

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年6月15日 (15.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/061979 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021079
- (22) 国際出願日: 2005年11月17日 (17.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-353848 2004年12月7日 (07.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1630512 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高林 敏行 (TAK-ABAYASHI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1928505 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 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KN, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: IMAGE FORMING METHOD, ACTIVE RAY CURING INKJET INK AND INKJET RECORDING DEVICE

(54) 発明の名称: 画像形成方法、活性光線硬化型インクジェットインク及びインクジェット記録装置

(57) Abstract: An image forming method capable of recording a high-accuracy image excellent in character quality constantly and with good reproducibility without using a dedicated recording material and without producing color mixing (blotting), active ray curing inkjet inks and an inkjet recording device. The image forming method comprises the steps of jetting at least two kinds of active ray curing inkjet ink having different hues onto a recording material from an inkjet recording head, and printing on the recording material, characterized in that, when the difference between at least the viscosity (S_{low}) at 25°C at a shear rate of 11.7(1/s) of the active ray inkjet ink and the viscosity (S_{high}) at a shear rate of 1,000(1/s) is $\Delta S(S_{low} - S_{high})$, the absolute value of the difference in $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ between the two kinds of active ray curing inkjet ink having different hues is at least 5mPa·s and up to 1,000mPa·s.

(57) 要約: 本発明は、専用の記録材料を用いることなく、文字品質に優れ、色混じり(滲み)が発生せず、高精細な画像を再現性良く安定に記録できる画像形成方法、それに用いる活性光線硬化型インクジェットインク及びインクジェット記録装置を提供する。この画像形成方法は、インクジェット記録ヘッドより、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に吐出し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法において、該活性光線硬化型インクジェットインクの25°Cにおけるシアレート11.7(1/s)の粘度(S_{low})とシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})との差を $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ とした時、該色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5mPa·s以上、1,000mPa·s以下であることを特徴とする。

WO 2006/061979 A1

明 細 書

画像形成方法、活性光線硬化型インクジェットインク及びインクジェット記録装置

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を用いた画像形成方法及びインクジェット記録装置と、それに用いる活性光線硬化型インクジェットインクに関する。

背景技術

[0002] 近年、インクジェット記録方式は簡便・安価に画像を作成できるため、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来ている。特に、微細なインク液滴を出射、制御するインクジェット記録装置と、色再現域、耐久性、出射適性を改良したインクジェットインク及びインクジェットインクの吸収性、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。即ち、今日のインクジェット記録方式における画質向上は、主に、インクジェット記録装置、インクジェットインク、専用紙の全てが揃って初めて達成されたものである。

[0003] 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、記録材料が制限されること、記録材料のコストアップが問題となる。そこで、専用紙と異なる一般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、記録後に活性光線、例えば、紫外線(UV光)を照射して架橋させる紫外線硬化型インクジェット方式などである。

[0004] 中でも紫外線硬化型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、インク吸収性を持たない記録材料への記録ができる点で、近年注目されつつあり、この紫外線硬化型インクジェットインクを用いたいくつかの方法が開示されている(例えば、特許文献1～5参照)。しかし、それら開示されている紫外線硬化型インクジェットインクでは、色材の異なる各色インクが記録材料に

着弾してから硬化する迄の時間のズレにより、各色インク毎にdot径が大きく異なってしまい、画質が劣化する問題があった。

- [0005] 紫外線硬化型インクジェット方式での画質向上技術として、例えば、各色インク毎に粘度、表面張力、感度等を調整する方法が開示されている(例えば、特許文献6参照。)が、特に、粘度・表面張力を各色インク毎に変えると、それぞれのインクの吐出安定性が大きく異なってしまい、安定に画像を形成することができなかった。

特許文献1:特開平6-200204号公報

特許文献2:特表2000-504778号公報

特許文献3:特開2002-188025号公報

特許文献4:特開2002-60463号公報

特許文献5:特開2003-252979号公報

特許文献6:WO-03/074619号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記課題に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(滲み)が発生が抑制され、高精細な画像を再現性良く安定に記録できる画像形成方法と、それに用いる活性光線硬化型インクジェットインク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

- [0007] 上記課題は以下の構成により達成できる。

- [0008] 1. インクジェット記録ヘッドより、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に吐出し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法において、該活性光線硬化型インクジェットインクの25°Cにおけるシアレート11.7(1/s)の粘度(S_{low})とシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})との差を $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ とした時、該色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5mPa・s以上、1,000mPa・s以下であることを特徴とする画像形成方法。

- [0009] 2. 前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクの全てを、前

記記録媒体上に順次着弾させた後、活性光線を照射することを特徴とする前記1に記載の画像形成方法。

- [0010] 3. 前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクのうち、第1番目に吐出されて記録材料に着弾する活性光線硬化型インクジェットインクの ΔS が、第2番目以降に吐出される活性光線硬化型インクジェットインクの ΔS よりも大きいことを特徴とする前記1または2に記載の画像形成方法。
- [0011] 4. 前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での25°Cにおけるシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})の差 ΔS_{high} が、0mPa・s以上、10mPa・s以下であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の画像形成方法。
- [0012] 5. 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前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクのインク液滴量が、2pl以上、15pl以下であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載の画像形成方法。
- [0013] 6. 前記1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられる活性光線硬化型インクジェットインクであって、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活性光線硬化型インクジェットインク。
- [0014] 7. 前記1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられる活性光線硬化型インクジェットインクであって、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%、及び少なくとも1種のビニルエーテル化合物を0～40質量%の範囲で含有す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。
- [0015] 8. 前記1～5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であって、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°Cに加熱した後、該活性光線硬化型インクジェットインクを吐出する機能を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

発明の効果

- [0016] 本発明によれば、専用の記録材料を用いることなく、文字品質に優れ、色混じり(滲み)が発生せず、高精細な画像を再現性良く安定に記録できる画像形成方法、それ

