

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-190342

(P2011-190342A)

(43) 公開日 平成23年9月29日(2011.9.29)

(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 A	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04 1O1Y	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-57273 (P2010-57273)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年3月15日 (2010.3.15)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	松下 泰明 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA04 FC01 2H186 AB11 AB39 AB40 AB47 AB54 BA08 DA18 FB04 FB15 FB36 FB38 FB44 FB46 FB54 FB57
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 下塗り層用インク、インクジェット記録方法、印刷物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、優れた保存安定性および連続吐出安定性を示し、種々の被記録媒体に対して画像層との優れた密着性を提供することができる下塗り層用インク、該インクを用いたインクジェット記録方法、および、該インクを用いて得られる印刷物を提供することを目的とする。

【解決手段】被記録媒体と、前記被記録媒体上に作製され、画像形成用インクによって形成される画像層との間に配置される下塗り層を形成するための下塗り層用インクであって、所定の官能基を有する低分子化合物と、高分子化合物と、光重合開始剤と、界面活性剤と、を含有する下塗り層用インク。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被記録媒体と、前記被記録媒体上に作製され、画像形成用インクによって形成される画像層との間に配置される下塗り層を形成するための下塗り層用インクであって、

前記被記録媒体と結合または相互作用する官能基 A と、前記官能基 A とは異なる、前記画像層と結合する官能基 B とを有し、重量平均分子量が 1000 以下である低分子化合物と、

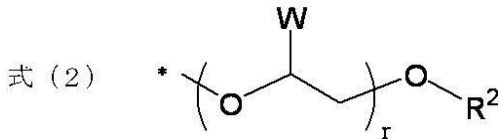
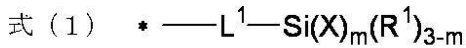
重量平均分子量が 1000 超 50000 以下である高分子化合物と、

光重合開始剤と、

界面活性剤と、を含有し、

前記低分子化合物の含有量が 10 質量%超 90 質量%以下であり、前記低分子化合物と前記高分子化合物との質量比（低分子化合物の質量 / 高分子化合物の質量）が 1 超であり、前記官能基 A が、式（1）で表されるシランカップリング基、式（2）で表されるアルコキシエーテル基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ウレタン基、リン酸基、カルボキシル基、または、水酸基である、下塗り層用インク。

【化 1】



（式（1）中、X は、水酸基または加水分解性基を表す。R¹ は、非加水分解性基を表す。L¹ は、単結合、または二価の連結基を表す。m は 1 ~ 3 の整数を表す。「*」は結合位置を表す。X および R¹ がそれぞれ 2 以上あるときは、それらは同一でも異なってもよい。

式（2）中、W は、水素原子、またはメチル基を表す。R² は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す。r は、1 ~ 4 の整数を表す。「*」は結合位置を表す。）

【請求項 2】

前記官能基 B が重合性基である、請求項 1 に記載の下塗り層用インク。

【請求項 3】

前記高分子化合物が重合性基を有する、請求項 1 または 2 に記載の下塗り層用インク。

【請求項 4】

官能基 A が、前記式（1）で表されるシランカップリング基である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の下塗り層用インク。

【請求項 5】

前記高分子化合物の含有量が 2 ~ 20 質量%である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の下塗り層用インク。

【請求項 6】

前記低分子化合物とは異なる重量平均分子量 1000 以下の重合性化合物、または溶媒を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の下塗り層用インク。

【請求項 7】

被記録媒体上に、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の下塗り層用インクをインクジェット方式により付与する下塗り層用インク付与工程と、

前記付与された下塗り層用インクを硬化させることなく、前記下塗り層用インク上に、画像形成用インクをインクジェット方式により付与する画像形成用インク付与工程と、

前記下塗り層用インクおよび前記画像形成用インクに、活性放射線を照射して硬化させる硬化工程と、を有するインクジェット記録方法。

【請求項 8】

被記録媒体と、

10

20

30

40

50

前記被記録媒体上に、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の下塗り層用インクより形成される下塗り層と、

前記下塗り層上に、画像形成用インクより形成される画像層と、を備える印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、下塗り層用インク、インクジェット記録方法、および印刷物に関する。より詳細には、所定の官能基を有する低分子化合物と、高分子化合物とを所定の割合で含有する下塗り層用インク、該下塗り層用インクを用いるインクジェット記録方法、および、該下塗り層用インクを用いて得られる印刷物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

インク吐出口からインクを液滴で吐出するインクジェット記録方式は、小型で安価であり、被記録媒体に非接触で画像形成が可能である等の理由から多くのプリンターに用いられている。例えば、圧電素子の変形を利用し、インクを吐出させるピエゾインクジェット方式、および、熱エネルギーによるインクの沸騰現象を利用し、インクを液滴吐出する熱インクジェット方式は、高解像度、高速印字性に優れるという特徴を有する。

【0003】

現在、インクジェット記録方式による印刷は、近年のオンデマンド化要求の高まりに伴い、その市場が急速に広がりつつあり、様々な媒体への印刷を行うことが求められている。例えば、機能性付与や意匠性付与の観点から、プラスチックなどの有機基材上のみならず、ガラスや金属などの無機基材上などへの画像層の形成が求められている。

20

【0004】

しかしながら、通常のインクジェットインク組成物は印字機構の上から、水系溶媒または非水系溶媒を主成分とした低粘度の組成物を用いるのが一般的である。このため画像点を形成する粒滴が2次元的に拡がらないよう、被記録媒体としてはインク吸収性のあるものが用いられ、特に高画質を得るためには専用紙が必要であり、従来のインクジェット記録方式では必ずしもその汎用性は十分ではなかった。つまり、非吸収性の媒体を含めた様々な媒体に使用できる、簡便かつ低コストのインクジェット記録方式が望まれていた。

【0005】

30

現在までに、種々の被記録媒体にインクジェット方式を応用する方法として、所定の官能基を有するラジカル重合性化合物と、ポリマーとを含有する下塗り液を使用する方法が提案されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-230216号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

40

インクジェット記録方式によって得られる印刷物において求められる特性の一つとして、被記録媒体とその上に形成される画像層との良好な密着性が挙げられ、近年ではその要求レベルが高まっている。なお、ガラスや金属といった非吸収性媒体の種類によらず、同一の方法で製造した画像層が良好な密着性を示すことができれば、被記録媒体ごとの製造ラインを作る必要がなく、生産プロセスの点においても好ましい。

【0008】

特許文献1に記載の下塗り液を使用した場合、インクしみ、並びに、線幅の不均一や色ムラ等の発生を抑制できることが開示されている。しかしながら、本発明者らが、該下塗り液を用いて画像記録層と基板との密着性について評価したところ、被記録媒体が非吸収性媒体であると該密着性は近年要求されるレベルを必ずしも満たしておらず、更なる改良

50

が必要であった。

【0009】

また、近年、低コスト化および生産効率向上の要望がより高まっている。そのため、インクジェット記録方式においては、インク吐出の際にノズルの目詰まりなどを防止するため、優れた連続吐出安定性などが要求される。

本発明者らが、特許文献1に記載の下塗り液の連続吐出安定性について検討したところ、その性能は必ずしも十分ではなかった。また、下塗り液の保存安定性に関しても、改良の余地があった。

【0010】

本発明は、上記の実情を鑑みて、優れた保存安定性および連続吐出安定性を示し、種々の被記録媒体に対して画像層との優れた密着性を提供することができる下塗り層用インク、該インクを用いたインクジェット記録方法、および、該インクを用いて得られる印刷物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の官能基を有する低分子化合物、高分子化合物などを、所定の割合で含有する下塗り層用インクを用いて被記録媒体上に下塗り層を作製することにより、種々の非吸収性の被記録媒体などに関しても優れた画像密着性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明者らは、上記課題が下記構成により解決されることを見出した。

【0012】

<1> 被記録媒体と、前記被記録媒体上に作製され、画像形成用インクによって形成される画像層との間に配置される下塗り層を形成するための下塗り層用インクであって、

前記被記録媒体と結合または相互作用する官能基Aと、前記官能基Aとは異なる、前記画像層と結合する官能基Bとを有し、重量平均分子量が1000以下である低分子化合物と、

