずれか 1 項に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセットに含まれる前記活性光線硬化型イエローインク、前記活性光線硬化型シアンインク、前記活性光線硬化型ブラックインク、更に前記イエロー、シアン、およびブラックとは異なる色の活性光線硬化型インクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、前記活性光線硬化型インクジェットインクが着弾した後、0.001 ~ 1.0 秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。

20

【請求項 10】

活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が、2 ~ 20 μm であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】

前記インクジェット記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が、2 ~ 15 p l であることを特徴とする請求の範囲第 9 項に記載の画像形成方法。

【請求項 12】

ラインヘッド方式の記録ヘッドより噴射して画像を形成することを特徴とする請求の範囲第 9 項 ~ 第 11 項のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 13】

請求の範囲第 9 項 ~ 第 12 項のいずれか 1 項に記載の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置が、前記活性光線硬化型インクジェットインク及び記録ヘッドを 35 ~ 100 に加熱した後、吐出する機構を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、様々な記録材料に高精細な画像を安定に再現できる活性光線硬化型インクジェットインク（単にインクともいう）を用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方式は簡便・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等、様々な印刷分野に応用されてきている。特に、微細なドットを出射、制御する記録装置や、色再現域、耐久性、出射適性を改選したインク及びインクの吸収性、色材の発色性、表面光沢等を飛躍的に向上させた専用紙を用い、銀塩写真に匹敵する画質を得ることも可能となっている。今日のインクジェット記録方式の画質向上は、記録装置、インク、専用紙の全てがそろって初めて達成されている。

【0003】

50

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

【0004】

中でもUVインクジェット方式は、ソルベント系インクジェット方式に比べて比較的低臭気であり、即乾性、インク吸収性のない記録媒体への記録ができる点で、近年注目されつつあり、紫外線硬化型インクジェットインクが開示されている（例えば特許文献1～5参照）。

10

【0005】

用いられる色材としては形成される画像の堅牢性の観点より顔料を分散してもちいることが多い。紫外線などの活性光線により硬化するインクジェットインクにおいて、溶剤系でありながら重合性基由来の極性基が存在するため、顔料と分散剤の吸着が難しい系である。従来塗料等に比べてインクジェットインクにおいては顔料分散は重要な課題である。微細なノズルより高速に液滴を射出する記録方式であるため、分散が不安定であると吐出が不安定となりインクジェットインクとしては致命的な問題となる。

【0006】

従来活性光線硬化型インクでは塩基性の分散剤を用い顔料を分散することは広く知られているが、実際に本発明者らが分散を行ったところ安定な分散は得られなかった。また、粗大粒子の個数を規定している（例えば、特許文献6、7参照。）が、これだけでは、非水系の活性光線硬化型インクにおいては安定な吐出は達成できない。その結果、高精細な画像を再現性よく非常に安定に記録することができなかった。

20

【特許文献1】特開平6-200204号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献2】特表2000-504778号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献3】特開2002-188025号公報（第2～第7頁、実施例）

【特許文献4】特開2002-60463号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献5】特開2003-252979号公報（特許請求の範囲、実施例）

【特許文献6】特開平11-140356号公報（特許請求の範囲、実施例）

30

【特許文献7】特開2000-204305号公報（特許請求の範囲、実施例）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、文字品質に優れ、色混じりの発生のない、高精細な画像を再現性よく非常に安定に記録することができる活性光線硬化型インクジェットインクセット、画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0009】

(1)

光開始剤、光重合性化合物、顔料、酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有する活性光線硬化型インクジェットインクからなる活性光線硬化型インクジェットインクセットにおいて、該活性光線硬化型インクジェットインクセットは、少なくともイエロー、シアン、ブラック及びそれ以外の1色以上のインクからなり、かつ、イエローインクの平均粒径がシアンインクとブラックインクの平均粒径より0.025～0.090μm大きく、更に、各色インクの平均粒径が0.070～0.220μmであることを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインクセット。

50

【 0 0 1 0 】

(2)

光開始剤、光重合性化合物、顔料、酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有する活性光線硬化型インクジェットインクからなる活性光線硬化型インクジェットインクセットにおいて、該活性光線硬化型インクジェットインクセットは、少なくともイエロー、シアン、ブラック及びそれ以外の1色以上のインクからなり、かつ、イエローインクの平均粒径が0.130~0.220 μmであり、更に、シアンインクとブラックインクの平均粒径が0.070~0.120 μmであることを特徴とする活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 1 】

(3)

光開始剤、光重合性化合物、顔料、酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を含有する活性光線硬化型インクジェットインクからなる活性光線硬化型インクジェットインクセットにおいて、該活性光線硬化型インクジェットインクセットは、少なくともイエロー、シアン、ブラック及びそれ以外の1色以上のインクからなり、かつ、イエローインクの平均粒径が0.130~0.220 μmであり、更に、シアンインクとブラックインクの平均粒径が0.070~0.120 μmであることを特徴とする(1)に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 2 】

(4)

更に、マゼンタインクの平均粒径が0.100~0.150 μmであることを特徴とする(2)または(3)に記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 3 】

(5)

更に、白インクの平均粒径が0.130~0.220 μmであることを特徴とする(2)~(4)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 4 】

(6)

光重合性化合物として、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を含有することを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 5 】

(7)

光重合性化合物として、少なくとも1種のオキセタン環を有する化合物を30~95質量%、少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を5~70質量%、少なくとも1種のビニルエーテル化合物0~40質量%とを含有することを特徴とする(1)~(6)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 6 】

(8)

25における粘度が7~50 mPa·sであることを特徴とする(1)~(7)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセット。

【 0 0 1 7 】

(9)

インクジェット記録ヘッドより、(1)~(8)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセットに含まれる活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクが着弾した後、0.001~1.0秒の間に活性光線を照射することを特徴とする画像形成方法。

【 0 0 1 8 】

(1 0)

10

20

30

40

50

インクジェット記録ヘッドより、(1)～(8)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセットに含まれる活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射して該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該活性光線硬化型インクジェットインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が、2～20 μm であることを特徴とする画像形成方法。

【0019】

(11)

インクジェット記録ヘッドより、(1)～(8)のいずれかに記載の活性光線硬化型インクジェットインクセットに含まれる活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に噴射して該記録材料上に印刷を行う画像形成方法であって、該インクジェット記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が、2～15 pl であることを特徴とする画像形成方法。

