

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4595535号  
(P4595535)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 A
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 E
<b>C O 9 D 11/00 (2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z
	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y
	C O 9 D 11/00

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-376334 (P2004-376334)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成16年12月27日(2004.12.27)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2006-181801 (P2006-181801A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成19年12月21日(2007.12.21)		弁理士 河野 通洋
前置審査		(72) 発明者	齊藤 直人
			千葉県佐倉市春路2-27-8
		(72) 発明者	山田 豊
			埼玉県さいたま市南区南浦和1-4-1-103
		審査官	神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物を用いた画像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤、エネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤、及びポリエーテル変性シリコンオイルである界面活性剤を含有するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物(I a)を被記録部材に塗布し、紫外線照射して硬化塗膜である印刷塗膜を形成後、該塗膜の上にエネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤、及びポリエーテル変性シリコンオイルである界面活性剤を含有するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物(I b)を塗布し、紫外線照射して硬化塗膜であるクリア塗膜を形成するエネルギー線硬化型インク組成物の重ね塗り方法であって、下層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物(I a)の表面張力 $S_a$ (mN/m)と、上層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物(I b)の表面張力 $S_b$ (mN/m)との間に、

$$31.5 \leq S_a \leq 32.2 \quad \text{または} \\ 27.0 \leq S_a < 31.5 \quad \text{かつ} \quad S_b < S_a$$

の関係が成立することを特徴とするエネルギー線硬化型インク組成物の重ね塗り方法。

【請求項2】

前記エネルギー線硬化性化合物がエチレン性二重結合を有する化合物である請求項1に記載のエネルギー線硬化型インク組成物の重ね塗り方法。

【請求項3】

前記エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物(I a)、前記エネルギー線

硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物（I b）の両方または、いずれか一方に含有されるエネルギー線硬化性化合物が、カチオン重合性化合物である請求項 1 に記載のエネルギー線硬化型インク組成物の重ね塗り方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線硬化型のインクジェット記録用インク組成物に関するものであり、更に詳しくは、吐出安定性に優れ、かつ、重ね塗り性に優れたエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の重ね塗り方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

インクジェットプリンター記録装置による印刷は、ノズルよりインクを吐出し、被記録媒体に付着せしめる方式であり、該ノズルと被記録媒体が非接触状態にあるため、曲面や凹凸のある不規則な形状を有する表面に対して、良好な印刷を行うことが出来る。このため、産業用途で広範囲にわたる利用分野が期待されている印刷方式である。

【0003】

このようなインクジェット記録用インクには、主溶剤として水を用いる水性インクと主溶剤として有機溶剤を用いる油性インクがあり、主に水系溶媒に染料を溶解した水性インクが用いられている。従来の水性染料インクを産業用途で使用する場合の問題点として、非吸収材料上での乾燥速度、印刷画像の付着性、耐摩耗性、耐水性、耐光性などの耐久性不良があり、これらを改善したインクとして、着色剤に顔料を用い、紫外線などの活性エネルギー線で硬化、乾燥する水性及び油性インクが提案されている。

【0004】

これら活性エネルギー線で硬化、乾燥するインクのうち、水性インクは、被記録材料面への印刷において、乾燥速度、印刷画像の付着性、耐摩耗性、耐水性、耐光性などの耐久性の観点から必ずしも十分とは言えず、特に、非吸収材料面などのインク吸収性のない被記録材料に対して、良好な接着性が付与出来ない問題がある。更に、接着性を付与させるべくインク受理層を設けるにしても、産業用途的に工程が嵩むなど、実使用上問題を有していることから、インク非吸収性材料面への印刷においては、直接被記録材料面に印字可能で、硬化被膜の強度的にも優れる非水系（油性）インクが有利であるとされている。

【0005】

しかし、顔料と紫外線硬化性化合物を含有する非水系（油性）インクは、その表面張力が 35 mN/m 以上と高くなるため、インクジェット方式で吐出させる際には、一般的に粒子化（インクの切断）がスムーズに行われず、完全な液滴を形成させることが困難となり、吐出安定性が不良になる。更に、エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物（以下、エネルギー線硬化型インクジェットインク）を用いたインクジェットプリンター記録装置による印刷では、ガラス、プラスチック、および金属などの非吸収性の基材に印刷することができる特徴を有するが、吐出されたインクのぬれ性が不十分な場合は、吐着界面でインクがハジキを生じ、画像の鮮明さに問題が生じる。更に、カラー画像は、異なる色彩のインク（例えば青、赤、黄、黒、白など）を重ね塗りすることで形成するため、同様にインキ塗面に対する濡れ性が不十分な場合には画像の鮮明さに問題が生じる。