重量平均分子量が1000超50000以下である高分子化合物と、

光重合開始剤と、

界面活性剤と、を含有し、

前記低分子化合物の含有量が10質量%超90質量%以下であり、前記低分子化合物と前記高分子化合物との質量比（低分子化合物の質量/高分子化合物の質量）が1超であり、前記官能基Aが、後述する式(1)で表されるシランカップリング基、後述する式(2)で表されるアルコキシエーテル基、アミノ基、シアノ基、アミド基、ウレタン基、リン酸基、カルボキシル基、または、水酸基である、下塗り層用インク。

【0013】

<2> 前記官能基Bが重合性基である、<1>に記載の下塗り層用インク。

<3> 前記高分子化合物が重合性基を有する、<1>または<2>に記載の下塗り層用インク。

<4> 官能基Aが、前記式(1)で表されるシランカップリング基である、<1>~<3>のいずれかに記載の下塗り層用インク。

<5> 前記高分子化合物の含有量が2~20質量%である、<1>~<4>のいずれかに記載の下塗り層用インク。

【0014】

<6> 前記低分子化合物とは異なる重量平均分子量1000以下の重合性化合物、または溶媒を含む、<1>~<5>のいずれかに記載の下塗り層用インク。

<7> 被記録媒体上に、<1>~<6>のいずれかに記載の下塗り層用インクをインクジェット方式により付与する下塗り層用インク付与工程と、

前記付与された下塗り層用インクを硬化させることなく、前記下塗り層用インク上に、画像形成用インクをインクジェット方式により付与する画像形成用インク付与工程と、

前記下塗り層用インクおよび前記画像形成用インクに、活性放射線を照射して硬化させ

10

20

30

40

50

る硬化工程と、を有するインクジェット記録方法。

< 8 > 被記録媒体と、

前記被記録媒体上に、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の下塗り層用インクより形成される下塗り層と、

前記下塗り層上に、画像形成用インクより形成される画像層と、を備える印刷物。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、優れた保存安定性および連続吐出安定性を示し、種々の被記録媒体に対して画像層との優れた密着性を提供することができる下塗り層用インク、該インクを用いたインクジェット記録方法、および、該インクを用いて得られる印刷物を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、本発明に係る下塗り層用インク、インクジェット記録方法、印刷物に関して詳述する。

本発明の下塗り層用インクは、被記録媒体と、画像形成用インクによって形成される画像層との間に配置される下塗り層を形成するための下塗り層用インクである。該インク中には、所定の官能基を有する低分子化合物と、所定の分子量を有する高分子化合物と、光重合開始剤と、界面活性剤とが含有される。インク中の低分子化合物と高分子化合物とを所定量含有することによって、優れた保存安定性、および、優れた連続吐出安定性を備えるインクが得られる。さらに、該インクを使用することにより、従来よりもより優れた被記録媒体と画像層との密着強度が発現される。特に、下塗り層は、画像層が形成される領域の全面ではなく、一部の領域に配置されることによっても、被記録媒体と画像層との十分な密着性を実現している。

20

まず、下塗り層用インクに含まれる各構成成分（低分子化合物、高分子化合物など）について詳述する。

【0017】

< 低分子化合物 >

本発明の下塗り層用インクには、後述する被記録媒体と結合または相互作用する官能基 A と、後述する画像層と結合する官能基 B とを有し、重量平均分子量が 1000 以下である低分子化合物が含有される。該低分子化合物は、被記録媒体と下塗り層、および、下塗り層と画像層との間の密着性を高める効果を有する。なお、該低分子化合物が所定の重量平均分子量を有することにより、後述する高分子化合物の相溶性を良好なものとし、下塗り層自体の強度を高めることによって、画像密着性の向上に寄与している。また、該化合物がインク中に含まれることによって、インクとしての連続吐出安定性が良好なものとなる。

30

【0018】

(官能基 A)

低分子化合物には、後述する被記録媒体と結合または相互作用する官能基 A が含有される。該基によって、被記録媒体と下塗り層との優れた密着性が発現する。低分子化合物中における官能基 A の数は特に制限されず、1 ~ 4 などが好ましく、1 ~ 2 がより好ましい。

40

該官能基 A としては被記録媒体と結合または相互作用する基であり、式(1)で表されるシランカップリング基、式(2)で表されるアルコキシエーテル基、アミノ基（例えば、 $-NH_2$ 、 $-NHR^3$ 、 $-N(R^3)_2$ ）、シアノ基、アミド基（例えば、 $-NHCO R^4$ 、 $-CONHR^4$ ）、ウレタン基（例えば、 $-NHOCOR^5$ 、 $-OCONHR^5$ ）、リン酸基（例えば、 $-OP(O)(OR^6)_2$ ）、カルボキシル基、および水酸基からなる群から選択される官能基が挙げられる。

なお、結合する基とは、被記録媒体と共有結合を形成する基などを意味する。相互作用する基とは、被記録媒体とイオン結合、水素結合、極性相互作用、ファンデルワールズ相

50

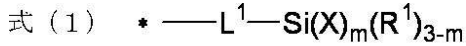
相互作用などの相互作用が可能な基を意味する。

なかでも、より多くの種類の被記録媒体へ優れた画像密着性が得られる点から、シランカップリング基、リン酸基、ウレタン基などが好ましく、シランカップリング基がより好ましい。

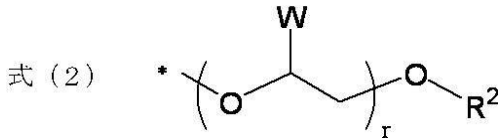
なお、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、または有機基を表す。なお、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基などが好ましく、 $-O-$ 、 $-CO-$ などの連結基が含まれていてもよい。

【0019】

【化1】



10



【0020】

式(1)中、 X は、水酸基または加水分解性基を表す。加水分解性基は、シラノール基を生成することができる基や、シロキサン縮合物を形成することができる基を表し、具体的には、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、イソシアネート基などが挙げられる。なかでも、アルコキシ基(炭素数1~2が好ましい)が好ましく挙げられる。

20

なお、 X が2以上ある場合、それらは同一でも、異なってもよい。

【0021】

R^1 は、非加水分解性基を表す。非加水分解性基としては、例えば、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などの脂肪族炭化水素基や、アリール基などの芳香族炭化水素基、またはそれらを組み合わせた基などが挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~4が好ましく、炭素数1~2がより好ましい。

なお、 R^1 が2以上ある場合、それらは同一でも、異なってもよい。

【0022】

L^1 は、単結合、または二価の連結基を表す。二価の連結基としては、置換若しくは無置換の脂肪族炭化水素基(好ましくは炭素数1~12)、置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基(好ましくは炭素数6~12)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R :アルキル基)、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、またはこれらを組み合わせた基(例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など)などが挙げられる。

30

【0023】

式(1)中、 m は1~3の整数を表す。なかでも、2または3が好ましく、3が好ましい。なお、式(1)中、「*」は結合位置を表す。

【0024】

式(2)中、 W は、水素原子、またはメチル基を表す。好ましくは、水素原子である。 W が複数ある場合は、それらは同一であっても、異なってもよい。

40

R^2 は、炭素数1~6のアルキル基を表す。好ましくは、炭素数1~2のアルキル基である。

r は、1~4の整数を表す。好ましくは、3~4である。

なお、式(2)中、「*」は結合位置を表す。

【0025】

(官能基B)

低分子化合物中に含まれる画像層と結合する官能基Bは、上記の官能基Aとは異なる基であり、後述する画像層と化学結合を形成すればその構造は特に限定されないが、なかでも、重合性基であることが好ましい。重合性基であれば、後述する活性放射線の照射によって、画像層と共有結合を形成する。特に、画像形成用インク中に後述する重合性モノマ

50

ーが含まれている場合、該モノマー中の重合性基と、官能基 B とが結合して、画像密着性がより向上する。

なお、重合性基としては、例えば、ラジカル重合性基、カチオン重合性基などが挙げられるが、後述する画像形成用インク中に含まれる重合性モノマーの重合性基と同じ種類であることが好ましく、画像形成用インクが重合性モノマーを含まない場合、素材の汎用性の観点からは、ラジカル重合性基が好ましい。