に用いる活性光線硬化型インクジェットインク及びインクジェット記録装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の画像形成に用いるインクジェット記録装置の一例を示す断面図である。

符号の説明

- [0018]
- 1 キャリッジ(遮光)
 - 2 記録ヘッド(Y, M, C, K)
 - 3 照射手段(ランプユニット)
 - 4 記録材料

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、インクジェット記録ヘッドより、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に吐出し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法において、該活性光線硬化型インクジェットインクの25℃におけるシアレート11.7(1/s)の粘度(S_{low})とシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})との差を $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ とした時、該色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5 mPa・s以上、1,000mPa・s以下であることを特徴とする画像形成方法により、専用の記録材料を用いることなく、文字品質に優れ、色混じり(滲み)が発生せず、高精細な画像を再現性良く安定に記録できる画像形成方法を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

[0020] 前述の様に、従来の活性光線硬化型インクジェットインク(以下、単にインクともいう)では、色相の異なる各色インク毎に粘度・表面張力・感度を変更して画質を向上することが知られている。例えば、第1番目に吐出するインクの粘度を、第2番目以降に吐出するインクの粘度より高く設定し、先に記録材料上に着弾した第1番目のインク液滴が記録材料上で滲み難くしたり、第1番目に吐出するインクの表面張力を、第2番目以降に吐出するインクの表面張力より高く設定して、同じく第1番目に吐出されて記録材料上に着弾したインク液滴が記録材料上で滲み難くする技術である。実際

に、本発明者らが上記技術を実施したところ、各色インクの粘度や表面張力を変えると、各色インク毎の吐出が非常に不安定になり(インクジェット記録ヘッドの駆動条件を変えても、限界が有った)、良好な画質は得られなかった。特に、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2~15plと少ない条件の条件下では、吐出性の劣化に伴い、画質低下が顕著になることが判明した。

[0021] 本発明者は、鋭意研究の結果、本発明で規定する上記の条件を満たす色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを用いて、画像形成を行うことにより、本発明の目的効果が得られ、吐出安定性の面でもより好ましいことを見出した。

[0022] 更に、本発明においては、光重合性化合物としてエポキシ化合物及び/またはオキセタン化合物を用いた光カチオン重合性の活性光線硬化型インクジェットインクを用いることにより、吐出性がより安定で、高精細な画像を形成できるので好ましいことが判明した。

[0023] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

[0024] 本発明における粘度は、Physica社製:粘弾性測定装置MCR300にて測定した値であり、活性光線硬化型インクジェットインクの25℃におけるシアレート11.7(1/s)の粘度(S_{low})とシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})との差を $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ とした時、該色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5mPa・s以上、1,000mPa・s以下であることを特徴とする。 $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5mPa・s以上、1,000mPa・s以下であることを特徴とする。 $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5mPa・s以上であれば、良好な画質向上の効果が得られ、1,000mPa・s以下であれば、インクの優れた保存安定性が得られ、より好ましくは ΔS が5mPa・s以上、500mPa・s以下である。

[0025] 更に、本発明においては、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での25℃におけるシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})の差 ΔS_{high} が、0mPa・s以上、10mPa・s以下であることが好ましい。 ΔS_{high} が10mPa・sを超えると各色間の吐出性が不安定となり、画質が劣化してしまう。

[0026] また、本発明の画像形成方法においては、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクのうち、第1番目に吐出されて記録材料に着弾する活性光線硬

化型インクジェットインクの ΔS が、第2番目以降に吐出される活性光線硬化型インクジェットインクの ΔS よりも大きい条件とすることが好ましい。

更に、本発明の画像形成方法において最も好ましい形態としては、 ΔS_{high} が色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間で殆どなく、第1番目に吐出するインクの ΔS が最も大きく、第2番目以降に吐出するインクの ΔS が、5~100mPa・sずつ小さくなる構成として画像形成を行う方法である。

- [0027] 本発明に係る色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクで、本発明で規定する粘弾性特性を実現する方法としては、特に制限はないが、顔料種、分散剤種、分散条件の選定、あるいは光重合性化合物の選定及び高沸点低粘度溶剤の採用などにより適宜調整することができる。
- [0028] 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。
- [0029] 光カチオン重合性モノマーとしては、各種公知のカチオン重合性のモノマーが使用できる。例えば、特開平6-9714号、特開2001-31892号、同2001-40068号、同2001-55507号、同2001-310938号、同2001-310937号、同2001-220526号等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。
- [0030] 本発明に適用可能なエポキシ化合物としては、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。
- [0031] 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あるいはそのアルキレンオキシ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また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あるい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あるい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、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シドとしては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド等が挙げられる。
- [0032] 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またはシクロペンテン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、シクロヘキセンオキシドまたはシクロペンテンオキシド含有化合物が好ましい。

[0033] 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あるい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ルまたは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、グリセリンあるいはそのアルキレンオキシド付加体のジまた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あるいはそのアルキレンオキシ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あるいはそのアルキレンオキシ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シドとしては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド等が挙げられる。

[0034] これらのエポキシドのうち、速硬化性の観点から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。

[0035] また、本発明においては、安全性の観点から、オキシラン基を有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。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、特に制限なく用いられる。

[0036] 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、亜麻仁油、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、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化ヒマシ油等が用いられる。

[0037] 本発明においては、更なる吐出安定性の向上のため、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を0～40質量%(それぞれ、光重合性化合物の総質量100%当たり)含有することが好ましい。