また、形成された画像への光沢の付加、また画像の太陽光や薬品等からの保護を目的としクリアコート用インクでオーバーコートする事があるが、その場合においても、画像面に対するクリアインクの濡れ性が不十分である場合は、画像塗膜に対しクリアインクがハジキを起こし、オーバーコートとしての所望の効果が得られない。

【0006】

一方、H・L・B 値が 11.0 以下のポリエーテル変性シリコンオイルをインキ中に含有することで吐出安定性に優れ、かつ、被記録材料面に着弾したインクの濡れ性（はじき防止）に優れ、さらに重ね塗りしたときの界面のはじきが少なく、画質の良好な多色画像を形成することができる画像形成方法が提示されている。

10

20

30

40

50

概手法によりインクの吐出安定性、および基材に対するインク濡れ性は改善されたが、印刷画像の保護や光沢付与などの目的で画像上一面に形成される透明膜のオーバーコート時や、種々のインクの組み合わせを用いた重ね塗り時に、ハジキのない塗膜を形成するための重ね塗り性は十分ではなかった。

【特許文献1】特開2003-147233公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物において、重ね塗り性に優れたエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物中に界面活性剤を含有させ表面張力を調整し、インク吐出時の液滴の形成が円滑に行わせ、かつガラスや金属などの非吸収材料面における濡れ性を良好とし、さらにまた被記録材料面に着弾したインクの重ね塗りにおいて、インクのはじきを防止するべく、多数の変性シリコンオイルをはじめとする添加剤を加えることで表面張力の調整を検討した結果、濡れ性（ハジキ性）に優れたインクの重ね塗り手法を見出し、本発明に至った。

【0009】

20

即ち、本発明は、着色剤、エネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤、及びポリエーテル変性シリコンオイルである界面活性剤を含有するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物（I a）を被記録部材に塗布し、紫外線照射して硬化塗膜である印刷塗膜を形成後、該塗膜の上にエネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤、及びポリエーテル変性シリコンオイルである界面活性剤を含有するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物（I b）を塗布し、紫外線照射して硬化塗膜であるクリア塗膜を形成するエネルギー線硬化型インク組成物の重ね塗り方法であって、下層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物（I a）の表面張力  $S_a$  (mN/m) と、上層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物（I b）の表面張力  $S_b$  (mN/m) との間に、

30

$$\begin{aligned} 31.5 & S_a < 32.2 && \text{または} \\ 27.0 & S_a < 31.5 && \text{かつ} \quad S_b < S_a \end{aligned}$$

の関係が成立することを特徴とするエネルギー線硬化型インク組成物の重ね塗り方法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

このようなインク組成物の組み合わせで重ね塗りをすると、インクジェット画像の上にクリアオーバーコートを行ってもハジキがなく、また2色以上のインク組成物を用いてカラー画像を形成する際、インクの重なり部分にはじきが発生せず、良好なカラー画像を形成することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

次に、本発明の実施形態を示すとともに、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において使用するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物は、エネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤、ポリエーテル変性シリコンオイルである表面張力調整剤（界面活性剤）、及び着色剤を必須成分とし、必要に応じて各種添加剤から構成されている。

また本発明において使用するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物は、前記エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物から必須成分の着色剤を除いたエネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤、及びポリエーテル変性シリコン

50

オイルである表面張力調整剤（界面活性剤）を必須成分とする透明なインク組成物である。

以降本願明細書において、「インク組成物」、「インクジェット記録用インク組成物」、「エネルギー線硬化型インク組成物」とは、いずれもエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物と、エネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物を総称して表す名称とする。

【0012】

本発明のエネルギー線硬化型インク組成物は、お互いの濡れ性を良好とし、重ね塗り特性に優れた特徴をもたせる為に、界面活性作用を有するポリエーテル変性シリコンオイルである化合物（表面張力調整剤）を含むことでインクの表面張力が所定の値に調整されている事が必要である。

すなわち下層塗膜を形成するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の表面張力（ $S_a$ ）が、 $31.5 \text{ mN/m}$ 以上、より好ましくは $32.0 \text{ mN/m}$ 以上であれば上層に塗布されるエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物の表面張力がいかなるものであっても濡れ性がよくハジキなく塗布される。しかし、インクジェット塗装の場合のインクの吐出安定性の観点から表面張力の上限として $35.0 \text{ mN/m}$ 以下であることが好ましい。

また、上層に塗布されるエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の表面張力が $31.5 \text{ mN/m}$ 以下であっても $27.0 \text{ mN/m}$ までの範囲であれば、上層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物の表面張力（ $S_b$ ）が $S_a$ より小さければ、上層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物は、ハジキがなく良好に塗布される。 $S_a$ と $S_b$ の差は $S_a - S_b + 0.5$ が成立するほど離れていることがより好ましく、 $S_a - S_b + 1.0$ が成立するほど離れていると一層好ましい。