低分子化合物中における官能基 B の数は特に制限されず、1 ~ 6 などが好ましく、1 ~ 3 がより好ましい。

【0026】

ラジカル重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和性基などが挙げられる。より具体的には、アクリル酸エステル基、メタクリル酸エステル基、イタコン酸エステル基、クロトン酸エステル基、イソクロトン酸エステル基、マレイン酸エステル基などの不飽和カルボン酸エステル基、スチリル基、ビニル基、アクリル酸アミド基、メタクリル酸アミド基などが挙げられる。中でも、メタクリル酸エステル基（メタアクリロイル基）、アクリル酸エステル基（アクリロイル基）、ビニル基、スチリル基、アクリル酸アミド基、メタクリル酸アミド基が好ましく、アクリロイル基、メタアクリロイル基が特に好ましい。

10

【0027】

カチオン重合性基としては、例えば、エポキシ基（例えば、脂環式エポキシ基、グリシジルエーテル基）、オキセタニル基、ビニルエーテル基、イソブチレン基、シクロペンタジエン基が挙げられる。なかでも、エポキシ基、オキセタニル基が好ましい。

20

【0028】

低分子化合物の重量平均分子量は1000以下であるが、インクの連続吐出安定性とインクの保存安定性の観点から、600以下が好ましい。なお、下限としては、70以上が好ましく、300以上がより好ましい。1000を超えると、インクの連続吐出安定性およびインクの保存安定性などに劣る。重量平均分子量の測定方法は特に制限されず、公知のGPC装置などを用いて測定される。

なお、使用する低分子化合物が単分散系のものであれば、その分子量が上記範囲に含まれていればよい。

【0029】

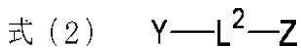
（好適態様）

30

上記低分子化合物の好適態様の一つとして、式(2)で表される低分子化合物が挙げられる。

【0030】

【化2】



【0031】

式(2)中、Yは重合性基を表す。重合性基の定義は、上述の通りである。

Zは、官能基Aを表す。官能基Aの定義は、上述の通りである。

L²は、単結合、または二価の連結基を表す。二価の連結基の定義は、上述の通りであり、好ましくはアルキレン基、-O-、-NH-、-C(=O)-、またはこれらを組み合わせた基である。

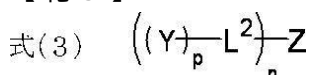
40

【0032】

上記低分子化合物の他の好適態様として、式(3)で表される低分子化合物が挙げられる。

【0033】

【化3】



【0034】

式(3)中、Y、ZおよびL²の定義は、式(2)中の定義と同様である。

50

p は、1 または 2 の整数を表す。

n は、1 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 3 である。ただし、n が 1 の場合は、p は 2 を表す。

【0035】

低分子化合物は、市販品でも、公知の合成方法によって得られた合成品であってもよい。なお、具体的には、2 - シアノエチルアクリレート、4 - シアノブチルアクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N - ビニルホルムアミド、(メタ)アクリル酸、オクチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリルアミド、デシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリルアミド、ドデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリルアミド、ラウリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

10

【0036】

また、市販品としては、信越化学工業社製 KA - 1003、KBM - 1003、KBE - 1003、KBM - 303、KBM - 403、KBE - 402、KBE - 403、KBM - 1403、KBM - 502、KBM - 503、KBE - 502、KBE - 503、KBM - 5103、KBM - 602、KBM - 603、KBE - 603、KBM - 903、KBE - 9103、KBM - 573、KBM - 575、KBM - 6123、KBE - 585、KBM - 703、KBM - 802、KBM - 803、KBE - 946、KBE - 9007 や、degussa 社製 FM205、FA201、FM202、FM204、FA204、FM101、SM001 や、ISP ジャパン社製 RAPICURE シリーズや、Rhodia 社製 SIPOMER PAM - 100、SIPOMER PAM - 200、SIPOMER PZ や、

20

【0037】

大阪有機化学社製 4 - HBA、HEA、HPA、ビスコート # 190、ビスコート # 2000、ビスコート # 2100、ビスコート # 2308、ビスコート # 2323、ビスコート # 2328、ビスコート 3PA や、共栄社化学社製 ライトアクリレート EC - A、ライトエステル HOA、ライトエステル HOP - A、ライトエステル HOP、ライトエステル HO、ライトエステル HOB - A、エポキシエステル M - 600A、ライトエステル HOA - MPE、ライトエステル HOA - MS、ライトエステル HO - MS、ライトエステル HO - HH、ライトエステル P - 1M、ライトアクリレート P - 1A、ライトエステル HOA - MPL や、新中村化学社製 NK エステル M - 20G、NK エステル M - 40G、NK エステル M - 90G、NK エステル M - 230G、NK エステル AMP - 20G、NK エステル AMP - 60G、NK エステル AMP - 90G、NK エコノマー AL - 4G、NK エコノマー AL - 8G、NK エコノマー AL - 12G、NK エコノマー ML - 4G、NK エコノマー ML - 8G、NK エコノマー ML - 12G、NK エステル AM - 30G、NK エステル A - OC - 18E、NK エステル OC - 18E、NK エステル A - SAL - 9E、トポレン M、NK エステル 702A、NK エステル CB - 1、NK エステル SA、NK エステル A - SA、NK エステル ACB - 3、NK エステル CB - 3、NK エステル CB - 23 や、

30

40

【0038】

セイメケミカル社製 VPA や、ダイセル化学工業社製 Ebecryl FA3、Ebecryl FA2D、Ebecryl FA1DT、Ebecryl 110、Ebecryl 112、EBECRYL 9270、ブラクセル FA5、ブラクセル FM5、ブラクセル FM5L、ブラクセル FA3、ブラクセル FA2D、ブラクセル FM3、ブラクセル FM3X、ブラクセル FM2D、ブラクセル FA1DDM、ブラクセル FM1D、ブラクセル FA10L、HEMAC や、東亜合成社製 アロニックス M - 101A、アロニックス M - 102、アロニックス M - 110、アロニックス M - 111、アロニックス M - 113、アロニックス M - 117、アロニックス M - 120、アロニックス M - 215、アロニックス M

50

- 5700、アロニックスM-5600、アロニックスM-5400、アロニックスM-5300や、ナガセケムテックス社製デナコールアクリレートDA-141、デナコールアクリレートDA-212、デナコールアクリレートDA-314や、

【0039】

日本油脂製ブレンマーPEシリーズ、ブレンマーAEシリーズ、ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ、ブレンマーAEPシリーズ、ブレンマーPPTシリーズ、ブレンマーPMEシリーズ、ブレンマーPOEPシリーズ、ブレンマーAOEPシリーズ、ブレンマーPLEシリーズ、ブレンマーALEシリーズ、ブレンマーPSEシリーズ、ブレンマーASEPシリーズ、ブレンマーKPEPシリーズ、ブレンマーANEシリーズ、ブレンマーPNEPシリーズ、ブレンマーPNPEシリーズ、ブレンマーANEPシリーズ、ブレンマーGLM、ブレンマーGLM-R、ブレンマーG-FA、ブレンマーG-O、ブレンマーG-SB、ブレンマーQA、ブレンマーE、ブレンマーPや、日立化成社製ファンクリルFA-314A、ファンクリルFA-318A、ファンクリルFA-512A、ファンクリルFA-314MT、ファンクリルFA-400Mや、三菱レイヨン社製アクリエステルHP、アクリエステルHO、アクリエステルHSS、アクリエステルHH、アクリエステルPAや、ユニケミカル社製ホスマーM、ホスマーCL、ホスマーPE、ホスマーPP、ホスマーPEDM、ホスマーPPDMなどが挙げられる。

10

【0040】

<高分子化合物>

本発明の下塗り層用インクには、重量平均分子量が1000超50000以下である高分子化合物が含有される。該高分子化合物をインク中に添加することにより、下塗り層の皮膜性を高め、また、下塗り層中で該高分子化合物が応力緩和の役割を果たし、後述する画像層との密着性向上に寄与している。