- [0038] 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号、同2001-310937号等に記載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。
- [0039] 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、シクロヘキサン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またはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、*i*-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、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*i*-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。
- [0040] これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度の観点から、ジまた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。
- [0041] 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。例えば、*i*-アミルアクリレート、ステアリルアクリレート、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、*i*-ミリスチルアクリレート、*i*-ステアリルアクリレート、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-アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ブ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、i-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-アクリロキシエチル琥珀酸、2-アクリロキシエチルフタル酸、2-アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチルーフタル酸、ラクトン変性可撓性アクリレート、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(エチレンオキシ)付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのPO(プロピレンオキシ)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トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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トリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、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3官能以上の多官能モノマーが挙げられる。

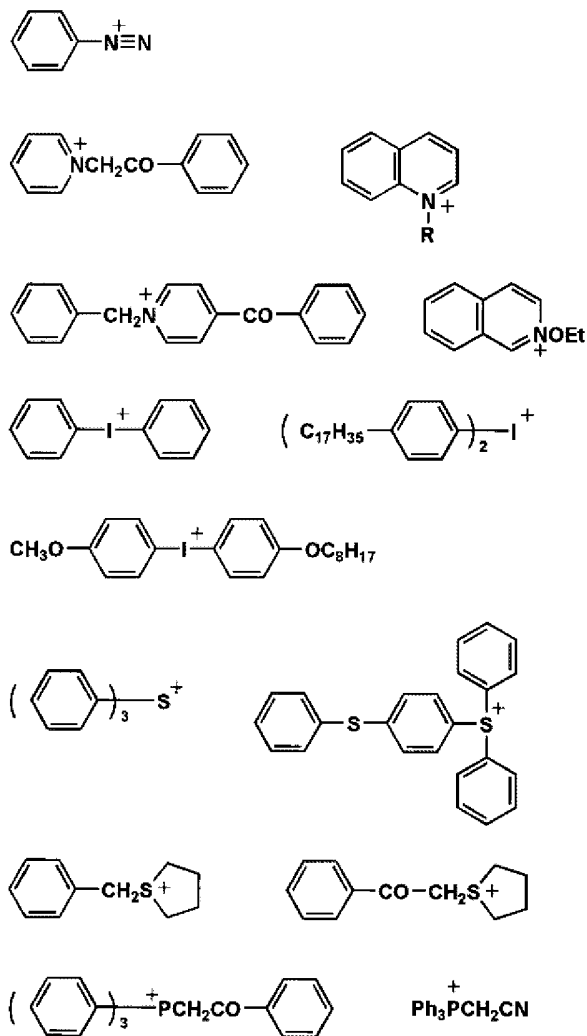
[0042] 本発明の活性光線硬化型インクジェットインクには、光重合開始剤として公知のあらゆる光酸発生剤を用いることができる。光酸発生剤としては、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる(有機エレクトロニクス材料研究会編「イメージング用有機材料」, ぶんしん出版(1993年), 187~192頁参照)。

[0043] 本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

[0044] 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、ホスホニウム等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

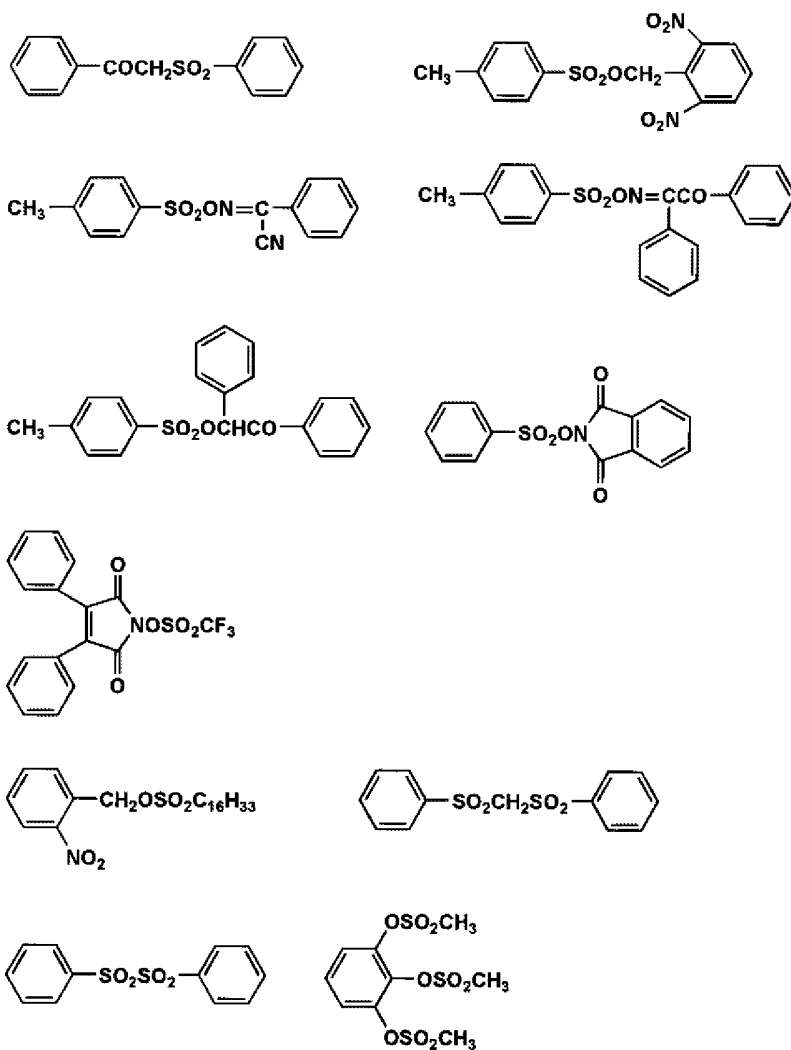
ができる。用いることのできるオニウム化合物の具体例を以下に示す。

[0045] [化1]