なお本願発明においてインク組成物の表面張力は、25においてWilhelmy（ウィルヘルミ）法で測定した値を用いるものとする。

【0013】

上記の関係は上下層双方がエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の場合でも、これらインクをはじきなく重ね塗りするための条件として適用できる。さらに実際に使用する場合はまれであるが、下層にエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物、上層にエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物が重ねられる場合、さらには上下層双方がエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物で重ね塗りされる場合にも適用が可能である。

特に、上下層双方がエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の場合には、特定のインク組成物による印刷塗膜が上層になる場合も下層になる場合もありうるため、各インク組成物の表面張力は $31.5 \text{ mN/m} \sim 35.0 \text{ mN/m}$ 、より好ましくは $32.0 \text{ mN/m} \sim 35.0 \text{ mN/m}$ であることが好ましい。このように表面張力を規定することによって種々の着色インクをハジキなく重ね塗りする場合に、お互いに濡れ性を保つことができ、鮮明なカラー画像を得ることができる。

【0014】

また、このように25の表面張力が $27 \sim 35 \text{ mN/m}$ の範囲に調整されたインク組成物を使用すると、ノズル先端の吐出オリフィス（微細孔）より粒子化がスムーズに行われ、インクの安定吐出が可能となる。加えて、ガラスや金属などの非吸収材料面への印刷時における、はじき防止性も付与することができる。更に、2種類以上のインク組成物を用いて重ね塗りすることにより、インクの重なり部分にはじきが発生せず、良好な画像、もしくは良好なオーバーコートを形成することができる。

本発明で使用するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物（ $I_a$ ）、及びエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物（ $I_b$ ）中の界面活性剤としては、変性シリコンオイルであって、かつポリエーテル変性シリコンオイルであるものを必須成分として使用する。

【0019】

10

20

30

40

50

変性シリコンオイルの例としては、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルスチレン変性シリコンオイル、オレフィン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル等が挙げられるが、本発明で使用するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物 ( I a )、及びエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物 ( I b ) はポリエーテル変性シリコンオイルを含有する。

【 0 0 2 0 】

中でも、UVインクは揮発成分が少ないことを特徴とする為溶剤の利用は好ましくなく、またエネルギー線硬化型化合物中に容易に溶解することなどから、各種有機基を導入したシリコンオイルがより好ましく、ポリエーテル変性シリコンオイルが最も好ましい。又、これら表面張力調整剤は、インク総量の 0 . 0 5 ~ 1 質量%の範囲で用いることが好ましい。

10

上記のポリエーテル変性シリコンオイルである界面活性剤の種類と量を適宜調整し、下層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の表面張力 S a、及び上層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物またはエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の表面張力 S b とが、本願発明に規定する特定の関係を満たすよう調整する。

【 0 0 2 1 】

紫外線硬化性化合物には、その反応機構によりラジカル重合型とカチオン重合型があるが、それぞれの特徴と利用目的によって適宜、使い分ける事ができる。特にエチレン性二重結合を有する化合物が好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

ラジカル重合型のエネルギー線硬化性化合物に使用できる単官能 (メタ) アクリレートとして例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2 - エチルヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチルなどの置換基を有する (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

また、多官能 (メタ) アクリレートとしては例えば、1 . 3 - ブチレングリコール、1 . 4 - ブタンジオール、1 . 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1 . 5 - ペンタンジオール、1 . 6 - ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1 . 8 - オクタンジオール、1 . 9 - ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ (メタ) アクリレート、トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレートのジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A 1 モルに 2 モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン 1 モルに 3 モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールのジまたはトリ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A 1 モルに 4 モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸 (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性アルキルリン酸 (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

30

40

【 0 0 2 4 】

本発明のインク組成物に優れた硬化性を付与するためには、紫外線硬化性化合物としてポリウレタン (メタ) アクリレートを含有させることが好ましい。ポリウレタン (メタ)

50

アクリレートを含有する紫外線硬化性化合物が良好な硬化性を示す理由は、一般的な(メタ)アクリレートの末端二重結合に比べて、ポリウレタン(メタ)アクリレートの末端二重結合は近傍にウレタン結合が在るために開裂しやすいためであると考えられる。また、ポリウレタンの特性に由来して耐摩耗性が良好となる。

【0025】

インクジェット用として使用するポリウレタン(メタ)アクリレートは、低粘度であるか、又は結晶性などでポリウレタン(メタ)アクリレート自体の粘度は高くとも、(メタ)アクリレートや有機溶剤で希釈されることによって容易に低粘度化することが必要である。このためには、長鎖ポリエーテル、ポリエステルなどのポリオールを使用せず、ポリイソシアネートとモノヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させたポリウレタン(メタ)アクリレートをを用いることが望ましい。