20

【0041】

該高分子化合物の重量平均分子量は1000超50000以下であり、画像形成用インクへの汎用性と、下塗り層用インク自体の連続吐出安定性およびインクの保存安定性がより優れる点から、2000~40000が好ましく、3000~25000がより好ましい。

重量平均分子量が1000以下の場合、画像形成用インクへの汎用性の点で劣ると共に、各種被記録媒体への画像密着性に劣る。重量平均分子量が50000超の場合、インクの連続吐出安定性および保存安定性が劣る。

30

なお、重量平均分子量の測定方法は特に制限されず、公知のGPC装置などを用いて測定される。

【0042】

高分子化合物の樹脂骨格は、均一なインク溶液を形成できる溶解性を有していれば特に限定されないが、例えば、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、クレゾール樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂などが挙げられる。なかでも、低分子化合物との相溶性、各種溶剤への可溶性に優れる点から、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂が好ましい。

40

【0043】

(好適態様)

高分子化合物の好適態様として、重合性基を有する高分子化合物が挙げられる。重合性基が高分子化合物中に導入されることにより、被記録媒体および画像層との密着性がより良好になると共に、高分子化合物間の架橋反応により下塗り層の強度も向上する。また、該高分子化合物を使用すると、下塗り層用インクがより硬化しやすくなり、硬化特性がより優れたものとなるため、結果として、得られる画像の光沢性向上も図られる。

重合性基の種類としては特に限定されないが、カチオン重合性基、ラジカル重合性基などが挙げられ、反応性の観点から、ラジカル重合性基が好ましい。ラジカル重合性基およびカチオン重合性基の定義および好適態様は、上記の低分子化合物中に含まれる該基の定義および好適態様と同じである。

50

【0044】

高分子化合物中に重合性基が導入される位置は特に限定されず、側鎖部、末端部のいずれでもよい。また、導入量に関しても特に限定されず、重合性基を有する繰り返し単位の含有量が、化合物中の全繰り返し単位に対して、1～20モル%であることが好ましい。

【0045】

高分子化合物のガラス転移点(T_g)は特に限定されないが、被記録媒体との密着性がより優れる点で、-60～40が好ましく、-30～30がより好ましい。ガラス転移温度が該温度範囲であれば、下塗り層の応力緩和特性がより優れるものとなり、結果的に画像密着性が向上する。

【0046】

高分子化合物は、市販品でも、公知の合成方法によって得られた合成品であってもよい。なお、市販品としては、EBECRYL 8200、EBECRYL 3708、NKオリゴUA-4200、または、光硬化技術データブック(テクノネット社)P83～P119に記載の各種オリゴマーなどが挙げられる。

【0047】

<光重合開始剤>

本発明の下塗り層用インクには、光重合開始剤が使用される。該光重合開始剤がインク中に含有されることにより、上述した低分子化合物と被記録媒体または画像層との密着性がより向上する。

使用される光重合開始剤は、公知の光重合開始剤を用いることができ、使用される低分子化合物および高分子化合物の種類、重合経路にあわせて適宜選択することができる。例えば、光照射によってラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤や、酸を生成する光カチオン重合開始剤などが挙げられる。

好ましい光重合開始剤としては(a)芳香族ケトン類、(b)芳香族オニウム塩化合物、(c)有機過酸化物、(d)ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、(e)ケトオキシムエステル化合物、(f)ボレート化合物、(g)アジニウム化合物、(h)メタロセン化合物、(i)活性エステル化合物、(j)炭素ハロゲン結合を有する化合物、などが挙げられる。

【0048】

<界面活性剤>

本発明の下塗り層用インクには、界面活性剤が使用される。該界面活性剤がインク中に含有されることにより、インクの連続吐出安定性に優れ、上述した低分子化合物と被記録媒体または画像層との密着性がより向上する。

使用される界面活性剤は、公知の界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤の例として、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などが挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコール誘導体が挙げられる。両性界面活性剤としては、例えば、長鎖アルキルのベタイン類が挙げられる。アンモニウムイオンを対イオンとするアニオン系界面活性剤としては、例えば、長鎖アルキル硫酸アンモニウム塩、アルキルアリアル硫酸アンモニウム塩、アルキルアリアルスルホン酸アンモニウム塩、アルキルリン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸系高分子のアンモニウム塩などが挙げられる。有機酸アニオンを対イオンとするカチオン系界面活性剤としては、例えば、長鎖アルキルアミンアセテート等が挙げられる。なお、上記以外にも、シリコーン系界面活性剤、含フッ素系界面活性剤、アクリル系界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤は、下塗り層の表面張力が、画像形成用インクの表面張力よりも高くなるように、種類、添加量を選択することが好ましい。該態様であれば、光沢などの画質がより向上する。

【0049】

<溶媒>

本発明の下塗り層用インクには、必要に応じて、溶媒を加えてもよい。該溶媒を含むこ

10

20

30

40

50

とにより、インクの連続吐出安定性、保存安定性がより向上する。

使用される溶媒の種類は特に限定されず、上記低分子化合物および高分子化合物の種類に応じて、適宜選択される。例えば、水や、エステル類（例えば、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチルなど）；3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなど）；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピルなどの2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチルなど）；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチルなど；エーテル類（例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなど）；ケトン類（例えば、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノンなど）；芳香族炭化水素類（例えば、キシレンなど）；ジシクロヘキシルメチルアミンなどの有機溶剤、などが好適に挙げられる。これらは1種または2種以上を併用して使用しても構わない。

これらの溶媒は、吐出までは液体として存在し、連続吐出安定性や保存安定性に寄与することが好ましい。特に、金属やガラスなどの非浸透性基材へ着弾後は、揮発することが好ましい。上記を考慮し、沸点（1気圧下）として130～200の溶媒を使用することが好ましい。

【0050】

（重合性化合物）

本発明の下塗り層用インクには、必要に応じて、上記低分子化合物および高分子化合物とは異なる、重合性化合物を加えてもよい。重合性化合物とは重合性基を有する化合物であるが、該重合性化合物は、上記低分子化合物中に含まれる官能基Aを有しておらず、重量平均分子量が1000以下の化合物を意味する。

重合性化合物としては、付加重合性化合物が好ましく、エチレン性不飽和化合物、および環状エーテル化合物が好ましい。エチレン性不飽和化合物は、ラジカル重合性化合物であり、1分子内にアクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニルオキシ基、N-ビニル基などのエチレン性不飽和結合を有する化合物である。

環状エーテル化合物としては、エポキシ化合物、脂環エポキシ化合物、およびオキサタン化合物などが挙げられる。

【0051】

重合性化合物中に含まれる重合性基の数は特に限定されないが、重合性基を2つ以上有する多官能性であってもよい。より具体的には、重合性化合物中に含まれる重合性基の数は、インク粘度を低く保ち、吐出安定性を向上させる点から、1～2が好ましく、1がより好ましい。

重合性化合物の好適態様としては、単官能性重合性化合物（単官能性モノマー）が挙げ

られる。該単官能性重合性化合物を使用すると、インクの保存安定性および連続吐出安定性の点で好ましい。

【0052】

重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル系モノマーが挙げられる。(メタ)アクリル系モノマーであるアクリレートモノマーおよびメタアクリレートモノマーとしては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、などの単官能のアクリレートまたはメタアクリレートや、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレートなどのアクリレートまたはメタアクリレートや、グリセリンやトリメチロールエタンなどの多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化して得られるトリメチロールプロパンPO(プロピレンオキサイド)変性トリ(メタ)アクリレートやトリメチロールプロパンEO(エチレンオキサイド)変性トリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号などの各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号などの各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類などの多官能のアクリレートやメタアクリレート、およびこれらの混合物を挙げることができる。

10

20

【0053】

本発明に用いることのできる環状エーテル化合物としては、単官能および多官能のエポキシ化合物が挙げられる。

単官能エポキシ化合物の例としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシデカン、等が挙げられる。

30

【0054】

また、多官能エポキシ化合物の例としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、等が挙げられる。

40

【0055】

<重合禁止剤>

本発明の下塗り層用インクには、保存性を高める、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐ観点から重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、TEMPO、TEMPO L等が挙げられる。