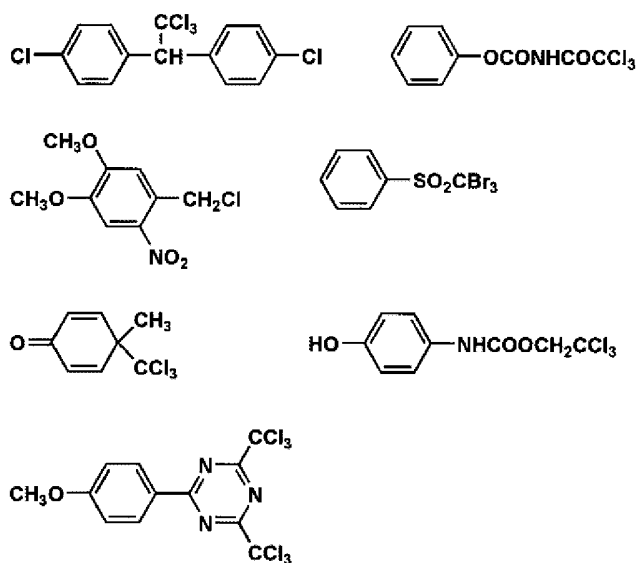
[0046] 第2に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的化合物を以下に例示する。

[0047] [化2]



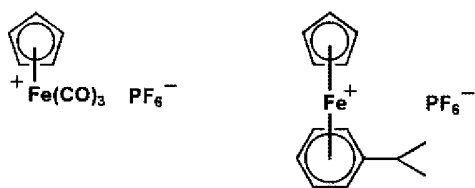
[0048] 第3に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的化合物を例示する。

[0049] [化3]



[0050] 第4に、鉄アレン錯体を挙げる事ができる。

[0051] [化4]



[0052] 本発明においては、光重合開始剤として光ラジカル発生剤も用いることができ、アールアルキルケトン、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従来公知の光ラジカル発生剤が使用できる。「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。中でもアシルホスフィンオキシドやアシルホスホネートは、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5~12 μ m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)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が好ましい。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-

モリホリノプロパン-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ホスフィンオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(商品名:ダロキュア 1173 メルク社製)等が好適に用いられる。

[0053] 光重合開始剤の添加量は、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。

[0054] 本発明のインクには、色材として顔料が好ましく用いられる。顔料の具体例として、例えば以下のものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0055] 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、

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。

[0056] 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。

[0057] 顔料の分散に際し、分散剤を用いることが好ましい。分散剤としては、低分子量、高分子量のもの何れも使用可能であるが、高分子量のものが好ましい。分散剤の好ましい具体例としては、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB824、アジスパーPB822、アジスパーPB821;川研ファインケミカル社製のヒノアクトKF-1300M、KF-1700、T-6000等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0058] 顔料の分散に用いる分散装置としては、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。これらの分散剤及び分散助剤は、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(揮発性有機化合物)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。

[0059] 本発明のインクにおいて、粘度調整に用いられる高沸点低粘度溶剤としては、例えば、グリコールエーテル化合物が挙げられ、市販のあらゆるものを用いることができ、具体的には、東邦化学工業株式会社より「ハイソルブ」シリーズとして販売されている。また、グリコールエーテル化合物の沸点としては、200～350℃であることが好ましい。インク中に200℃未満のグリコールエーテル化合物を含有すると吐出が不安定になり易く、350℃を超えるグリコールエーテル化合物は高粘度の場合が多く、インクの粘度も上昇し、何れもインクとしては好ましくない。

[0060] 次に、本発明の画像形成方法について説明する。

[0061] 本発明の画像形成方法においては、上記の活性光線硬化型インクジェット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。

[0062] (活性光線の照射時期)

本発明の画像形成方法においては、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクの全てを、前記記録媒体上に順次着弾させた後、活性光線を照射することが、本発明の目的効果をより発揮できる観点から好ましい。すなわち、インクジェット記録ヘッドより、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に吐出し、記録材料上に画像を形成する本発明の画像形成方法において、最初に吐出され第1色目のインクが記録材料に着弾した後、第2色目以降の全てのインクを所定量吐出、着弾した後に、初めて一括して活性光線を照射することが好ましい。

[0063] (インクの吐出条件)

インクの吐出条件として、記録ヘッド及びインクを35～100℃に加熱した後、インクを吐出することが、吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクジェットインク

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 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは設定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは設定温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ である。

[0064] また、本発明では、各インクジェット記録ヘッドのノズルより吐出するインク液滴量が2～15plであることが好ましい。本来、高精細画像を形成するためには、インク液滴量がこの範囲にあることが必要だが、このインク液滴量で吐出する場合、吐出安定性が特に厳しくなる。本発明によれば、インク液滴量が2～15pl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できる。

[0065] (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0.001～1.0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0.001～0.8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るだけ早いことが特に重要となる。

[0066] 活性光線の照射方法として、その基本的な方法が特開昭60-132767号に開示されている。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。

[0067] また、活性光線の照射を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一つである。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。

[0068] 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、滲みの抑制のために、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、シュリンクラベル等への印字では

、記録材料の収縮が余りにも大きく、実質上使用できないのが現状であった。

[0069] 本発明では、1時間当たりの消費電力が1kW以下の光源を用いても、高精細な画像を形成でき、か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時間当たりの消費電力が1kW未満の光源としては、蛍光管、冷陰極管、LED等があるが、これらに限定されない。

[0070] (インクジェット記録装置)

次いで、本発明のインクジェット記録装置(以下、単に記録装置と言う)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、記録装置はこの図面に限定されない。

[0071] 図1は、インクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す上面図である。この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1に、各色のインクジェット記録ヘッド2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。記録ヘッド2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4に向けて吐出する。