10

【0026】

ポリウレタン(メタ)アクリレートは、本発明のジェットインク組成物の粘度、硬化性の点から、紫外線硬化性化合物の総量に対して、2~40%の範囲で用いることが好ましい。

【0027】

本発明に使用するラジカル重合性ジェットインク用光重合開始剤は、用いる紫外線硬化性化合物を硬化できる公知慣用のものがいずれも使用できるが、特に好適に使用することができる開始剤として、分子開裂型または水素引き抜き型の光重合開始剤がある。

【0028】

本発明に使用する光重合開始剤として、ベンゾインイソブチルエーテル、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-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スフィンオキシドなどが好適に用いられ、さらにこれら以外の分子開裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オンなどを併用しても良いし、更に水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィドなども併用できる。

20

30

【0029】

また上記光重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N,N-ジメチルベンジルアミンおよび4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの、前述重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。もちろん、上記光重合開始剤や増感剤は、紫外線硬化性化合物あるいはこれらよりなる組成物への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

40

光重合開始剤と増感剤は紫外線硬化性化合物総量に対して0.1~20質量%、好ましくは、7~14質量%の範囲で用いる。

【0030】

本発明に使用するカチオン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を使用することができる。例えば、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキサタン化合物などが挙げられる。

【0031】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、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

50

るいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0032】

脂肪族エポキシドとしては、例えば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-ヘキサンジオール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サイ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ある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およびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

10

【0033】

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、ヘキサン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、シクロヘキサン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。

20

【0034】

オキセタン化合物としては、例えばオキセタン環を有する化合物のことであり、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-プロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブチル-3-メチルオキセタンなどを挙げることができる。

30

【0035】

本発明において、反応性や、塗膜の収縮、粘度調整の観点から、光重合性化合物として少なくとも1種のオキセタン化合物と、エポキシ化合物及びビニルエーテル化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物とを含有することが好ましい。

40

【0036】

本発明に使用できる光カチオン重合開始剤としては、従来より知られている化合物であれば特に限定することなく使用できるが、例えば芳香族ヨードニウム錯塩や芳香族スルホニウム錯塩などを挙げることができ、これらの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。またその添加量は、エネルギー線硬化性カチオンモノマーの総重量に対して例えば0.01~20重量%、特に0.1~10重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0037】

芳香族ヨードニウムの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチル

50

フェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。また、芳香族スルホニウムの具体例としては、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)-フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)-フェニル]スルフィド、5-2,4-(シクロペンタジェニル)[1,2,3,4,5,6-]- (メチルエチル)-ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

#### 【0038】

錯塩を形成するカウンタアニオンの具体例としては、テトラフルオロボレート(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロホスフェート(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>)などが挙げられる。

10

#### 【0039】

本発明のインク組成物には、粘度の調整を目的として有機溶剤を用いることもできる。有機溶剤としては、本発明にある吐出安定性、被記録材料面に着弾した際の優れたインク濡れ性(はじき防止)を低下させないものを選択しなければならない。有機溶剤としては、ケトン、エステル、エーテル、アルコール、脂肪族及び芳香族炭化水素系などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、これらの有機溶剤は単独、2種類以上の併用も可能である。

#### 【0040】

本願発明において使用する着色剤は、カラー画像形成を行う上で、従来よりインクジェットに使用されている顔料及び染料等の着色剤を使用することが出来る。例えば、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアン顔料、アンスラキノン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、チオインジゴ顔料、ジオキサジン顔料、キノフタロン顔料などの多環式顔料、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、蛍光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系及びカーボンブラック系などの無機顔料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本実施形態で使用されるインクにおいては、着色剤濃度としては、インク全体の1質量%乃至20質量%であることが好ましい。

20

#### 【0041】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を0.08~0.5µmとすることが好ましく、最大粒径は0.3~10µm、好ましくは0.3~3µmとなるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

30

#### 【0042】

上記着色剤の分散には、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、着色剤の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としては塩基性または酸性の極性基を有し、該極性基を顔料への吸着基とするものが好ましい。塩基性の極性基を有する高分子分散剤としては、具体的なものとしてAvecia社のSolsperserシリーズが挙げられる。また酸性の極性基を有する高分子分散剤としては、BYK-Chemie社のDisperbyk-111, 110等があげられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じた顔料誘導体を分散助剤(シナージスト)として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。

40

#### 【0043】

本実施形態で使用されるインクには、上記説明した以外に様々な添加剤を用いることができる。例えば、インク組成物の保存性を高めるため、重合禁止剤を200~20000ppm添加することができる。紫外線硬化型のインクは、加熱、低粘度化して射出するこ

50



とが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。この他にも、必要に応じて、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することができる。

【0044】

上記に示したエネルギー硬化性インクジェット記録用インク組成物、またはエネルギー硬化性インクジェット記録用クリアインク組成物の各構成要素から適宜原料を選定し、上記記載の分散機を適宜用いて、本発明の重ね塗り方法に用いるインク組成物を作製する。