10

【0020】

(12)

ラインヘッド方式の記録ヘッドより噴射して画像を形成することを特徴とする(9)～(11)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0021】

(13)

(9)～(12)のいずれかに記載の画像形成方法に用いられるインクジェット記録装置が、活性光線硬化型インクジェットインク及び記録ヘッドを35～100に加熱した後、吐出する機構を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

20

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明のインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す正面図である。

【図2】本発明のインクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。

【符号の説明】

【0023】

- 1 記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 記録ヘッド
- 31 インク吐出口
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- 8 照射光源
- P 記録材料

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明を更に詳しく説明する。本発明者は、鋭意研究した結果、酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価がアミン価よりも大きい分散剤を用い、更に、イエローインクの平均粒径がシアンインクとブラックインクの平均粒径より0.025～0.090 μm 大きい4色以上の活性光線硬化型インクジェットインクセット(単にインクセットともいう)を用いることで、非常に安定に高精細な画像が形成できる(各色の吐出性と発色性のバランスが良好となる)ことを見出した。尚、本発明における平均粒径とは、それぞれのインクに含まれる粒子の粒径を、Malvern Instruments Ltd製Zetasizer Nanoシリーズのような粒径測定機(動的光散乱法)を用いて測定した体積平均粒径値のことを指す。またイエローインクの平均粒径が0.130～0.220 μm であり、かつ、シアンインクとブラックインクの平均粒径が0.070～0.120 μm であるインクセットを用いても同様で、両方の条件を満たすことがより好ましい。更にはマ

40

50

ゼンタインクの平均粒径が0.130~0.220 μm であることがより好ましく、白インクも用いる場合、白インクの平均粒径が0.130~0.220 μm であることが特に好ましい。記録ヘッドの各ノズルより吐出するインク液滴量が2~15 μl と少ない場合には特に有効である。

【0025】

また、光開始剤として光酸発生剤、光重合性化合物としてエポキシ化合物および/またはオキセタン化合物を用いた光カチオン重合系の場合、上記が効果(吐出性、発色性)が顕著となり、より安定に高精細な画像を形成できることも見出した。

【0026】

本発明における酸価、アミン価は電位差滴定により求めることができる。例えば色材協会誌61, [12]692~698(1988)に記載の方法で測定することができる。顔料や分散剤を複数用いる場合はその質量平均として用いることができる。

【0027】

本発明においては、分散剤は酸価とアミン価の両方をもちかつ酸価はアミン価よりも大きく、その差が1 mg/g KOH 以上30 mg/g KOH 未満であることが好ましい。1 mg/g KOH 未満であればその効果がなく、30 mg/g KOH 以上であれば熱反応で硬化する懸念がある。分散剤としては低分子量、高分子量のものいずれも使用可能であるが高分子量の方が好ましい。分散剤の好ましい具体例としては味の素ファインテックノ社製アジスパーPB824、味の素ファインテックノ社製アジスパーPB822、味の素ファインテックノ社製アジスパーPB821、川研ファインケミカル社製ヒノアクトKF-1300M、KF-1700、T-6000などが挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

顔料の具体例として、例えば以下に挙げるものを用いることができるが本発明はこれらに限定されるものではない。C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 95, 97, 98, 109, 114, 120, 128, 129, 138, 151, 154, 180, 185 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, 15:4, 18, 22, 27, 29, 60 C. I. Pigment Green 7, 36 C. I. Pigment White 6, 18, 21 C. I. Pigment Black 7

顔料は必要に応じて種々の公知の表面処理を行ってもよい。

【0029】

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、必要に応じて分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1~50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる活性光線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。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。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中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。

【0030】

本発明においては、4色以上のインクからなり、イエローインクの平均粒径がシアンとブラックインクの平均粒径より0.025~0.090 μm 大きく、更に、全色インクの平均粒径が0.220 μm 未満であることが必要である。イエローインクの平均粒径とシ

10

20

30

40

50

アンとブラックインクの平均粒径との差が $0.025\mu\text{m}$ 未満であると、イエローインクの発色性が他色インクより劣ったり分散安定性に問題が有り(過分散傾向)、 $0.090\mu\text{m}$ を超えると粒状性及び吐出性が劣り、高精細な画像の形成ができない。また、インクの平均粒径(保存後含む)が $0.220\mu\text{m}$ を超えると、記録ヘッド内のインク流路での滞留が問題となる。特に白インクは厳しい。

【0031】

本発明においては、4色以上のインクからなり、イエローインクの平均粒径が $0.130\sim 0.220\mu\text{m}$ であり、かつ、シアンとブラックインクの平均粒径が $0.070\sim 0.120\mu\text{m}$ である。本発明者が、活性光線硬化型インクを用いて安定に高精細な画像を形成するために、前記同様吐出安定性・発色性・粒状性の問題から見出した最適値である。

10

【0032】

また、上記二つの条件を両方満たすことがより好ましい。

【0033】

発色性の点から、マゼンタインクの平均粒径も $0.100\sim 0.150\mu\text{m}$ であることが好ましく、隠蔽性の点から、白インクの平均粒径も $0.130\sim 0.220\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0034】

平均粒径は、顔料種、分散剤種、分散条件の選定により適宜調整をすることができる。なお、使用する顔料の粒径は、それぞれ上述した各インクに対応する平均粒径より小さいが、 $1/2\sim 1/10$ であることが好ましい。

20

【0035】

また、本発明においては、硬化性及び吐出安定性の向上のために、光重合性化合物として少なくとも1種のオキシラン基を有する化合物を含有することが好ましい。

【0036】

光重合性化合物としては各種公知のカチオン重合性のモノマーが使用出来る。例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892、特開2001-40068、特開2001-55507、特開2001-310938、特開2001-310937、特開2001-220526に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

30

【0037】

エポキシ化合物には、以下の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシド等が挙げられる。

【0038】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

40

【0039】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0040】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、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

50

ル又は1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0041】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

10

【0042】

また、本発明においてはAMES及び感作性などの安全性の観点から、オキシラン基をゆうするエポキシ化合物としては、エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化脂肪酸グリセライドの少なくとも一方であることが特に好ましい。

【0043】

エポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、脂肪酸エステル、脂肪酸グリセライドにエポキシ基を導入したものであれば、特に制限はなく用いられる。エポキシ化脂肪酸エステルとしては、オレイン酸エステルをエポキシ化して製造されたもので、エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が用いられる。また、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、同様に、大豆油、アマニ油、ヒマシ油等をエポキシ化して製造されたもので、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油等が用いられる。