[0072] 一方、ヘッドキャリッジ1の下流側、即ち記録材料4が搬送される方向のヘッドキャリッジ1の後部には、同じく記録材料4の全幅をカバーするようにして、インク印字面全域をカバーするように配置されている照射手段3が設けられている。照射手段3は、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。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(ライト・エミティング・ダイオード)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、消費電力が小さく好ましい。本発明で使用した記録装置においては、低圧水銀ランプを照射幅12cmで記録材料の搬送方向幅手に6本配置してある。

[0073] このラインヘッド方式では、ヘッドキャリッジ1及び照射手段3は固定され、記録材料Pのみが搬送されて、全色のインクが吐出・着弾した後、一括して光硬化を行って画

像形成を行う。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。

[0074] 用いることのできる記録材料としては、通常の非コート紙、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及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(ポリエチレンテレフタレート)、OPS(配向ポリスチレン)、OPP(配向ポリプロピレン)、ONy(配向ナイロン)、PVC(ポリ塩化ビニル)、PE(ポリエチレン)、TAC(三酢酸セルロース)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、PC(ポリカーボネート)、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、PVA(ポリビニルアルコール)、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。

[0075] 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、変形が生じ易いばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難いからである。

[0076] 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迄を含む、表面エネルギーが35~60mN/mという広範囲の記録材料に良好な高精細な画像を形成できる。

[0077] 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)の記録材料を使用する方が有利である。

実施例

[0078] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。

[0079] 実施例1

《顔料分散液セットの調製》

下記の方法に従って、表1に記載の組成からなるイエロー顔料分散液(Y顔料と称す)、マゼンタ顔料分散液(M顔料と称す)、シアン顔料分散液(C顔料と称す)及びブラック顔料分散液(K顔料と称す)から構成される顔料分散液セットA～Eを調製した。

[0080] 具体的には、表1に記載の分散剤とモノマー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、加熱及び攪拌して溶解した。次いで、室温まで冷却した後、これに表1に示す顔料20部を加え、直径0.5mm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表1に示す時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去し、各色顔料分散液を得た。

[0081] [表1]

顔料分散液 セット 番号	顔料分散液 番号	分散剤		モノマー		顔料		分散時間 (時間)
		種類	添加量 (部)	種類	添加量 (部)	種類	添加量 (部)	
A	Y顔料分散液	D1	8	Mo1	72	Y1	20	10
	M顔料分散液	D1	8	Mo1	72	M2	20	10
	C顔料分散液	D1	8	Mo1	72	C1	20	10
	K顔料分散液	D1	8	Mo1	72	K1	20	12
B	Y顔料分散液	D5	8	Mo1	72	Y1	20	10
	M顔料分散液	D7	8	Mo1	72	M2	20	10
	C顔料分散液	D1	8	Mo1	72	C1	20	6
	K顔料分散液	D2	8	Mo1	72	K1	20	12
C	Y顔料分散液	D6	8	Mo2	72	Y2	20	10
	M顔料分散液	D3	8	Mo2	72	M1	20	10
	C顔料分散液	D3	8	Mo2	72	C2	20	6
	K顔料分散液	D8	8	Mo2	72	K2	20	12
D	Y顔料分散液	D6	8	Mo2	72	Y2	20	10
	M顔料分散液	D3	8	Mo2	72	M1	20	8
	C顔料分散液	D3	8	Mo2	72	C2	20	6
	K顔料分散液	D8	8	Mo2	72	K2	20	12
E	Y顔料分散液	D7	8	Mo2	72	Y3	20	10
	M顔料分散液	D1	8	Mo2	72	M3	20	12
	C顔料分散液	D4	8	Mo2	72	C2	20	6
	K顔料分散液	D8	8	Mo2	72	K2	20	12

[0082] 表1に略称で記載の顔料、分散剤、モノマー(分散溶剤)の詳細は、以下の通りである。(顔料)

Y1:Pigment Yellow 120(クラリアント社製:HOSTAPERM YELLOW H2 G)

Y2:Pigment Yellow 180(クラリアント社製:PV FAST YELLOW HG01)

Y3:Pigment Yellow 138(大日精化社製:特注)

M1:Pigment Red 122(大日精化社製:特注)

M2:Pigment Red 122(クラリアント社製:PV FAST PINK E)

M3:Pigment Violet19(クラリアント社製:PV FAST RED E5B)

C1:Pigment Blue 15:4(山陽色素社製:シアニンブルー4044)

C2:Pigment Blue 15:4(大日精化社製:ブルーNo. 32)

K1:Pigment Black 7(三菱化学社製:MA7)

K2:Pigment Black 7(三菱化学社製:# 52)

(分散剤)

D1:ソルスパーズ32000(アビシア社製分散剤)

D2:PB821(味の素ファインテクノ社製分散剤)

D3:PB822(味の素ファインテクノ社製分散剤)

D4:PB824(味の素ファインテクノ社製分散剤)

D5:KF-1300M(川研ファインケミカル社製分散剤)

D6:T-6000(川研ファインケミカル社製分散剤)

D7:ED-251(楠本化成社製分散剤)

D8:Disperbyk161(ビックケミー社製分散剤)(モノマー)

MO1:テトラエチレングリコールジアクリレート(2官能)

MO2:OXT221(東亜合成社製オキセタン化合物)

《インクセットの調製》

上記調製した顔料分散液セットA~Eを用いて、表2~6に記載のインク組成からなる各色インクを作製し、インクセット1~5を調製した。各色インクは、ADVATEC社製テフロン(登録商標)3 μ mメンブランフィルターで濾過を行い保管した。

また、調製した各インクの粘度特性(S_{low} , S_{high} , ΔS)を、Physica社製の粘弾性測定装置MCR300を用いて測定し、得られた結果を同じく表2~6に示す。

- [0083] S_{low} : 25°Cにおけるシアレート11.7(1/s)の粘度(mPa・s)
 S_{high} : 25°Cにおけるシアレート1,000(1/s)の粘度(mPa・s)
 $\Delta S : S_{low} - S_{high}$ (mPa・s)