【0056】

<その他の成分>

50

本発明に下塗り層用インクには、上述した構成成分以外に、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩類、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのワックス類、ポリオレフィンやPET等の被記録媒体への密着性を改善するために重合を阻害しないタックファイヤーなどを含有させることができる。

【0057】

<下塗り層用インク>

本発明の下塗り層用インクは、上述した低分子化合物、高分子化合物、光重合開始剤、界面活性剤、およびその他の任意成分を含有する。

インク中における低分子化合物の含有量は、インク全量に対して、10質量%超90質量%以下である。なかでも、連続吐出安定性の点で、20~85質量%が好ましく、20~70質量%がより好ましい。含有量が10質量%以下の場合には、各種基材への密着性が低下する。含有量が90質量%を超えると、画像形成用インクへの汎用性が不足する。

【0058】

インク中における高分子化合物の含有量は、特に制限されないが、インクの連続吐出安定性および保存安定性がより優れる、並びに、被記録媒体と画像層との密着性がより優れる点で、インク全量に対して、2~20質量%が好ましく、4~15質量%がより好ましい。

【0059】

インク中における低分子化合物と高分子化合物との質量比（低分子化合物の質量/高分子化合物の質量）は、1超である。つまり、インク中においては、低分子化合物の質量が高分子化合物の質量よりも多い。1以下であると、連続吐出安定性と、各種基材への密着性との両立が困難となる。

なお、インクの連続吐出安定性および保存安定性がより優れる、並びに、被記録媒体と画像層との密着性がより優れる点で、上記質量比は、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、40以下が好ましく、30以下がより好ましい。

【0060】

インク中における光重合開始剤の含有量は、特に制限されないが、被記録媒体と画像層との密着性がより優れる点で、インク全量に対して、0.5~10質量%が好ましく、1~7質量%がより好ましい。

【0061】

インク中における界面活性剤の含有量は、特に制限されないが、被記録媒体と画像層との密着性がより優れる点で、インク全量に対して、0.01~2質量%が好ましく、0.03~1質量%がより好ましい。

【0062】

インク中における溶媒の含有量は、特に制限されないが、インクの連続吐出安定性および保存安定性がより優れる点で、インク全量に対して、10~80質量%が好ましく、20~70質量%がより好ましい。

【0063】

インク中における重合禁止剤の含有量は、特に制限されないが、インクの保存安定性がより優れる点で、インク全量に対して、0.1~2質量%が好ましく、0.3~1質量%がより好ましい。

【0064】

インク中における重合性化合物および/または溶媒の含有量は、特に制限されないが、インクの連続吐出安定性および保存安定性がより優れる、並びに、被記録媒体と画像層との密着性がより優れる点で、インク全量に対して、5~80質量%が好ましく、10~80質量%がより好ましく、20~70質量%がさらに好ましい。

重合性化合物と溶媒は、低分子化合物の性質、性能に併せて、どちらか一方を選択する事が好ましい。

【0065】

低分子化合物と重合性化合物との質量比（低分子化合物/重合性化合物）は特に制限さ

10

20

30

40

50

れないが、各種被記録媒体への密着性と、画像層との密着性の両立の点で、 $0.2 \sim 2.0$ が好ましく、 $0.3 \sim 1.0$ がより好ましい。

高分子化合物と重合性化合物との質量比（高分子化合物／重合性化合物）は特に制限されないが、吐出安定性と被記録媒体への密着性の両立の点で、 $0.05 \sim 0.5$ が好ましく、 $0.08 \sim 0.3$ がより好ましい。

【0066】

本発明の下塗り層用インクの製造には、公知のインクジェットインクの製造方法を適用することが可能である。例えば、液状の低分子化合物に、高分子化合物、光重合開始剤、および界面活性剤を溶解させた後、その他任意成分（例えば、重合性化合物、重合禁止剤）を溶解させて下塗り層用インクを調製することができる。

10

【0067】

<下塗り層用インクの物性値>

本発明の下塗り層用インクの物性値としては、インクジェットヘッドで吐出可能な範囲であれば特に限定されないが、インク粘度は安定吐出の観点から、 25 において $2 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、連続吐出安定性がより優れる点から、 $2 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。また、装置で吐出する際には、インクジェットインクの温度を $20 \sim 80$ の範囲でほぼ一定温度に保持することが好ましい。装置の温度を高温に設定すると、インクの粘度が低下し、より高粘度のインクを吐出可能となる。一方、装置の温度が高くなることにより、熱によるインクの変性や熱重合反応がヘッド内で発生することや、インクを吐出するノズル表面で溶剤が蒸発しやすくなることにより、ノズル詰まりが起こりやすくなるため、装置の温度は $20 \sim 80$ の範囲が好ましい。

20

【0068】

なお、粘度は、 25 に下塗り層用インクを保持した状態で、一般に用いられるE型粘度計（例えば、東機産業（株）製E型粘度計（RE-80L）を用いることにより測定される値である。

【0069】

また、下塗り層用インクの 25 の表面張力（静的表面張力）としては、非浸透性の被記録媒体に対する濡れ性の向上、および吐出安定性の点で、 $20 \sim 40 \text{ mN/m}$ が好ましく、 $20 \sim 35 \text{ mN/m}$ がより好ましい。また、装置で吐出する際には、下塗り層用インクの温度を $20 \sim 80$ の範囲で略一定温度に保持することが好ましく、そのときの表面張力を $20 \sim 40 \text{ mN/m}$ とすることが好ましい。

30

【0070】

下塗り層用インクの温度を所定精度で一定に保持するためには、インク温度検出手段と、インク加熱または冷却手段と、検出されたインク温度に応じて加熱または冷却を制御する制御手段とを備えていることが好ましい。あるいは、インク温度に応じてインクを吐出させる手段への印加工エネルギーを制御することにより、インク物性変化に対する影響を軽減する手段を有することも好適である。

【0071】

上述の表面張力は、一般的に用いられる表面張力計（例えば、協和界面科学（株）製、表面張力計FACE SURFACE TENS IOMETER CBVB-A3など）を用いて、ウィルヘルミー法で液温 25 、 $60\% \text{ RH}$ にて測定される値である。

40

【0072】

<画像形成用インク>

次に、本発明のインクジェット記録方法で使用される画像形成用インクについて詳述する。

本発明で使用される画像形成用インクは、上記の被記録媒体上に所望の画像層を形成することができるインクであれば、その種類は特に制限されず、公知のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどのインクを使用することができる。また、多色カラー記録に使用するためには、色相の異なるインク組成物を複数組み合わせる使用することが好ましく、上記インクをインクセットとして使用することも好ましい。

50

画像形成用インクの方法には、印刷物の使用される用途に応じて適宜最適な材料が選択されるが、通常、着色剤、重合性モノマー、光重合開始剤、界面活性剤、溶媒などが含有されることが好ましい。なお、上記低分子化合物および高分子化合物が含まれていてもよい。

以下に、各材料について詳述する。

【0073】

(着色剤)

着色剤の種類としては、特に制限はなく、公知の染料(水溶性染料または油溶性染料)、および顔料などから適宜選択して用いることができる。

画像形成用インク中の着色剤の含有量は、インク全量に対して、1~30質量%が好ましく、より好ましくは1.5~25質量%であり、特に好ましくは2~15質量%である。

10

【0074】

顔料としては、有機顔料、無機顔料のいずれも使用できるが、黒色顔料としては、カーボンブラック顔料等が好ましく挙げられる。また、一般には黒色、並びにシアン、マゼンタ、およびイエローの3原色の顔料が用いられる。その他の色相、例えば、赤、緑、青、茶、白などの色相を有する顔料や、金および銀色などの金属光沢顔料、無色または淡色の体質顔料なども目的に応じて用いることができる。

使用できる具体的な顔料としては、特開2010-18702号の段落[0019]~[0028]に記載の顔料などが挙げられる。

20

【0075】

(染料)

染料としては、例えば、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、アリールアゾ、ピラゾロトリアゾールアゾ、ピリドンアゾ等のアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントゲン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、等の染料が使用できる。

【0076】

(分散剤)