20

【0044】

また、本発明においては、更なる吐出安定性の向上のために、光重合性化合物として、オキセタン環を有する化合物を30~95質量%、オキシラン基を有する化合物を5~70質量%、ビニルエーテル化合物0~40質量%とを含有することが好ましい。

【0045】

本発明で用いることのできるオキセタン化合物としては、特開2001-220526、同2001-310937に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

30

【0046】

本発明で用いることのできるビニルエーテル化合物としては

本発明で用いることのできるビニルエーテル化合物としては、例えば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、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、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、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

40

【0047】

これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。

50

【 0 0 4 8 】

また、本発明においては、ラジカル重合性化合物も用いることができる。ラジカル重合性化合物としては、公知のあらゆる（メタ）アクリレートモノマー及びまたはオリゴマーを用いることができる。

【 0 0 4 9 】

例えば、イソアミルアクリレート、ステアシルアクリレート、ラウリルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソミルスチルアクリレート、イソステアシルアクリレート、2 - エチルヘキシル - ジグリコールアクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、プトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、2 - アクリロイロキシエチルコハク酸、2 - アクリロイロキシエチルフタル酸、2 - アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシエチル - フタル酸、ラクトン変性可とう性アクリレート、*t* - ブチルシクロヘキシルアクリレート等の単官能モノマー、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパンリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセリンプロポキシリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパンリアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の三官能以上の多官能モノマーが挙げられる。

10

20

30

【 0 0 5 0 】

本発明の活性光線硬化型インクには、公知のあらゆる光開始剤を用いることができる。光開始剤としては、光酸発生剤及び光ラジカル発生剤を挙げることができる。

【 0 0 5 1 】

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

【 0 0 5 2 】

第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

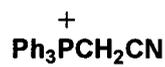
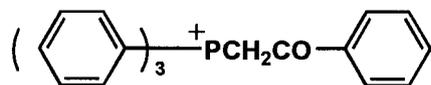
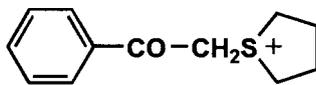
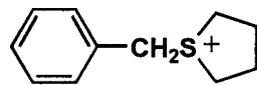
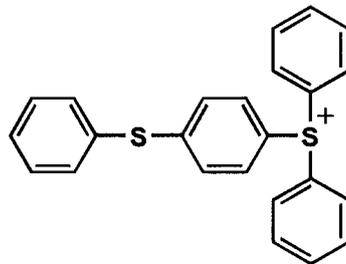
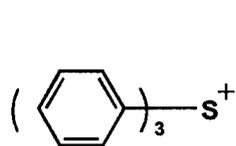
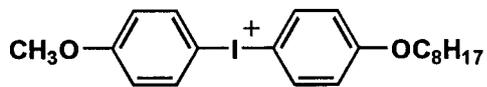
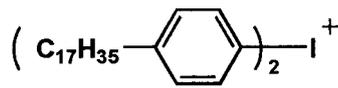
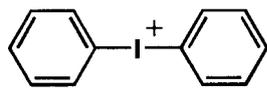
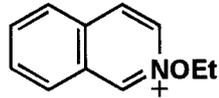
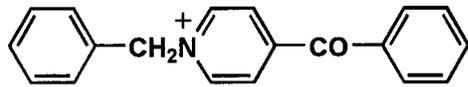
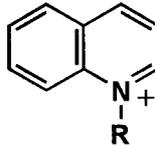
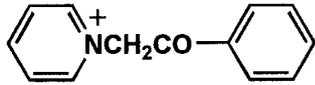
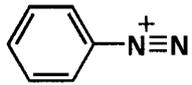
40