[0084] [表2]

インクセット1					
インク種類		K	C	M	Y
顔料分散液セット	A	K顔料	C顔料	M顔料	Y顔料
		12.5	12.5	20.0	20.0
光重合性化合物	*1	26.5	27.5	9.0	4.0
	*2	36.0	25.0	36.0	36.0
	*3	20.0	30.0	30.0	35.0
光ラジカル開始剤	I-819	2.5	2.5	2.5	2.5
	I-184	2.5	2.5	2.5	2.5
粘度特性 (mPa・s)	S_{low}	22	28	34	41
	S_{high}	20	27	31	38
	ΔS	2	1	3	3

[0085] [表3]

インクセット2					
インク種類		K	C	M	Y
顔料分散液セット	B	K顔料	C顔料	M顔料	Y顔料
		12.5	12.5	20.0	20.0
光重合性化合物	*1	25.4	26.4	7.9	2.9
	*2	36.0	25.0	36.0	36.0
	*4	20.0	30.0	30.0	35.0
変性シリコンオイル	SDX-1843	0.1	0.1	0.1	0.1
光ラジカル開始剤	I-184	3.0	3.0	3.0	3.0
	I-907	3.0	3.0	3.0	3.0
粘度特性 (mPa・s)	S_{low}	25	35	50	92
	S_{high}	22	27	32	38
	ΔS	3	8	18	54

[0086] [表4]

インクセット 3					
インク種類		K	C	M	Y
顔料分散液セット	C	K顔料	C顔料	M顔料	Y顔料
		12.5	12.5	17.5	12.5
光重合性化合物	V9040	3.0	3.0	3.0	3.0
	化合物 EP-1	28.9	36.9	26.9	26.9
	0XT-221	40.0	35.0	35.0	35.0
	0XT-212	10.0	7.0	7.0	7.0
塩基性化合物	*A	0.1	0.1	0.1	0.1
界面活性剤	F178k	0.02	0.02	0.02	0.02
変性シリコンオイル	KF-351	0.5	0.5	0.5	0.5
グリコールエーテル	BDB	—	—	5.0	10.0
光酸発生剤	UVI6992	5.0	5.0	5.0	5.0
粘度特性 (mPa・s)	Slow	32	42	50	82
	Shigh	28	30	32	33
	ΔS	4	12	18	49

[0087] [表5]

インクセット 4					
インク種類		K	C	M	Y
顔料分散液セット	D	K顔料	C顔料	M顔料	Y顔料
		12.5	12.5	17.5	14.0
光重合性化合物	0XT-221	30.0	30.0	25.0	25.0
	S2021P	15.0	20.0	20.0	20.0
	0XT-212	10.0	10.0	10.0	5.0
	E-4030	12.3	12.3	7.3	10.8
	S3000	15.0	10.0	10.0	10.0
塩基性化合物	*B	0.1	0.1	0.1	0.1
変性シリコンオイル	KF-352	0.1	0.1	0.1	0.1
アニソール	H-MB	—	—	5.0	10.0
光酸発生剤	SP152	5.0	5.0	5.0	5.0
粘度特性 (mPa・s)	Slow	25	36	52	76
	Shigh	23	25	28	29
	ΔS	2	11	24	47

[0088] [表6]

インクセット 5					
インク種類		K	C	M	Y
顔料分散液セット	E	K 顔料	C 顔料	M 顔料	Y 顔料
		12.5	12.5	17.5	20.0
光重合性化合物	OXT-221	45.0	45.0	40.0	35.0
	化合物 EP-1	15.0	15.0	15.0	15.0
	OXT-212	5.0	5.0	10.0	15.0
	OXT-101	2.3	2.3	4.8	2.3
	化合物 EP-2	15.0	15.0	7.5	7.5
塩基性化合物	* A	0.1	0.1	0.1	0.1
変性シリコンオイル	XF42-334	0.1	0.1	0.1	0.1
光酸発生剤	DTS-102	5.0	5.0	5.0	5.0
粘度特性 (mPa・s)	Slow	30	40	60	86
	Shigh	28	29	33	36
	Δ S	2	11	27	50

[0089] なお、表2～6に略称で記載の各化合物の詳細は、以下の通りである。

[光重合性化合物]

1:ラウリルアクリレート(単官能)

2:テトラエチレングリコールジアクリレート(2官能)

*3:トリメチロールプロパントリアクリレート(3官能)

*4:カプロラクタム変性ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート(6官能)

V9040:エポキシ化亜麻仁油、Vikoflex9040(ATOFINA社製)

S2021P:脂環式エポキシ化合物、セロキサイド2021P(ダイセル化学社製)

S3000:脂環式エポキシ化合物、セロキサイド3000(ダイセル化学社製)

化合物EP-1:脂環式エポキシ化合物

化合物EP-2:脂環式エポキシ化合物

E-4030:エポキシ化脂肪酸ブチル、E-4030(新日本理化社製)

OXT-101:オキセタン化合物、OXT-101(東亜合成社製)

OXT-212:オキセタン化合物、OXT-212(東亜合成社製)

OXT-221:オキセタン化合物、OXT-221(東亜合成社製)

[光ラジカル開始剤]

I-184:イルガキュア184(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

I-819:イルガキュア819(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

I-907:イルガキュア907(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

[塩基性化合物]

*A:トリーイソプロパノールアミン

B:ジエタノールアミン

[変性シリコーンオイル]

SDX-1843:旭電化工業社製

KF-351:信越シリコーン社製

KF-352:信越シリコーン社製

XF42-334:GE東芝シリコーン社製

[高沸点溶剤]

BDB:グリコールエーテル、ハイゾルブBDB(東邦化学社製)

H-MB:アニソール、HichemicMB(東邦化学社製)