上記顔料を使用する場合は、インク中での顔料の分散性向上のために分散剤を使用することが好ましく、高分子分散剤を使用して顔料を分散することが好ましい。

30

本発明における「高分子分散剤」とは、重量平均分子量が1,000以上の分散剤を意味する。高分子分散剤の主鎖骨格は、特に制限は無いが、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリウレア骨格等が挙げられ、インク組成物の保存安定性の点で、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格が好ましい。

【0077】

高分子分散剤としては、ビッケミー社より市販されている湿潤分散剤DISPERBYKシリーズ、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より市販されているEFKAシリーズ、ルーブリゾール社より市販されているSolisperseシリーズなどが挙げられる。

40

【0078】

(重合性モノマー)

重合性モノマーとしては、公知の重合性モノマーが使用でき、使用される着色剤に応じて適宜選択される。例えば、ラジカル重合性モノマー、カチオン重合性モノマーなどが挙げられる。また、重合性モノマーとして、上述した低分子化合物、高分子化合物、重合性化合物などを含有していてもよい。

【0079】

(その他成分)

画像形成用インクに含有される光重合開始剤、界面活性剤、および溶媒などは、上記の

50

下塗り層用インクで使用される各種材料を使用することができる。

画像形成用インク中における各種化合物の含有量は特に制限されず、該インクを用いて得られる印刷物の用途に合わせて、適宜最適な量が選択される。

【0080】

<インクジェット記録方法>

本発明の下塗り層用インクを用いたインクジェット記録方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有する記録方法が好ましい。該インクジェット記録方法によって、得られた印刷物では、被記録媒体と画像層との密着性に優れる。

(下塗り層用インク付与工程) 被記録媒体上に、上記下塗り層用インクをインクジェット方式により付与する工程

(画像形成用インク付与工程) 上記付与された下塗り層用インクを硬化させることなく、該インク上に、画像形成用インクをインクジェット方式により付与する工程

(硬化工程) 上記下塗り層用インクおよび上記画像形成用インクに活性放射線を照射して硬化させる工程

以下、各工程で使用される材料、およびその手順について詳述する。

【0081】

<下塗り層用インク付与工程>

該工程は、下塗り層用インクをインクジェットノズルにより吐出して、被記録媒体上に該インクを着弾させ、インクを付与する工程である。

まず、使用される被記録媒体について詳述する。

【0082】

(被記録媒体)

本発明においては、被記録媒体として、浸透性の被記録媒体(浸透性基材)、非浸透性の被記録媒体(非浸透性基材)のいずれも使用することができる。中でも、本発明の効果がより顕著に奏される観点から、非浸透性の被記録媒体が好ましい。非浸透性の被記録媒体とは、実質的に液滴が浸透しない被記録媒体をいう。「実質的に浸透しない」とは、例えば、1分後の液滴の浸透率が5%以下であることをいう。

なお、被記録媒体の形状はインクジェット記録方式によりインクを付与することができれば、特に制限されないが、通常は、長尺状の基材が好ましい。

【0083】

浸透性の被記録媒体としては、例えば、普通紙、インクジェット専用紙などの多孔質紙、多孔質層を表面に設けたガラスや金属などの非浸透性媒体、および、その他液を吸収できる基材が挙げられる。

非浸透性の被記録媒体としては、例えば、アート紙、樹脂コート紙、合成樹脂、ゴム、ガラス、金属、陶器、木材等が挙げられる。また、本発明においては、機能付加の目的で、これら材質を複数組み合わせ合わせて複合化した被記録媒体も使用できる。

【0084】

合成樹脂としては、いかなる合成樹脂も使用可能であるが、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ジアセテート、トリアセテート、ポリイミド、セロハン、セルロイドなどが挙げられる。合成樹脂を用いた場合の被記録媒体の厚みや形状としては、特に限定されるものではなく、フィルム状、カード状、ブロック状のいずれの形状でもよく、また透明または不透明のいずれであってもよい。

【0085】

樹脂コート紙としては、例えば、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルム、および紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体等が挙げられる。特に好ましいのは、紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。

10

20

30

40

50

【0086】

金属としては特に制限はなく、例えば、アルミニウム、鉄、金、銀、銅、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、シリコン、鉛、亜鉛等、ステンレス、および、これらの複合材料が好適である。

【0087】

(インクジェット記録方式)

該工程で実施されるインクジェットノズルによる吐出の方式(インクジェット記録方式)は特に制限されず、例えば、静電力を利用してインクを吐出させる静電誘引方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変え、インクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、などの公知の方式が好適である。

10

以下に、該インクジェット記録装置について述べる。

【0088】

(インクジェット記録装置)

本発明のインクジェット記録方法に用いることができるインクジェット記録装置は特に制限はなく、目的とする解像度を達成し得る公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。すなわち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、いずれも、本発明のインクジェット記録方法の該工程における被記録媒体への下塗り層用インクの吐出を実施することができる。

20

【0089】

本発明で用いることができるインクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、活性放射線源を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本発明の下塗り層用インクを含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、piezo型のインクジェットヘッドからなる。

piezo型のインクジェットヘッドは、好ましくは1~100 p l、より好ましくは8~30 p lのマルチサイズドットを、好ましくは320×320~4,000×4,000 dpi、より好ましくは400×400~1,600×1,600 dpi、さらに好ましくは720×720 dpiの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうdpiとは、2.54cm当たりのドット数を表す。

30

【0090】

本発明においては、吐出される下塗り層用インクを一定温度にすることが望ましく、インクジェット記録装置には、下塗り層用インク温度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク(中間タンクがある場合は中間タンク)からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱および加熱を行うことができる。

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、下塗り層用インクの流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンクおよびインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断または断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、または、熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

40

【0091】

上記インクジェット記録装置を用いて下塗り層用インクの吐出する場合、下塗り層用インクを好ましくは25~80、より好ましくは25~50に加熱して、その粘度を、好ましくは3~20 m P a · s、より好ましくは3~15 m P a · sに下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明の下塗り層用インクとして、25におけるインク粘度が50 m P a · s以下であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。

50

【0092】

吐出時の下塗り層用インクの温度はできるだけ一定に保つことが好ましい。よって、本発明において、下塗り層用インクの温度の制御幅は、好ましくは設定温度の ± 5 、より好ましくは設定温度の ± 2 、さらに好ましくは設定温度 ± 1 とすることが適当である。

【0093】

本発明の下塗り層用インクは、被記録媒体の全面に付与されてもよいし、後述する画像層が形成される所定のパターン状の画像領域にのみに付与されてもよい。つまり、該下塗り層用インクは、画像様に付与されてもよい。

また、下塗り層用インクを被記録媒体上の画像層（画像）が形成される領域全面に付与してもよく、その一部分の領域に付与する形態であってもよい。

上述したように、下塗り層用インクには界面活性剤が含まれるため、その表面には該界面活性剤がブリードアウトしてくる場合が多い。特に、フッ素原子やケイ素原子を含む界面活性剤を使用した場合、より顕著に表面上に該界面活性剤が現れ、インクの表面張力が低下する。本発明者らは、下塗り層用インクの表面張力によって、画像形成用インクより形成される画像層の光沢が影響を受けることを見出した。具体的には、上記の特許文献1に開示されるような下塗り層用インクの表面張力が画像形成用インクの表面張力よりも小さくなる場合、その影響により下塗り層上に形成される画像層の表面凹凸が大きくなり、光沢感が若干損なわれることがある。

それに対して、本発明の下塗り層用インクを用いて、画像層が形成される領域の一部分の領域に下塗り層を形成した場合、下塗り層と画像層との接触面積が少なくなるため、上記のような光沢感が損なわれることが抑制されると共に、優れた画像密着性を達成することができる。従来公知の下塗り層を使用して光沢感を出すために被記録媒体上の下塗り層の面積を減らすと、実用上必要とされる画像密着性が得られなくなる。

【0094】

被記録媒体上の画像層が形成される領域中に下塗り層用インクが部分的に付与される場合、該インクより形成される下塗り層の該領域中における面積は、該全領域に対して、接着性の観点から、15%以上であることが好ましく、20%以上であることが好ましく、得られる画像層の光沢感の観点から、85%以下が好ましく、75%以下がより好ましい。