該インク組成物の配合においては、下層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の表面張力 $S_a$ 、及び上層に塗布するエネルギー線硬化型インクジェット記録用クリアインク組成物またはエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の表面張力 $S_b$ とが、本願発明に規定する特定の関係を満たすよう調整する。このためには、上層、下層それぞれに塗布するインク組成物に添加するポリエーテル変性シリコンオイルである界面活性剤の種類と量を、前記インク組成物の表面張力を測定して調整すればよい。

ここで表面張力の測定方法としては、Wilhelmy法を用いて25におけるインク組成物の表面張力を測定するものとする。

【実施例】

【0045】

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

【0046】

(調製例1)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 $23.7\text{ mN/m}$ >

#960「三菱化学製：カーボンブラック」10部、アジスパーPB821「味の素ファインテクノ製：高分子分散剤」6部、アロニクスM-5710「東亜合成製ECH変性フェノキシアクリレート」14部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」70部を直径1mmのジルコニアビーズ360gと共に250mlのポリ瓶に入れ密栓し、ペイントコンディショナーで2時間分散処理して、ミルベースを作製した。

得られたミルベース22.5部にユニディックV-5530「大日本インキ化学工業(株)製：エポキシアクリレート」4部、ミラマーM-3110「美源製：エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリアクリレート」25部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」34.5部、IO-AA「大阪有機化学社製：イソオクチルアクリレート」14部、さらに光重合開始剤として、イルガキュア369「チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製：光開始剤」8.0部、また表面張力調整剤としてポリエーテル変性シリコンオイルである、KF-945「ダウコーニング製：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.06部を加え、十分に攪拌、溶解した後、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて、ろ過することにより、表面張力 $23.7\text{ mN/m}$ (25)、粘度 $20\text{ mPa}\cdot\text{sec}$ の紫外線硬化型インクジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0047】

(調製例2)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 $25.8\text{ mN/m}$ >

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.06部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力 $25.8\text{ mN/m}$ (25)、粘度 $20\text{ mPa}\cdot\text{sec}$ の紫外線硬化型インクジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0048】

(調製例3)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 27.0 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.01部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力 27.0 mN/m (25)、粘度 20 mPa・sec の紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0049】

(調製例4)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 28.4 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.005部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力 28.4 mN/m (25)、粘度 20 mPa・sec の紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0050】

(調製例5)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 29.9 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、TEGO Rad 2300「DEGUS SA製：ポリエーテル変性ポリシロキサン」0.005部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力 29.9 mN/m (25)、粘度 20 mPa・sec の紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0051】

(調製例6)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 31.0 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、KF-351「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.2部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力 31.0 mN/m (25)、粘度 20 mPa・sec の紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0052】

(調製例7)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 32.2 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.001部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力 32.2 mN/m (25)、粘度 20 mPa・sec の紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0053】

(調製例8)

<カチオン系紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインク：表面張力 30.8 mN/m>

アロンオキシタン OXT-221「東亜合成製：3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキシタン」25部、セロキサイト3000「ダイセル化学工業製：1,2:8,9エポキシリモネン」15部、セロキサイト2021「ダイセル化学工業製：3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート」45部、セロキサイト2000「ダイセル化学工業製：1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン」15部、UVI-6992「ダウケミカル製：光開始剤」10部、またポリエーテル変性シリコンオイルとして、KF-351「信越化学製：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.2を加え、十分に攪拌、溶解した後、1.2 μmのメンブレンフィルターを用いて、ろ過することにより、表面張力 30.8 mN/m (25)、粘度 20.2 mPa・sec の紫外線硬化型インクジェットプリンター用クリアインクを得た。

【0054】

(調製例9)

10

20

30

40

50

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力23.8 mN/m>

ユニディックV-5530「大日本インキ化学工業(株)製：エポキシアクリレート」10部、ミラマーM-3110「美源製：エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリアクリレート」25部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」50部、IO-AA「大阪有機化学社製：イソオクチルアクリレート」15部、さらに光重合開始剤として、イルガキュア369「チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製：光開始剤」6.0部、またポリエーテル変性シリコンオイルとして、KF-945「ダウコーニング製：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.06部を加え、十分に攪拌、溶解した後、1.2 μmのメンブレンフィルターを用いて、ろ過することにより、表面張力23.8 mN/m(25℃)、粘度20 mPa・secの紫外線硬化型インクジェットプリンター用クリアインクを得た。

10

【0055】

(調製例10)

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力25.8 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.06部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力25.8 mN/m(25℃)、粘度20 mPa・secの紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0056】

(調製例11)

20

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力27.0 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.01部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力27.0 mN/m(25℃)、粘度20 mPa・secの紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0057】