【 0 0 5 3 】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

【 0 0 5 4 】

【化 1】



【 0 0 5 5 】

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

【 0 0 5 6 】

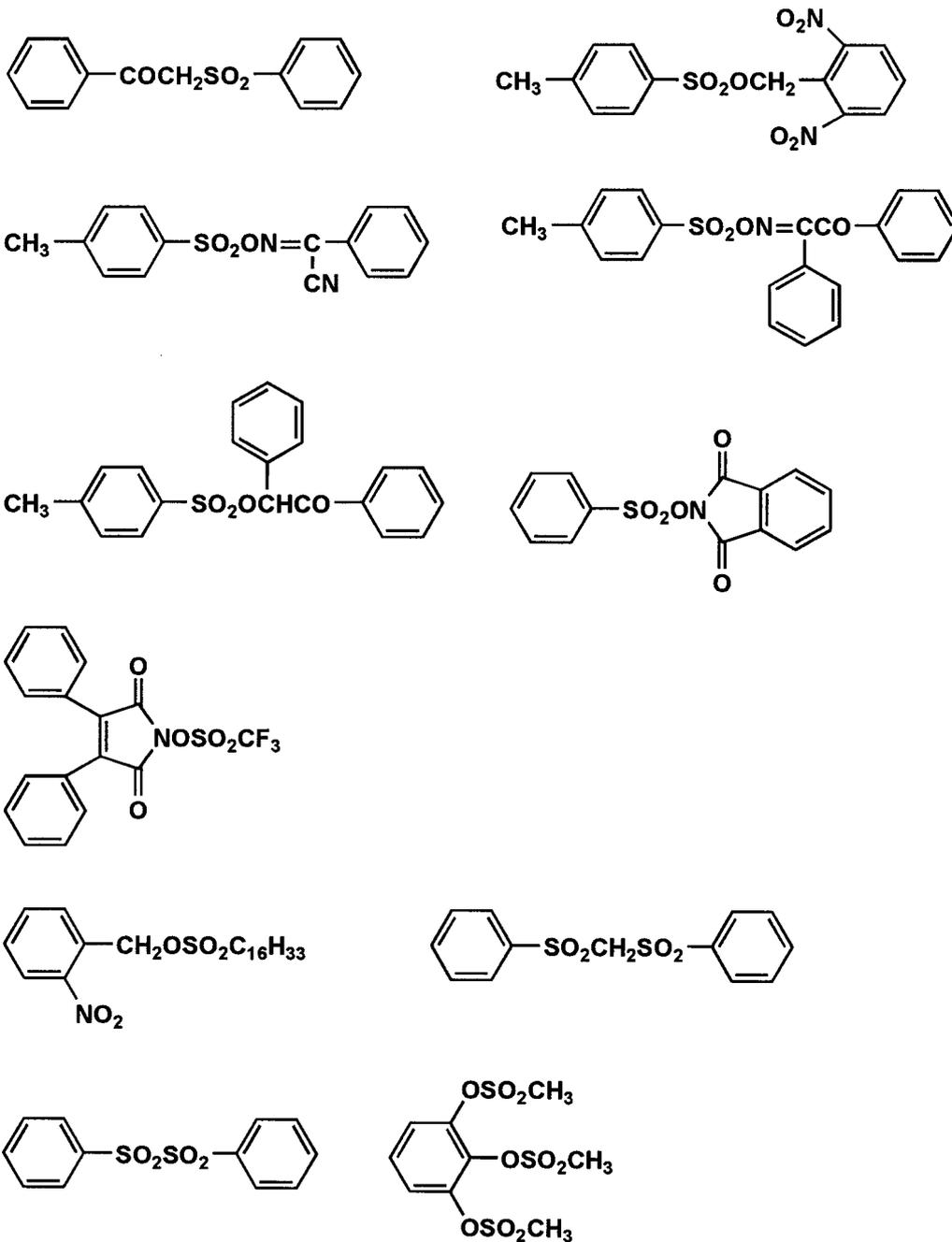
10

20

30

40

【化2】



10

20

30

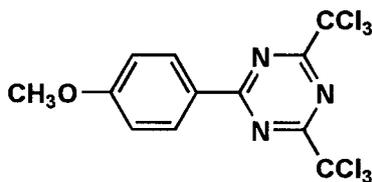
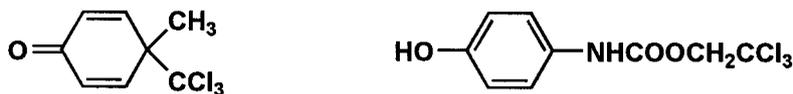
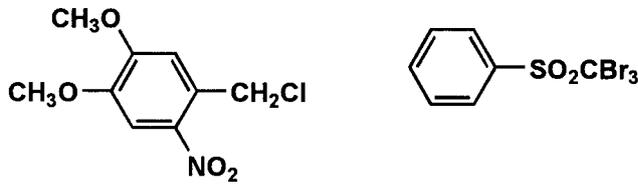
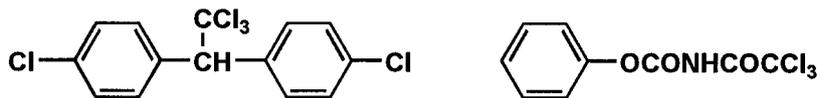
【0057】

第3に、光を当てることによりハロゲン化水素を発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

40

【0058】

【化3】



10

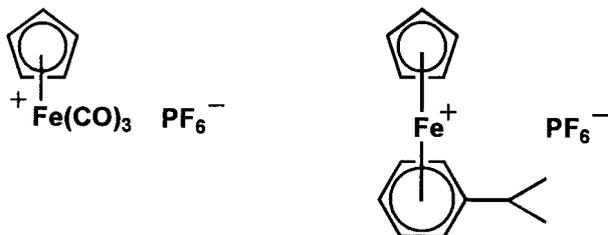
20

【0059】

第4に、鉄アレン錯体を挙げるができる。

【0060】

【化4】



30

【0061】

また、本発明で用いられる光ラジカル発生剤としては、アリアルアルキルケトン、オキシムケトン、チオ安息香酸S-フェニル、チタノセン、芳香族ケトン、チオキサントン、ベンジルとキノン誘導体、ケトクマリン類などの従来公知の光ラジカル発生剤が使用出来る。「UV・EB硬化技術の応用と市場」(シーエムシー出版、田畑米穂監修/ラドテック研究会編集)に詳しい。中でもアシルフォスフィンオキシドやアシルホスフォナートは、感度が高く、開始剤の光開裂により吸収が減少するため、インクジェット方式のように1色当たり5~12μmの厚みを持つインク画像での内部硬化に特に有効である。具体的には、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシドなどが好ましい。

40

【0062】

また、安全性を考慮した選択では、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォ

50

スフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（ダロキュア（登録商標）1173）が好適に用いられる。好ましい添加量は、インク組成物全体の1～6質量%、好ましくは2～5質量%である。

【0063】

本発明のインクにおいては、25における粘度が7～50 mPa・sであることが、硬化環境（温度・湿度）に関係なく吐出が安定し、良好な硬化性を得るために好ましい。

【0064】

本発明で用いることのできる記録材料としては、通常非コート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録材料の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

10

【0065】

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

20

【0066】

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

【0067】

次に、本発明の画像形成方法について説明する。

30

【0068】

本発明の画像形成方法においては、上記のインクをインクジェット記録方式により記録材料上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる方法が好ましい。

【0069】

（インク着弾後の総インク膜厚）

本発明では、記録材料上にインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク膜厚が2～20 μmであることが好ましい。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が20 μmを越えているのが現状であるが、記録材料が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録材料のカール・皺の問題だけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題があるため、過剰な膜厚のインク吐出は好ましくない。

40

【0070】

尚、ここで「総インク膜厚」とは記録材料に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね（2次色）、3色重ね、4色重ね（白インクベース）のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

【0071】

（インクの吐出条件）

インクの吐出条件としては、記録ヘッド及びインクを35～100に加熱し、吐出す

50

ることが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは、温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を上げながらその温度を一定に保つことが必要である。インク温度の制御幅としては、設定温度 ± 5 、好ましくは設定温度 ± 2 、更に好ましくは設定温度 ± 1 である。

【0072】

また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が2～15 p lであることが好ましい。

【0073】

本来、高精細画像を形成するためには、液滴量がこの範囲であることが必要であるが、この液滴量で吐出する場合、前述した吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インクの液滴量が2～15 p lのような小液滴量で吐出を行っても吐出安定性は向上し、高精細画像が安定して形成出来る。

【0074】

(インク着弾後の光照射条件)

本発明の画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、インク着弾後0.001秒～1.0秒の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～0.8秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来ただけ早いことが特に重要となる。

【0075】

活性光線の照射方法として、その基本的な方法が開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。米国特許第6,145,979号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらの何れの照射方法も用いることが出来る。