[光酸発生剤]

UVI6992:ダウ・ケミカル社製

SP152:旭電化工業社製

[界面活性剤]

F178k:フッ素系ノニオン性界面活性剤、F178k(大日本インキ化学工業社製)

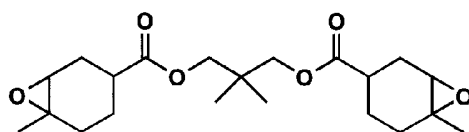
[変性シリコーンオイル]

KF-351:信越シリコーン社製

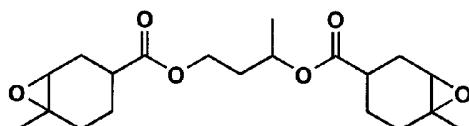
KF-352:信越シリコーン社製

[0090] [化5]

EP-1



EP-2



[0091] 《インクジェット画像の形成》

ピエゾ型インクジェットノズルを備えた図1記載の構成であるインクジェット記録装置に、上記調製したインクセット1～5をそれぞれ装填し、表7に記載の長尺記録材料(巾60cm、長さ500m)へ、下記の画像記録を連続して行った。

[0092] なお、各記録材料への各色インクの吐出順は、 ΔS が最も大きいイエローインク(Y)を吐出した後、順次マゼンタインク(M)、シアンインク(C)、ブラックインク(K)を連続して吐出し、全てのインクが記録材料上に着弾した後、活性光線を照射して硬化させた。

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、ピエゾヘッドから成り、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(dpiは1インチ=2.54cm当たりのドット数)の解像度で吐出できるよう駆動して、各インクを連続吐出した。インクは記録材料に着弾した後、記録材料搬送方向下流に有る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。尚、インクジェット画像の形成は、25℃、60%RHの湿環境下で行った。

[0093] [表7]

画像 番号	インク セット 番号	記録材料	照射条件					備考
			照射 光源	照射時期	照射 方法	ピーク波長 (nm)	最高照度 (mW/cm ²)	
1	1	PET	A	着弾0.1秒後	C	365	400	比較例
2	1	PVC	A	着弾0.1秒後	C	365	400	比較例
3	1	アート紙	A	着弾0.1秒後	C	365	400	比較例
4	2	PET	A	着弾0.1秒後	C	365	400	本発明
5	2	PVC	A	着弾0.1秒後	C	365	400	本発明
6	2	アート紙	A	着弾0.1秒後	C	365	400	本発明
7	3	PET	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
8	3	PVC	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
9	3	アート紙	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
10	4	PET	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
11	4	PVC	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
12	4	アート紙	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
13	5	PET	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
14	5	PVC	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明
15	5	アート紙	B	着弾0.1秒後	C	254	160	本発明

[0094] なお、表7に略称で記載の各項目の詳細は、以下のとおりである。

[0095] 〈記録材料〉

PET:polyethylene terephthalate

PVC:poly vinyl chloride

〈照射光源〉

照射光源A: 高圧水銀ランプ(岩崎電気社製)

照射光源B: 低圧水銀ランプ(ニッポ社製:特注品 200W)

また、表7に記載の各照射光源の記録材料面上での最高照度は、岩崎電機社製のUVPF-A1を用いて、254nmまたは365nmでの積算照度を測定して表示した。

[0096] 〈照射方法〉

照射方法C: 記録材料の搬送方向下流で線光源照射

《記録画像の評価》

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

[0101] 表8に記載の結果より明らかなように、本発明の画像形成方法で作成した画像は、3種の記録材料の何れにも、文字品質に優れ、色混じりがない高精細な画像を再現性良く安定に記録できることが判る。

[0102] 実施例2

実施例1に記載の各インクセットを用い、各色インクの吐出順序を変更して画像形成を行い、形成した画像について、実施例1に記載の方法と同様にして各評価を行った結果、

最も大きい ΔS を有するインクを第1番目に吐出することにより、本発明の効果がより発揮されることを確認することができた。

[0103] また、各色インクを記録材料へ吐出する際の活性光線照射時期を適宜変更して、形成した画像の評価を実施例1に記載の方法と同様にして行った結果、全てのインクが記録材料に着弾した後に、活性光線を照射することにより、本発明の効果がより発揮されることを確認することができた。

[0104] 実施例3

実施例1に記載の各インクセットを用い、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を適宜変更して画像形成を行い、形成した画像について、実施例1に記載の方法と同様にして各評価を行った結果、インク液滴量を2~15plの範囲で吐出することにより、本発明の効果がより発揮されることを確認することができた。

[0105] また、インクジェットインク及び記録ヘッドの加熱温度を適宜変更して画像形成を行い、形成した画像について、実施例1に記載の方法と同様にして各評価を行った結果、インクジェットインク及び記録ヘッドの加熱温度を35~100℃の範囲で吐出することで、本発明の効果がより発揮されることを確認することができた。