(調製例12)

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力28.5 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.005部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力28.5 mN/m(25℃)、粘度20 mPa・secの紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

30

【0058】

(調製例13)

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力29.9 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、TEGO Rad 2300「DEGUSSA製：ポリエーテル変性ポリシロキサン」0.005部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力29.9 mN/m(25℃)、粘度20 mPa・secの紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0059】

(調製例14)

40

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力31.0 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、KF-351「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.2部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力31.0 mN/m(25℃)、粘度20 mPa・secの紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0060】

(調製例15)

<紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力32.1 mN/m>

表面張力調整剤としてのポリエーテル変性シリコンオイルを、DC-57「信越化学

50

性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.001部にかえた他は調整例1と同様にして、表面張力32.1mN/m(25)、粘度20mPa・secの紫外線硬化型ジェットプリンター用ブラックインクを得た。

【0061】

(調製例16)

<カチオン系紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインク：表面張力30.8mN/m>

アロンオキセタンOXT-221「東亜合成製：3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン」25部、セロキサイト3000「ダイセル化学工業製：1,2:8,9エポキシリモネン」15部、セロキサイト2021「ダイセル化学工業製：3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート」45部、セロキサイト2000「ダイセル化学工業製：1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン」15部、UVI-6992「ダウケミカル製：光開始剤」10部、またポリエーテル変性シリコンオイルとして、KF-351「信越化学製：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.2を加え、十分に攪拌、溶解した後、1.2μmのメンブレンフィルターを用いて、ろ過することにより、表面張力30.8mN/m(25)、粘度20.2mPa・secの紫外線硬化型インクジェットプリンター用クリアインクを得た。

【0062】

(調製例17)

<紫外線硬化型インクジェット記録用イエローインク：表面張力31.1mN/m>

Toner Yellow HG「クラリアント製イエロー顔料」10部、アジスパーPB821「味の素ファインテクノ製：高分子分散剤」3部、アロニクスM-5710「東亜合成製ECH変性フェノキシアクリレート」7部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」80部を直径1mmのジルコニアビーズ360gと共に250mlのポリ瓶に入れ密栓し、ペイントコンディショナーで2時間分散処理して、ミルベースを作製した。

得られたミルベース40部にユニディックV-5530「大日本インキ化学工業(株)製：エポキシアクリレート」4部、ミラマーM-3110「美源製：エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリアクリレート」18部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」24部、IO-AA「大阪有機化学社製：イソオクチルアクリレート」14部、さらに光重合開始剤として、イルガキュア369「チバ・スペシャリティー・ケミカルズ製：光開始剤」8.0部、表面張力調整剤としてポリエーテル変性シリコンオイルであるKF-351「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.2部を加え、十分に攪拌、溶解した後、1.2μmのメンブレンフィルターを用いて、ろ過することにより、表面張力31.1mN/m(25)、粘度20mPa・secの紫外線硬化型インクジェットプリンター用イエローインクを得た。

【0063】

(調製例18)

<紫外線硬化型インクジェット記録用ブルーインク：表面張力28.6mN/m>

Fastogen Blue 5412DS「大日本インキ化学工業製フタロシアニンブルー」10部、アジスパーPB821「味の素ファインテクノ製：高分子分散剤」3部、アロニクスM-5710「東亜合成製ECH変性フェノキシアクリレート」7部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」80部を直径1mmのジルコニアビーズ360gと共に250mlのポリ瓶に入れ密栓し、ペイントコンディショナーで2時間分散処理して、ミルベースを作製した。

得られたミルベース20部にユニディックV-5530「大日本インキ化学工業(株)製：エポキシアクリレート」7部、ミラマーM-3110「美源製：エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリアクリレート」30部、ミラマーM-222「美源製：ジプロピレングリコールジアクリレート」27部、IO-AA「大阪有機化学社製：イソ

10

20

30

40

50

オクチルアクリレート」16部、さらに光重合開始剤として、イルガキュア369「チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製：光開始剤」8.0部、表面張力調整剤としてポリエーテル変性シリコンオイルであるDC-57「信越化学性：ポリエーテル変性シリコンオイル」0.005部を加え、十分に攪拌、溶解した後、1.2 $\mu$ mのメンブレンフィルターを用いて、ろ過することにより、表面張力28.6mN/m(25)、粘度20mPa·secの紫外線硬化型インクジェットプリンター用ブルーインクを得た。

【0064】

[実施例1]

調整例7で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板(50mm×50mm-2mm厚)」に膜厚6 $\mu$ mで塗布し、紫外線照射機を用いて硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例7のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例9~16で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して実施例1-1~実施例1-8とした。クリアインクは各々6 $\mu$ mの膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

10

【0065】

[実施例2]