【0076】

また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001～2.0秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、かつ、全印字終了後、更に活性光線を照射する方法も好ましい態様の1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録材料の収縮を抑えることが可能となる。

【0077】

従来、UVインクジェット方式では、インク着弾後のドット広がり、滲みを抑制のために、光源の総消費電力が1kW・hrを超える高照度の光源が用いられるのが通常であった。しかしながら、これらの光源を用いると、特に、シュリンクラベルなどへの印字では、記録材料の収縮があまりにも大きく、実質上使用出来ないのが現状であった。

【0078】

本発明では、1時間あたりの消費電力が1kW以下の光源を用いても、高精細な画像を形成出来、且つ、記録材料の収縮も実用上許容レベル内に収められる。1時間あたりの消費電力が1kW未満の光源の例としては、蛍光管、冷陰極管、LEDなどがあるが、これらに限定されない。

【0079】

次いで、本発明のインクジェット記録装置(以下、単に記録装置という)について説明する。

【0080】

以下、本発明の記録装置について、図面を適宜参照しながら説明する。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明の記録装置の一態様であり、本発明の記録装置はこの図面に限定されない。

【0081】

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

【0082】

記録材料Pは、ガイド部材6に案内され、搬送手段(図示せず)の作動により、図1における手前から奥の方向に移動する。ヘッド走査手段(図示せず)は、ヘッドキャリッジ2を図1におけるY方向に往復移動させることにより、ヘッドキャリッジ2に保持された記録ヘッド3の走査を行なう。

10

【0083】

ヘッドキャリッジ2は記録材料Pの上側に設置され、記録材料P上の画像印刷に用いる色の数に応じて後述する記録ヘッド3を複数個、吐出口を下側に配置して収納する。ヘッドキャリッジ2は、図1におけるY方向に往復自在な形態で記録装置1本体に対して設置されており、ヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に往復移動する。

【0084】

尚、図1ではヘッドキャリッジ2がイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(K)、ライトイエロー(Ly)、ライトマゼンタ(Lm)、ライトシアン(Lc)、ライトブラック(Lk)の記録ヘッド3を収納するものとして描図を行なっているが、実施の際にはヘッドキャリッジ2に収納される記録ヘッド3の色数は適宜決められるものである。

20

【0085】

記録ヘッド3は、インク供給手段(図示せず)により供給された活性光線硬化型インク(例えばUV硬化インク)を、内部に複数個備えられた吐出手段(図示せず)の作動により、吐出口から記録材料Pに向けて吐出する。記録ヘッド3により吐出されるUVインクは色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

【0086】

記録ヘッド3は記録材料Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図1におけるY方向に記録材料Pの他端まで移動するという走査の間に、記録材料Pにおける一定の領域(着弾可能領域)に対してUVインクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。

30

【0087】

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

【0088】

上述の操作を繰り返し、ヘッド走査手段及び搬送手段と連動して記録ヘッド3からUVインクを吐出することにより、記録材料P上にUVインク滴の集合体からなる画像が形成される。

40

【0089】

照射手段4は特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザー、冷陰極管、ブラックライト、LED(light emitting diode)等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、水銀ランプもしくはブラックライトが好ましい。特に波長254nmの紫外線を発光する低圧水銀ランプ、冷陰極管、熱陰極管及び殺菌灯がしみ防止、ドット径制御を効率よく行なえ、好ましい。ブラッ

50

クライトを照射手段 4 の放射線源に用いることで、UV インクを硬化するための照射手段 4 を安価に作製することができる。

【0090】

照射手段 4 は、記録ヘッド 3 がヘッド走査手段の駆動による 1 回の走査によって UV インクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置 (UV インクジェットプリンタ) 1 で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。

【0091】

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

【0092】

前述したようにインク吐出部の照度を調整する手段としては、記録ヘッド 3 全体を遮光することはもちろんであるが、加えて照射手段 4 と記録材料 P の距離 h_1 より、記録ヘッド 3 のインク吐出部 31 と記録材料 P との距離 h_2 を大きくしたり ($h_1 < h_2$)、記録ヘッド 3 と照射手段 4 との距離 d を離したり (d を大きく) することが有効である。又、記録ヘッド 3 と照射手段 4 の間を蛇腹構造 7 にすると更に好ましい。

【0093】

ここで、照射手段 4 で照射される紫外線の波長は、照射手段 4 に備えられた紫外線ランプ又はフィルターを交換することで適宜変更することができる。

【0094】

本発明のインクは、非常に吐出安定性が優れており、ラインヘッドタイプの記録装置を用いて画像形成する場合に、特に有効である。

【0095】

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

【0096】

図 2 で示したインクジェット記録装置は、ラインヘッド方式と呼ばれており、ヘッドキャリッジ 2 に、各色の記録ヘッド 3 を、記録材料 P の全幅をカバーするようにして、複数個、固定配置されている。

【0097】

一方、ヘッドキャリッジ 2 の下流側には、同じく記録材料 P の全幅をカバーするようにして、照射手段 4 が設けられている。

【0098】

このラインヘッド方式では、ヘッドキャリッジ 2 及び照射手段 4 は固定され、記録材料 P のみが、搬送されて、インク出射及び硬化を行って画像形成を行う。

【実施例】

【0099】

以下に本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが本発明の実施態様はこれらの例に限定されるわけではない。

【0100】

分散剤のアミン価の測定

分散剤をメチルイソブチルケトンに溶解し、0.01 モル/L 過塩素酸メチルイソブチルケトン溶液で電位差滴定を行い、KOH mg/g 換算したものをアミン価とした。電位差滴定は平沼産業株式会社製自動滴定装置 COM-1500 を用いて測定した。

【0101】

分散剤の酸価の測定

分散剤をメチルイソブチルケトンに溶解し、0.01 モル/L カリウムメトキシド-メチルイソブチルケトン/メタノール (4:1) 溶液で電位差滴定を行い、KOH mg/g 換算したものを酸価とした。電位差滴定は平沼産業株式会社製自動滴定装置 COM-1500 を用いて測定した。

【0102】

分散液の調製 A

10

20

30

40

50

以下の組成で顔料を分散した。以下の化合物をステンレスピーカーに入れ、65 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。

P B 8 2 4 (味の素ファインテクノ社製分散剤) (酸価 32.5 mg/g アミン価 19.1 mg/g) 8部

テトラエチレングリコールジアクリレート(二官能) 72部

室温まで冷却した後これに下記顔料20部を加えて、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、分散液Aとした。