【0095】

被記録媒体上の画像層が形成される領域の一部に下塗り層用インクを付与する場合、そのインクの配置状態は特に制限されず、インクジェット方式により、被記録媒体の該領域上にドット状、格子状、網状などにインクを着弾させてもよい。このような配置でインクを被記録媒体上に着弾させると、下塗り層が該領域中においてドット状、格子状、網状に形成される。

格子状に下塗り層用インクを付与する場合、インク付与部分の線幅30~100 μm が好ましく、それぞれの線間隔は0.3~1.5mmが好ましい。また、ドット状に下塗り層用インクを付与する場合は、そのドットの大きさ（直径）は30~150 μm が好ましい。また、ドット間の距離は、50~300 μm が好ましい。

【0096】

一方、下塗り層用インクの表面張力を、画像形成用インクの表面張力より大きくすれば、画像層が形成される領域中における下塗り層の面積によらず、より優れた光沢を有する画像を得ることができる。つまり、該形態においては、画像層が形成される領域の全領域または一部に下塗り層が配置されれば、より優れた光沢を有する画像を得ることができる。

【0097】

後述するように本インクジェット記録方法において、被記録媒体上に付与された下塗り層用インクは硬化処理を受けずに、その上に画像形成用インクが付与される。

ただし、下塗り層用インクを付与した後、インクの硬化が起こらない条件で、必要に応

10

20

30

40

50

じて、含有される溶媒などを加熱や風乾して除去する乾燥処理を施してもよい（乾燥工程）。

【0098】

<画像形成用インク付与工程>

該工程は、被記録媒体上に付与された下塗り層用インクを硬化させることなく、該インク上に、画像形成用インクをインクジェット方式により付与する工程である。該工程では、下塗り層用インクに対して硬化処理を施さずに、下塗り層用インク上に、画像形成用インクを付与すると、両インクの界面が混じり合って両インクの混合層が形成される。その結果、下塗り層と画像層との密着性がより良好なものとなる。

上記の硬化処理とは、下塗り層用インクを硬化させる処理を意味し、加熱処理（熱硬化）や露光処理（光硬化）などが該当する。なお、硬化とは、熱や光などの処理が施されてインク成分が固まることを意味する。

【0099】

画像形成用インクを付与するインクジェット方式および装置に関しては、上述の通りである。

【0100】

画像形成用インクの付与量は特に限定されない。通常、画像形成用インクの付与量と下塗り層用インク付与量との質量比（画像形成用インク付与量/下塗り層用インク付与量）は、0.3～40の範囲にあることが好ましく、0.5～10の範囲にあることがより好ましい。

なお、上述したように、本発明の下塗り層用インクより形成される下塗り層はその面積が小さくても優れた接着性を有することから、下塗り層用インクにより形成される下塗り層を、画像層が形成される領域の全面に設けなくてもよい。つまり、上記比が、1超である場合であっても、画像層と被記録媒体との間で優れた密着性が発現される。

【0101】

本工程において画像形成用インクは、画像様に付与される。なお、該インクは下塗り層用インク上に付与されるが、本発明の効果を損なわない範囲において、下塗り層用インク以外の場所に付与してもよい。

【0102】

<硬化工程>

本工程は、上記工程によって得られた下塗り層用インクと画像形成用インクとに、活性放射線を照射して両インクを硬化させ、下塗り層と画像層とを含む硬化層を得る工程である。

被記録媒体上に付与された下塗り層用インクと画像形成用インクは、活性放射線を照射することによって硬化する。これは、本発明の下塗り層用インクに含まれる光重合開始剤が放射線の照射により分解して、ラジカルまたは酸などを発生し、低分子化合物および/または高分子化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。

【0103】

ここで、使用される活性放射線は、線、線、電子線、X線、紫外線、可視光、または赤外光などが使用され得る。活性放射線のピーク波長は、光重合開始剤の吸収特性にもよるが、150～500nmであることが好ましく、200～450nmであることがより好ましく、250～400nmであることが更に好ましい。

【0104】

また、本発明の下塗り層用インクは、画像形成用インクに対して、低出力の活性放射線であっても十分な感度を有するものである。したがって、照度や露光量、光源種は画像形成用インクの性能に沿った物を選択すればよい。

本発明の下塗り層用インクにおいては、露光面照度が、好ましくは10～4,000mW/cm²、より好ましくは20～2,500mW/cm²で硬化させることが適当である。

【0105】

活性放射線源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されている。

また、発光ダイオード（LED）およびレーザーダイオード（LD）を活性放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LEDおよび紫外LDを使用することができる。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。LED光源として特に好ましくは350～420nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

【0106】

下塗り層用インクおよび画像形成用インクは、このような活性放射線に、好ましくは0.01～120秒、より好ましくは0.1～90秒照射されることが適当である。

なお、下塗り層用インクおよび画像形成用インクに照射される積算光量としては、100～5000mJ/cm²が好ましく、500～2500mJ/cm²がより好ましい。

【0107】

活性放射線の照射条件および基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている。具体的には、下塗り層用インクおよび画像形成用インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査することによって行われる。活性放射線の照射は、下塗り層用インクおよび画像形成用インクの着弾後、一定時間（好ましくは0.01～5秒、より好ましくは0.01～3秒、更に好ましくは0.01～1秒、特に好ましくは0.01～0.5秒）をおいて行われることになる。このようにインクの着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。

また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインクが浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができるので好ましい。さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。国際公開第99/54415号パンフレットでは、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おり、このような硬化方法も、本発明のインクジェット記録方法に適用することができる。

【0108】

上述したようなインクジェット記録方法を採用することにより、表面の濡れ性が異なる様々な被記録媒体に対しても、着弾したインク組成物のドット径を一定に保つことができ、画質が向上する。

【0109】

本発明の画像形成用インクは、複数の色のインクを組み合わせることでインクセットとして使用することもできる。例えば、シアン色のインク、マゼンタ色のインク、イエロー色のインクとして使用することが例示できる。

また、ブラック色、ホワイト色のインクとともにインクセットとして使用することもできるし、ライトマゼンタ、ライトシアン等のインクとともにインクセットとして使用することもできる。

カラー画像を得るためには、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。明度の低いインクから順に重ねることにより、下部のインクまで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、密着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、1色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

このようにして、本発明の下塗り層用インクを用いて、活性放射線の照射により高感度で硬化することで、被記録媒体表面に画像を形成することができる。

【0110】

（他の態様）

本発明のインクジェット記録方法の他の態様としては、上記下塗り層付与工程の後に、該下塗り層用インクに活性放射線を照射して硬化させて下塗り層を得た後に、該下塗り層上に画像形成用インクを付与して、該インクに活性放射線を照射して硬化させて画像層を

10

20

30

40

50

形成する方法も挙げられる。活性放射線の照射方法などは、上述の通りである。

【0111】

<印刷物>

本発明の下塗り層用インクを用いて、上述したインクジェット記録方法により、被記録媒体と、下塗り層用インクから形成される下塗り層と、画像形成用インクから形成される画像層とを、この順で備える印刷物が得られる。該印刷物において、ガラスや金属などの様々な被記録媒体を使用しても、被記録媒体と画像層との間で優れた密着性が発現される。

下塗り層の厚みは特に制限されないが、通常は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましい。上記範囲であれば、様々な被記録媒体と画像層との優れた接着性が発現される。

画像層の厚みは特に制限されず、形成される画像に応じて適宜選択されるが、通常は、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0112】

上述したように、本発明の下塗り層用インクを、被記録媒体上の画像層が形成される領域の一部のみに付与してもよい。該形態の場合、下塗り層の面積は、画像層の面積よりも小さい。より具体的には、上述した通り、下塗り層の面積と画像層の面積との比（下塗り層/画像層）は、 $0.15 \sim 0.85$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.75$ がより好ましい。該範囲であれば、実用上十分な画像密着性を保ちつつ、画像層の光沢感がより優れたものとなる。