調整例6で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板(50mm×50mm-2mm厚)」に膜厚6 $\mu$ mで塗布し、紫外線照射機を用いて硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例6のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例9~13で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して実施例2-1~実施例2-5とした。クリアインクは各々6 $\mu$ mの膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

20

【0066】

[実施例3]

調整例5で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板(50mm×50mm-2mm厚)」に膜厚6 $\mu$ mで塗布し、紫外線照射機を用いて硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例6のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例9~12で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して実施例3-1~実施例3-4とした。クリアインクは各々6 $\mu$ mの膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

30

【0067】

[実施例4]

調整例4で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板(50mm×50mm-2mm厚)」に膜厚6 $\mu$ mで塗布し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。ついで、その硬化塗膜の上に調整例9~11で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して実施例4-1~実施例4-3とした。クリアインクは各々6 $\mu$ mの膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

40

【0068】

[実施例5]

調整例3で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板(50mm×50mm-2mm厚)」に膜厚

50

6  $\mu\text{m}$ で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例6のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例9～10で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して実施例5-1～実施例5-2とした。クリアインクは各々6  $\mu\text{m}$ の膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

【0069】

[実施例6]

調整例8で得られたカチオン型紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクをスピ  
ンコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm厚）」に膜厚6  $\mu\text{m}$ で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例6のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例9～13で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して実施例6-1～実施例6-5とした。クリアインクは各々6  $\mu\text{m}$ の膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にいずれもハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

10

【0070】

[実施例7]

調整例6で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピ  
ンコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm厚）」に膜厚6  $\mu\text{m}$ で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例6のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例18で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブルーインクを適用して実施例7とした。ブルーインクは6  $\mu\text{m}$ の膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

20

【0071】

[実施例8]

調整例7で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピ  
ンコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm厚）」に膜厚6  $\mu\text{m}$ で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ポリカーボネート版の上で調整例6のブラックインクのぬれ性は良好ではじかれることはなかった。ついで、その硬化塗膜の上に調整例17で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用イエローインクを適用して実施例8とした。ブルーインクは6  $\mu\text{m}$ の膜厚で塗装し、そのまま1分放置した後に紫外線照射機を用いて硬化塗膜とした。その結果、上層塗膜にハジキがない良好な状態で塗膜が得られた。

30

【0072】

[比較例1]

調整例6で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピ  
ンコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm厚）」に膜厚6  $\mu\text{m}$ で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例14～16で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して比較例1-1～比較例1-3とした。クリアインクは各々6  $\mu\text{m}$ の膜厚で塗装したが、そのまま1分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

40

【0073】

[比較例2]

調整例5で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピ  
ンコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm厚）」に膜厚6  $\mu\text{m}$ で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調

50

整例 13 ~ 16 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 4 とした。クリアインクは各々 6  $\mu$ m の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0074】

[比較例 3]

調整例 4 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm x 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6  $\mu$ m で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 12 ~ 16 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して比較例 3 - 1 ~ 比較例 3 - 5 とした。クリアインクは各々 6  $\mu$ m の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0075】

[比較例 4]

調整例 3 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm x 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6  $\mu$ m で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 11 ~ 16 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して比較例 4 - 1 ~ 比較例 4 - 6 とした。クリアインクは各々 6  $\mu$ m の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0076】

[比較例 5]

調整例 2 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm x 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6  $\mu$ m で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 9 ~ 16 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを適用して比較例 5 - 1 ~ 比較例 5 - 8 とした。クリアインクは各々 6  $\mu$ m の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0077】

[比較例 6]

調整例 1 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm x 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6  $\mu$ m で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 9 ~ 16 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクを各々適用して比較例 6 - 1 ~ 比較例 6 - 8 とした。クリアインクは 6  $\mu$ m の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0078】

[比較例 7]

調整例 8 で得られたカチオン型紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコーターでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm x 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6  $\mu$ m で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 14 ~ 16 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用インクを各々適用して比較例 7 - 1 ~ 比較例 7 - 3 とした。クリアインクは 6  $\mu$ m の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、いずれも上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0079】

10

20

30

40

50

## 【比較例 8】

調整例 4 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコートでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6 μm で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 18 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブルーインクを各々適用して比較例 8 とした。クリアインクは 6 μm の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0080】

## 【比較例 9】

調整例 1 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用ブラックインクをスピコートでレキサン「旭硝子製：ポリカーボネート板（50 mm × 50 mm - 2 mm 厚）」に膜厚 6 μm で塗布し、紫外線照射機を用い硬化塗膜を得た。ついで、その硬化塗膜の上に調整例 17 で得られた紫外線硬化型インクジェット記録用イエローインクを各々適用して比較例 9 とした。クリアインクは 6 μm の膜厚で塗装したが、そのまま 1 分間の放置により、上層塗膜が下層塗膜に対しハジキを起こし、良好な塗膜は得られなかった。