顔料K: Pigment Black 7 (三菱化学社製、MA7) 10時間

顔料C: Pigment Blue 15:4 (山陽色素株式会社製、シアニンブルー4044) 6時間 10

顔料M: Pigment Red 122 (クラリアント社製、PV FAST PINK E01) 6時間

顔料Y: Pigment Yellow 180 (クラリアント社製、PV FAST YELLOW HG01) 9時間

分散液の調製B

以下の組成で顔料を分散した。以下の化合物をステンレスピーカーに入れ、65 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。

P B 8 2 2 (味の素ファインテクノ社製分散剤) (酸価 18.5 mg/g アミン価 15.9 mg/g) 9部 20

O X T 2 1 1 (東亜合成社製オキセタン化合物) 71部

室温まで冷却した後これに下記顔料20部を加えて、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、分散液Bとした。

顔料K: Pigment Black 7 (三菱化学社製、#52) 10時間

顔料C: Pigment Blue 15:4 (山陽色素株式会社製、シアニンブルー4044) 6時間

顔料M: Pigment Violet 19 (クラリアント社製、PV FAST RED E5B) 6時間

顔料Y: Pigment Yellow 120 (クラリアント社製、HOSTAPER M YELLOW H2G) 9時間 30

分散液の調製C

以下の組成で顔料を分散した。以下の化合物をステンレスピーカーに入れ、65 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。

K F - 1 3 0 0 M (川研ファインケミカル社製分散剤) (酸価 26.2 mg/g アミン価 17.8 mg/g) 10部

テトラエチレングリコールジアクリレート(二官能) 70部

室温まで冷却した後これに下記顔料20部を加えて、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、分散液Cとした。 40

顔料K: Pigment Black 7 (三菱化学社製、MA7) 10時間

顔料C: Pigment Blue 15:4 (大日精化株式会社製、ブルーNo. 32) 8時間

顔料M: Pigment Red 122 (大日精化株式会社製、クロモファインレッド6887) 6時間

顔料Y: Pigment Yellow 120 (クラリアント社製、HOSTAPER M YELLOW H2G) 6時間

顔料W: 酸化チタン(日本ピグメント社製、特注) 10時間

分散液の調製D

以下の組成で顔料を分散した。以下の化合物をステンレスピーカーに入れ、65 ホット 50

トプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌溶解した。

T - 6 0 0 0 (川研ファインケミカル社製分散剤) (酸価 36.0 mg/g アミン価 12.4 mg/g) 8部

O X T 2 2 1 (東亜合成社製オキセタン化合物) 72部

室温まで冷却した後これに下記顔料20部を加えて、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、分散液Dとした。

顔料K : Pigment Black 7 (三菱化学社製、#52) 10時間

顔料C : Pigment Blue 15 : 4 (大日精化株式会社製、ブルーNo. 32) 8時間

顔料M : Pigment Red 122 (クラリアント社製、PV FAST PINK E01) 8時間

顔料Y : Pigment Yellow 180 (クラリアント社製、PV FAST YELLOW HG01) 6時間

顔料W : 酸化チタン (日本ピグメント社製、特注) 10時間

分散液の調製E

(分散剤が塩基性)

以下の組成で顔料を分散した。以下の化合物をステンレスビーカーに入れ攪拌した。

Disperbyk 161 (ビッケミー社製分散剤) (酸価 4.4 mg/g、アミン価 10.9 mg/g) 8部

テトラエチレングリコールジアクリレート (二官能) 72部

室温まで冷却した後これに下記顔料20部を加えて、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、分散液Eとした。

顔料K : Pigment Black 7 (三菱化学社製、MA7) 10時間

顔料C : Pigment Blue 15 : 4 (山陽色素株式会社製、シアニンブルー4044) 10時間

顔料M : Pigment Violet 19 (クラリアント社製、Hostaperm Red E5B02) 10時間

顔料Y : Pigment Yellow 138 (大日精化社製、特注) 10時間

分散液の調製F

(分散剤が塩基性)

以下の組成で顔料を分散した。以下の化合物をステンレスビーカーに入れ、65℃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。

ソルスパーズ32000 (アビシア株式会社製分散剤) (酸価 24.8 mg/g、アミン価 27.1 mg/g) 8部

O X T 2 2 1 72部

これに下記顔料20部を加えて、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて下記時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、分散液Fとした。

顔料K : Pigment Black 7 (三菱化学社製、#52) 10時間

顔料C : Pigment Blue 15 : 4 (山陽色素株式会社製、シアニンブルー4044) 10時間

顔料M : Pigment Red 122 (大日精化株式会社製、クロモファインレッド321) 8時間

顔料Y : Pigment Yellow 120 (クラリアント社製、HOSTAPERM YELLOW H2G) 10時間

顔料W : 酸化チタン (日本ピグメント社製、特注) 10時間

活性光線硬化型インクジェットインク (単にインクともいう) の調製

表1及び2に記載のインク組成でインクを作製し、ADVATEC社製テフロン (登録

10

20

30

40

50

商標) 3 μmメンブランフィルターで濾過を行った。各インクの平均粒径、粘度は表に示す通りである。

【0103】

平均粒径は、Malvern Instruments Ltd製Zetasizer Nanoシリーズにて測定したインク中における顔料粒子の体積平均粒径値である。

即ち、本発明におけるインクの平均粒径は、インクを下記重合性組成物で10000倍に希釈して十分攪拌後、測定温度を25 に設定し、Malvern Instruments Ltd製Zetasizer Nanoシリーズにて測定した場合の体積平均粒径値である。

本実施例において、インク組成1、2、5の平均粒径は、上記重合性組成物としてテトラエチレングリコールジアクリレートを用いて希釈した。またインク組成3、4、および6の平均粒径は、上記重合性組成物として、OXT221(東亜合成社製オキセタン化合物)を用いて希釈した。

【0104】

【表 1】

インク組成 1 (比較)

		K	C	M	Y
分散液 E		12.5	12.5	20.0	23.5
光重合性化合物	ラウリルアクリレート (単官能)	16.5	16.5	9.0	5.5
光重合性化合物	テトラエチレングリコールジアクリレート (二官能)	36.0	36.0	36.0	36.0
光重合性化合物	トリメチロールプロパントリアクリレート (三官能)	30.0	30.0	30.0	30.0
光開始剤 (光ラジカル開始剤)	イルガキュア 819 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	2.5	2.5	2.5	2.5
光開始剤 (光ラジカル開始剤)	イルガキュア 184 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	2.5	2.5	2.5	2.5
	インク粒径 (μm)	0.099	0.095	0.120	0.112
	インク粘度 25°C (mPa·s)	32.0	30.0	40.0	35.0