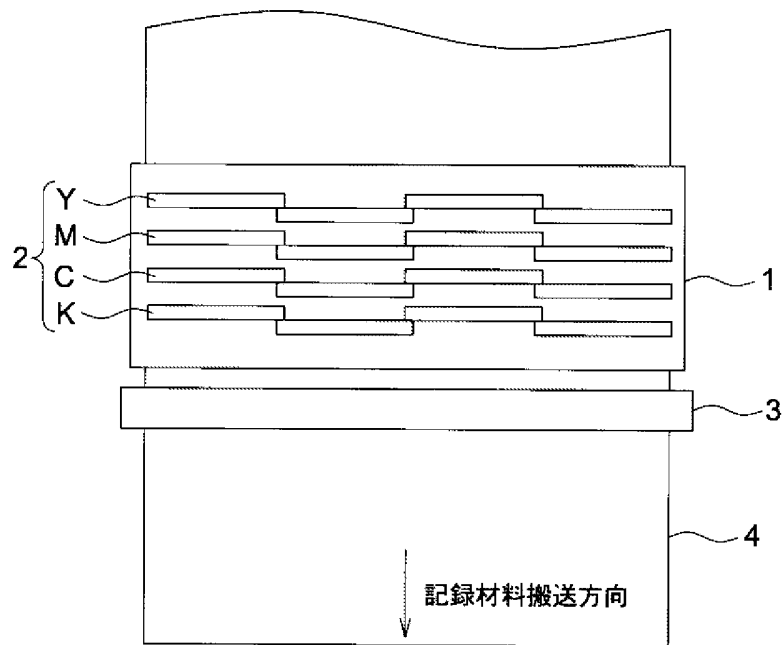
請求の範囲

- [1] インクジェット記録ヘッドより、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に吐出し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法において、該活性光線硬化型インクジェットインクの25℃におけるシアレート11.7(1/s)の粘度(S_{low})とシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})との差を $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ とした時、該色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ の差の絶対値が、5mPa・s以上、1,000mPa・s以下であることを特徴とする画像形成方法。
- [2] 前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクの全てを、前記記録媒体上に順次着弾させた後、活性光線を照射することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。
- [3] 前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクのうち、第1番目に吐出されて記録材料に着弾する活性光線硬化型インクジェットインクの ΔS が、第2番目以降に吐出される活性光線硬化型インクジェットインクの ΔS よりも大きいことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の画像形成方法。
- [4] 前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での25℃におけるシアレート1,000(1/s)の粘度(S_{high})の差 ΔS_{high} が、0mPa・s以上、10mPa・s以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の画像形成方法。
- [5] 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前記色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクのインク液滴量が、2pl以上、15pl以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の画像形成方法。
- [6] 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられる活性光線硬化型インクジェットインクであって、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活性光線硬化型インクジェットインク。
- [7] 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の画像形成方法に用いられる

活性光線硬化型インクジェットインクであって、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%、及び少なくとも1種のビニルエーテル化合物を0～40質量%の範囲で含有す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。

- [8] 請求の範囲第1項乃至第5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であって、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、該活性光線硬化型インクジェットインクを吐出する機能を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D11/00 (2006.01), B41M5/00 (2006.01), B41J2/01 (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) B41J2/01-2/21, B41M5/00, C09D11/00-11/20		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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 2004-323610 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims; examples (Family: none)	1-8
X	JP 2004-315685 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims; examples (Family: none)	1-8
X	JP 2004-315565 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims; examples (Family: none)	1-8
<input checked="" 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 14 February, 2006 (14.02.06)		Date of mailing of the international search report 28 February, 2006 (28.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-307613 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 04 November, 2004 (04.11.04), Claims; examples (Family: none)	1-8
P,A	JP 2005-255821 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2002-188025 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; examples & US 2002/067394 A1 & EP 1199181 A2	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021079

(About subject matters to be searched in claims 1-8)

What is disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5 as " an image forming method comprising the steps of jetting at least two kinds of active ray curing inkjet ink having different hues onto a recording material from an inkjet recording head, and printing on the recording material, characterized in that, when the difference between the viscosity (S_{low}) at 25°C at a shear rate of 11.7(1/s) of the active ray inkjet ink and the viscosity (S_{high}) at a shear rate of 1,000(1/s) is $\Delta S(S_{low} - S_{high})$, the absolute value of the difference in $\Delta S(S_{low} - S_{high})$ between at least the two kinds of active ray curing inkjet ink having different hues is at least 5mPa·s and up to 1,000mPa·s" in claim 1 is merely an image forming method using a combination of specific active ray curing inks and is not supported within the meaning of PCT Article 6.

Since a combination of specific active ray curing inks satisfying ΔS in claim 1 cannot be specifically specified even allowing for a technical common sense at the time of application, claim 1 fails to fulfill the requirement of conciseness in PCT Article 6.

Therefore, our search has been carried out on an image forming method that uses a combination of active ray curing inks specifically disclosed in the description.

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), B41M5/00 (2006.01), B41J2/01 (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. B41J 2/01-2/21, B41M 5/00, C09D 11/00-11/20		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース (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 2004-323610 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2004. 11. 18, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2004-315685 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2004. 11. 11, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2004-315565 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2004. 11. 11, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-8
<input checked="" 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 14.02.2006	国際調査報告の発送日 28.02.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 菅原 洋平 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 3 1 3 3

C (続き) . 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 2004-307613 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2004. 11. 04, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2005-255821 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005. 09. 22, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-188025 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 07. 05, 【特許 請求の範囲】、【実施例】等 & US 2002/067394 A1 & EP 1199181 A2	1-8

【請求の範囲1-8の調査対象について】

請求の範囲1に記載の「インクジェット記録ヘッドより、色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインクを記録材料上に吐出し、該記録材料上に印刷を行う画像形成方法において、該活性光線硬化型インクの25℃における、シアレート11.7(1/s)の粘度(Slow)とシアレート1,000(1/s)の粘度(Shigh)との差を ΔS (Slow-Shigh)とした時、該色相の異なる2種以上の活性光線硬化型インクジェットインク間での ΔS (Slow-Shigh)の差の絶対値が、5mPa・s以上、1,000mPa・s以下である画像形成方法」として、PCT第5条の意味において明細書に開示されているのは特定の活性光線硬化型インクの組み合わせを用いた画像形成方法のみであって、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

また、請求の範囲1で規定する ΔS を満足する活性光線硬化型インクの組み合わせは、出願時の技術常識を勘案しても具体的に特定できないから、請求の範囲1は、PCT第6条における明確性の要件も欠いている。

よって、調査は明細書に具体的に開示されている活性光線硬化型インクの組み合わせを用いた画像形成方法について行った。