【0081】

【表 1】

上層 下層 (Sb) (Sa)	調整例9 クリア (23.8)	調整例10 クリア (25.8)	調整例11 クリア (27.0)	調整例12 クリア (28.5)	調整例13 クリア (29.9)	調整例14 クリア (31.0)	調整例15 クリア (32.1)	調整例16 カチオン (30.8)
調整例1 ブラック (23.7)	1 <6-1>	1.5 <6-2>	1 <6-3>	1 <6-4>	1 <6-5>	1 <6-6>	1 <6-7>	1 <6-8>
調整例2 ブラック (25.8)	1.5 <5-1>	2 <5-2>	2 <5-3>	1 <5-4>	1 <5-5>	1 <5-6>	1 <5-7>	1 <5-8>
調整例3 ブラック (27.0)	4.5 (5-1)	4.5 (5-2)	2 <4-1>	1.5 <4-2>	1 <4-3>	1 <4-4>	1 <4-5>	1 <4-6>
調整例4 ブラック (28.4)	4.5 (4-1)	4.5 (4-2)	4.5 (4-3)	1 <3-1>	1 <3-2>	1 <3-3>	1 <3-4>	1 <3-5>
調整例5 ブラック (29.9)	4 (3-1)	4.5 (3-2)	4.5 (3-3)	4 (3-4)	3 <2-1>	2 <2-2>	2 <2-3>	1 <2-4>
調整例6 ブラック (31.0)	4.5 (2-1)	4.5 (2-2)	4.5 (2-3)	4 (2-4)	4 (2-5)	1 <1-1>	1 <1-2>	1 <1-3>
調整例7 ブラック (32.2)	5 (1-1)	4.5 (1-2)	5 (1-3)	4.5 (1-4)	4 (1-5)	4 (1-6)	4.5 (1-7)	4.5 (1-8)
調整例8 カチオンブラック (30.8)	4.5 (6-1)	4.5 (6-2)	5 (6-3)	4 (6-4)	4 (6-5)	1 <7-1>	1 <7-2>	1 <7-3>

【0082】

## 重ね塗り評価結果

括弧 ( ) 内は、表面張力 (mN / m ( 25 ))

各実施例、比較例における評価基準は以下の通りである。

10

20

30

40

50



<表 1 中評価値 1 ~ 5>

- 1 : 完全にハジキ
- 2 : 約 1 / 4 程度までヨリ
- 3 : 約 1 / 2 程度までヨリ
- 4 : 基材の縁が若干ヨリ
- 5 : 良好 (完全にヌレ)

ここで上記評価基準の詳細は、上層インクを塗布、1分後、評価基準の1は、完全にはじいた状態であり、塗布したインクが一箇所あるいは、数箇所に寄り集まった状態をいい、50mm×50mmの基板上に液滴様に乗っている状態である。その液滴が、50mm×50mmの基板上の表面積の1/4程度に広がった状態を評価基準の2、1/2程度まで広がった状態を3、基材のふち1~2mm程度まではじいた状態を4、基材を完全にインクが覆った状態を5とした。

10

さらに表1の各評価結果を示す欄における( )内は実施例番号、< >内は比較例番号を示している。

【0083】

[表面張力測定]

試料を25 に調整した後、協和界面化学株式会社製のSURFACE TENSION METER CBVP-A3を用いWilhelmy法で測定した。

【0084】

実施例1の結果より下層の紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクの表面張力(mN/m(25 ))が31.5 Saであれば上層に塗布される紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクの表面張力がいかなる物であっても良好に塗布されることが分かる。

20

また、実施例2~5および比較例1~6の結果より下層の紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクの表面張力(Sa)が27 Sa<31.5であり、かつ上層に塗布される紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクの表面張力(Sb)がSb<Saであれば、紫外線硬化型インクジェット記録用クリアインクの重ね塗り特性が良好であることがわかる。

更に、実施例7または8、および比較例8および9の結果より、下層および上層に着色型紫外線硬化型インクジェット記録用インクを用いた場合もクリアインク同様の結果が得られることが分かる。

30

更にまた、実施例6-1~6-5または9、および比較例7-1~7-3の結果より、下層および上層にカチオン型紫外線硬化型インクジェット記録用インクを用いた場合もクリアインク同様の結果が得られることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明は、エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物において、重ね塗り塗工性に優れたエネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物の塗装方法を提供するのに有用である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004 - 189823 (JP, A)  
特開2003 - 147233 (JP, A)  
特開2003 - 321628 (JP, A)  
特開2004 - 131588 (JP, A)  
特開2004 - 051881 (JP, A)  
特開2004 - 195852 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M      5 / 0 0  
B 4 1 J      2 / 0 1  
C 0 9 D      1 1 / 0 0