10

インク組成 2 (本発明)

		K	C	M	Y
分散液 A		12.5	12.5	15.0	12.5
光重合性化合物	ラウリルアクリレート (単官能)	26.4	26.4	23.9	26.4
光重合性化合物	テトラエチレングリコールジアクリレート (二官能)	30.0	30.0	30.0	30.0
光重合性化合物	カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (六官能)	25.0	25.0	25.0	25.0
変性シリコンオイル	SDX-1843 (旭電化工業)	0.10	0.10	0.10	0.10
光開始剤 (光ラジカル開始剤)	イルガキュア 184 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	3.0	3.0	3.0	3.0
光開始剤 (光ラジカル開始剤)	イルガキュア 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	3.0	3.0	3.0	3.0
	インク粒径 (μm)	0.101	0.099	0.116	0.142
	インク粘度 25°C (mPa·s)	25.0	25.0	32.0	30.0

20

インク組成 3 (本発明)

		K	C	M	Y
分散液 B		12.5	12.5	17.5	15.0
光重合性化合物 (エポキシ化亜麻仁油)	Vikoflex9040 (ATOFINA)	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合性化合物 (脂環式エポキシ化合物)	化合物 EP-1	33.9	33.9	28.9	31.4
光重合性化合物 (オキサタン化合物)	OXT-221 (東亜合成)	30.0	30.0	30.0	30.0
光重合性化合物 (オキサタン化合物)	OXT-212 (東亜合成)	7.0	7.0	7.0	7.0
塩基性化合物	トリイソプロパノールアミン	0.10	0.10	0.10	0.10
フッ素系ノニオン性界面活性剤	メガファック F178k (大日本インキ化学工業)	0.02	0.02	0.02	0.02
変性シリコンオイル	KF-351 (信越シリコーン)	0.50	0.50	0.50	0.50
グリコールエーテル (相溶化剤)	ハイゾルブ BDB (東邦化成)	7.00	7.00	7.00	7.00
光開始剤 (光酸発生剤)	UVI6992 (ダウ・ケミカル)	5.0	5.0	5.0	5.0
	インク粒径 (μm)	0.115	0.101	0.131	0.158
	インク粘度 25°C (mPa·s)	28.0	27.0	35.0	33.0

30

40

【 0 1 0 5 】

【表 2】
インク組成 4 (比較)

		K	C	M	Y	w
分散液 F		12.5	12.5	20.5	15.0	50.0
光重合性化合物 (脂環式エポキシ化合物)	セロキサイド 3000 (ダイセル化学)	34.5	34.5	26.5	32.0	37.0
光重合性化合物 (オキセタン化合物)	OXT-221 (東亜合成)	40.0	40.0	40.0	40.0	0.0
光重合性化合物 (オキセタン化合物)	OXT-101 (東亜合成)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
光開始剤 (光酸発生剤)	DTS-102 (みどり化学)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	インク粒径 (μm)	0.125	0.099	0.112	0.185	0.240
	インク粘度 25°C (mPa·s)	15.0	17.0	22.0	20.0	20.0

10

インク組成 5 (本発明)

		K	C	M	Y
分散液 C		12.5	12.5	17.5	15.0
光重合性化合物	NK エステル A-400 (新中村化学)	25	20	25	20
水	純水	39.5	44.5	34.5	42.0
水溶性有機溶剤	ジエチレングリコール (試薬)	5	5	5	5
水溶性有機溶剤	イソプロピルアルコール (試薬)	12	12	12	12
光開始剤 (光ラジカル開始剤)	イルガキュア 2959 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ	3	3	3	3
光開始剤 (光ラジカル開始剤)	イルガキュア 651 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ	3	3	3	3
	インク粒径 (μm)	0.135	0.110	0.158	0.165
	インク粘度 25°C (mPa·s)	9.0	8.0	14.0	12.0

20

インク組成 6 (本発明)

		K	C	M	Y	W
分散液 D		12.5	12.5	17.5	12.5	50.0
光重合性化合物 (オキセタン化合物)	OXT-221 (東亜合成)	30.0	30.0	30.0	30.0	0.0
光重合性化合物 (脂環式エポキシ化合物)	セロキサイド 2021P (ダイセル化学)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
光重合性化合物 (オキセタン化合物)	OXT-212 (東亜合成)	10.0	10.0	10.0	10.0	7.0
光重合性化合物 (エポキシ化脂肪酸ブチル)	E-4030 (新日本理化)	7.3	7.3	2.3	7.3	2.8
光重合性化合物 (脂環式エポキシ化合物)	化合物 EP-2	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
塩基性化合物	トリイソプロパノールアミン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
変性シリコンオイル	XF42-334 (ジーイー東芝シリコン)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
アニソール (相溶化剤)	HichemicMB (東邦化学)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
光開始剤 (光酸発生剤)	SP152 (旭電化工業)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	インク粒径 (μm)	0.110	0.098	0.148	0.178	0.182
	インク粘度 25°C (mPa·s)	31.0	32.0	38.0	36.0	38.0

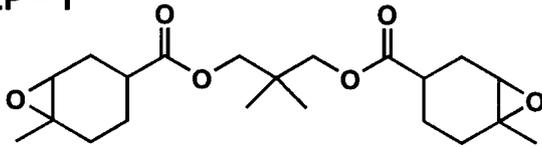
30

【 0 1 0 6 】

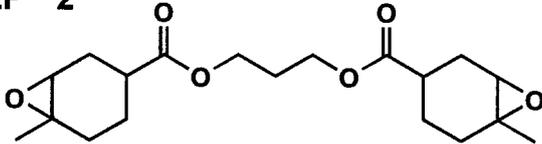
40

【化5】

化合物EP-1



化合物EP-2



10

【0107】

表中、インクの記号は下記の通り。

【0108】

W：濃白色インク

K：濃ブラックインク

C：濃シアンインク

M：濃マゼンタインク

Y：濃イエローインク

20

《インクジェット画像形成方法》

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた図1に記載の構成からなるインクジェット記録装置に、上記調製した各インク組成セット（活性光線硬化型インクジェットインクセット）1～3を装填し、表に記載の記録材料巾600mm、長さ500mの長尺へ、下記の画像記録を連続して行った。インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室タンクからヘッド部分まで断熱して50℃の加温を行った。ピエゾヘッドは、2～15plのマルチサイズドットを720×720dpiの解像度で吐出できるように駆動して、各インクを連続吐出した。そして搬送ガイドプレート（プラテン部）を40℃に加熱しておくことにより、記録材料に着弾後もインクがほぼ40℃を保つようにした。インクは記録材料に着弾した後、キャリアッジ両脇のランプユニットにより瞬時（着弾後1秒未満）に硬化される。記録後、トータルインク膜厚を測定したところ、2.3～18μmの範囲であった。本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。なお、インクジェット画像の形成は、27℃、80%RHの高湿環境下で行った。

30

【0109】

また、全く同様に図2に記載のラインヘッド記録方式のインクジェット記録装置を用い、インク組成セット4～6を用いて、画像を形成した。

【0110】

40

なお、表3に記載の各記録材料の略称の詳細は、以下の通りである。

【0111】

ユボFGS（ユボ社製、商品名）

PET：polyethylene terephthalate

PVC：polyvinyl chloride

【0112】

【表 3】

試料 No.	インク	記録材料	照射条件			※ 1	備 考
			照射光源	照射タイミング	照射の仕方 (面積)	※ 2	
1	インク組成 1	P E T	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	比 較
2	インク組成 1	P V C	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	比 較
3	インク組成 2	P E T	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	本発明
4	インク組成 2	P V C	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	本発明
5	インク組成 3	P E T	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	本発明
6	インク組成 3	P V C	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	本発明
7	インク組成 4	上質紙	※ 4	着弾後0.1秒後	※ 6	254nmで160mW/cm ²	比 較
8	インク組成 4	ユポFGS	※ 4	着弾後0.1秒後	※ 6	254nmで160mW/cm ²	比 較
9	インク組成 4	P V C	※ 4	着弾後0.1秒後	※ 6	254nmで160mW/cm ²	比 較
10	インク組成 5	上質紙	※ 3	着弾後0.1秒後	※ 5	365nmで400mW/cm ²	本発明
11	インク組成 6	上質紙	※ 4	着弾後0.1秒後	※ 6	254nmで160mW/cm ²	本発明
12	インク組成 6	ユポFGS	※ 4	着弾後0.1秒後	※ 6	254nmで160mW/cm ²	本発明
13	インク組成 6	P V C	※ 4	着弾後0.1秒後	※ 6	254nmで160mW/cm ²	本発明

※ 1 : UVPF-A1(岩崎電気社製)で照度を測定

※ 2 : 記録材料面上最高照度 & ピーク波長

※ 3 : 高圧水銀ランプVZero085(INTEGRATION TECHNOLOGY製)

※ 4 : 低圧水銀(ニッポ社製特注品)200W電源

※ 5 : 記録ヘッド両横にランプユニット配置図 1

※ 6 : 記録材料搬送方向下流に線光源照射図 2

【 0 1 1 3 】

《インクジェット記録画像の評価》

上記画像形成方法で記録した各画像について、1m、10m、50m、100m、出力時に下記の評価を行い、画質を通しての吐出性安定性の評価とした。

【 0 1 1 4 】

(文字品質)

Y、M、C、K各色インクを用いて、目標濃度で6ポイントMS明朝体文字を印字し、文字のガサツキをルーペで拡大評価し、下記の基準に則り文字品質の評価を行った。

【 0 1 1 5 】

4 : ガサツキなし

3 : 僅かにガサツキが見える

2 : ガサツキが見えるが、文字として判別でき、ギリギリ使えるレベル

1 : ガサツキがひどく、文字がかすれていて使えないレベル

(色混じり(滲み))

720dpiで、Y、M、C、K各色1ドットが隣り合うように印字し、隣り合う各色ドットをルーペで拡大し、滲み具合を目視観察し、下記の基準に則り色混じりの評価を行った。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

- 4：隣り合うドット形状が真円を保ち、滲みがない
 3：隣り合うドット形状はほぼ真円を保ち、ほとんど滲みがない
 2：隣り合うドットが少し滲んでいてドット形状が少しくずれているが、ギリギリ使えるレベル
 1：隣り合うドットが滲んで混じりあっており、使えないレベル
 以上により得られた各評価結果を、表4に示す。

【0117】

【表4】

試料 No.	1m		10m		50m		100m		備考
	文字品質	色滲み	文字品質	色滲み	文字品質	色滲み	文字品質	色滲み	
1	3	3	1	1	1	1	1	1	比較
2	3	3	1	1	1	1	1	1	比較
3	4	4	4	4	3	3	3	3	本発明
4	3	3	3	3	3	3	2	2	本発明
5	4	4	4	4	4	4	4	4	本発明
6	4	4	4	4	4	4	4	4	本発明
7	3	2	3	2	1	1	1	1	比較
8	4	4	4	4	1	3	1	3	比較
9	4	4	4	4	1	1	1	1	比較
10	3	3	3	3	3	2	2	2	本発明
11	3	3	3	3	3	3	3	3	本発明
12	4	4	4	4	4	4	4	4	本発明
13	4	4	4	4	4	4	4	4	本発明

10

20

【0118】

本発明の構成は、非常に安定に高精細な画像を形成することができる。

【産業上の利用可能性】

【0119】

本発明により、文字品質に優れ、色混じりの発生のない、高精細な画像を再現性よく非常に安定に記録することができる活性光線硬化型インクジェットインクセット、画像形成方法及びインクジェット記録装置を提供することができた。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/017337
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D11/00 (2006.01), B41J2/01 (2006.01), B41M5/00 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-244498 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 02 September, 2004 (02.09.04), Claims 1, 3 to 4, 8 to 14; Par. Nos. [0093] to [0094], [0107]; examples (Family: none)	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 December, 2005 (26.12.05)		Date of mailing of the international search report 17 January, 2006 (17.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/017337									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D11/00(2006.01), B41J2/01(2006.01), B41M5/00(2006.01)											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	JP 2004-244498 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.09.02 請求項1、3-4、8-14、段落番号【0093】-【0094】、 【0107】、実施例 (ファミリーなし)	1-13									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 26.12.2005		国際調査報告の発送日 17.01.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小柳 正之 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3771								

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。