【実施例】

【0113】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

なお、高分子化合物の重量平均分子量は、ポリマーをTHF又はNMPに溶解させ、東ソー（株）製高速GPC（HLC-8220GPC）を用いて行った。なお、分子量はポリスチレン換算で計算した。

【0114】

<下塗り層用インクの調製>

下記の成分を表1に記載の配合割合で混合し、1時間攪拌した。その後、平均孔径 $0.25 \mu\text{m}$ のマイクロフィルターで減圧濾過して、下塗り層用インク（P-1～P-15、比較P-1～比較P-5）を調製した。

下塗り層用インクの調製に用いた各材料の詳細を以下に示す。

【0115】

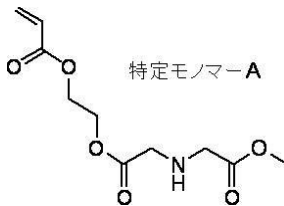
（低分子化合物（なお、以下の分子量は、重量平均分子量と同義である））

- ・KBM-5103：3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製）（分子量：234.3）
- ・ジメチルアミノエチルアクリレート（東京化成社製）（分子量：143.2）
- ・2-シアノエチルアクリレート（東京化成社製）（分子量：125.1）
- ・ライトエステルMTG-A：メトキシポリエチレングリコールアクリレート（共栄化学社製）（分子量：218.3）
- ・特定モノマーA：（下記構造）（分子量：245.2）
- ・EBECRYL 9270：ウレタンアクリレート（ダイセルサイテック社製）（平均分子量：1000）
- ・ホスマーM：アシッドホスホオキシエチルメタクリレート（ユニケミカル社製）（分子量：210.1）
- ・2-カルボキシエチルアクリレート（Aldrich社製）（分子量：144.1）
- ・グリセロールジメタクリレート（和光純薬工業社製）（分子量：228.2）
- ・KBE-303：2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン（信越化学工業社製）（分子量：288.5）

・ビスコート 3 P A : トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート (大阪有機化学社製) (分子量: 302.2)

【0116】

【化4】



10

【0117】

〔特定モノマーAの合成方法〕

イミノ二酢酸 40 g をクロロホルム 150 mL に溶解させ、メタノール 10.2 g、濃硫酸 1 mL を反応液に加え、反応液を 8 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温に戻し、NaCl aq / THF を用いて生成物を抽出し、有機層を濃縮した。その後、シリカゲルカラムで精製した後、イミノ二酢酸モノメチルエステルを単離した。

得られたイミノ二酢酸モノメチルエステル 30 g を THF 50 mL、塩化チオニル 50 mL に溶解させ、反応液を 4 時間過熱還流させた。反応終了後、反応液を室温に戻し、溶媒を減圧除去した。

得られた固形分を THF 100 mL に溶解し、2-ヒドロキシエチルアクリレート 24 g、トリエチルアミン 18 g を添加して、反応液を室温で 6 時間攪拌した。反応終了後、NaCl aq / THF を用いて生成物を抽出し、有機層を濃縮した。その後、シリカゲルカラムで精製して、特定モノマー A (46 g) を得た。

20

【0118】

(高分子化合物)

・E B E C R Y L 8200 : ウレタンアクリレート (ダイセルサイテック社製) (重量平均分子量: 8200)

・NKオリゴUA - 4200 : ウレタンアクリレート (新中村化学社製) (重量平均分子量: 1300)

・特定ポリマー A : (下記構造) (重量平均分子量: 12600)

30

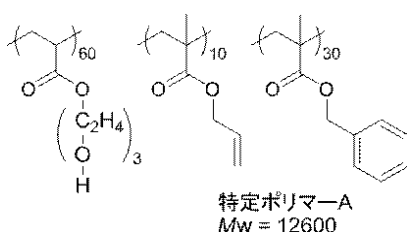
・E B E C R Y L 3708 : エポキシアクリレート (ダイセルサイテック社製) (重量平均分子量: 1500)

・ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド) (重量平均分子量: 20000)

・ポリメチルメタクリレート (重量平均分子量: 18000)

【0119】

【化5】



40

【0120】

〔特定ポリマーAの合成方法〕

500 mL の三口フラスコに、N, N - ジメチルアセトアミド 30 g を入れ、窒素気流下、65 °C まで加熱した。そこへ、トリエチレングリコールアクリレート (Aldrich 製) : 15 g、アリルメタクリレート (三菱レイヨン社製: アクリルエステル A) 1.5 g、ベンジルメタクリレート (和光純薬工業社製) 6.5 g、V-601 (和光純薬工業社製) 0.28 g の N, N - ジメチルアセトアミド 60 g 溶液を、4 時間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を更に 3 時間攪拌した。その後、室温まで反応液を冷却した。水

50

ノアセトニトリル = 1 / 1 (v / v) で再沈処理を行い、固形物を取り出し、特定ポリマー A (重量平均分子量 : 1 2 6 0 0) を 2 2 . 3 g 得た。なお、化学式中の数値は、各ユニット (繰り返し単位) のモル % を表す。

【 0 1 2 1 】

(光重合開始剤)

- ・ I R G A C U R E 3 7 9 (チバスペシャルティケミカルズ社製)
- ・ I R G A C U R E 8 1 9 (チバスペシャルティケミカルズ社製)
- ・ W P A G - 3 6 7 (和光純薬社製)
- ・ D A R O C U R I T X (チバスペシャルティケミカルズ社製)
- ・ D A R O C U R E D B (チバスペシャルティケミカルズ社製)
- ・ I R G A C U R E 9 0 7 (チバスペシャルティケミカルズ社製)

10

【 0 1 2 2 】

(界面活性剤)

- ・ B Y K - 3 2 3 (ビックケミー社製)
- ・ F - 7 8 1 F : メガファック F - 7 8 1 F (D I C 社製)
- ・ B Y K - 3 0 7 (ビックケミー社製)

【 0 1 2 3 】

(任意成分)

(溶媒)

- ・ 乳酸エチル (和光純薬社製)

20

(重合性化合物)

- ・ ジエチレングリコールモノメチルエーテル (和光純薬社製)
- ・ フェノキシエチルアクリレート (東京化成社製)
- ・ ネオペンチルグリコールジアクリレート (A l d r i c h 社製)
- ・ アロンオキセタン O X T - 2 2 1 : 3 - エチル - 3 { [(3 - エチルオキセタン - 3 - イル) メトキシ] メチル } オキセタン (東亜合成社製)
- ・ ジプロプレングリコールジアクリレート (A l d r i c h 社製)
- ・ S R - 9 0 0 3 : プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジアクリレート (S a r t m e r 社製)
- ・ n - ブチルアクリレート (和光純薬社製)
- ・ シクロヘキシルアクリレート (和光純薬社製)

30

(重合禁止剤)

- ・ F I R S T C U R E S T - 1 (C h e m F i r s t 社製)

【 0 1 2 4 】

< 粘度、表面張力の測定 >

上記で調製された下塗り層用インクの粘度、および表面張力を測定した。

インク粘度は、得られた下塗り層用インクを 2 5 に調温したまま、東機産業 (株) 製 E 型粘度計 (R E - 8 0 L) を用いて以下の条件で測定した。結果を表 1 に示す。

(測定条件)

- ・ 使用ロータ : 1 ° 3 4 ' × R 2 4
- ・ 測定時間 : 2 分間
- ・ 測定温度 : 2 5

40

【 0 1 2 5 】

表面張力は、得られた下塗り層用インクを 2 5 に調温したまま、協和界面科学 (株) 製表面張力計 (F A C E S U R F A C E T E N S I O M E T E R C B V B - A 3) を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

【表 1】

分類	名称	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	比較P-1	比較P-2	比較P-3	比較P-4	比較P-5	
低分子化合物	KEIM-5103	65	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65	65	-	-	-	65	93.4	-	
	ジメチルアミノエチルアクリレート	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-
	2-シアノエチルアクリレート	-	-	-	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ライトエステルMTG-A	-	-	-	-	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	特定モノマーA	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	EBECRYL 9270	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ホスマーM	-	-	-	-	-	-	-	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-カルボキシエチルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	40	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	グリセロールジメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	KBE-303	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	ビスコート3PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	乳糖エチル	-	24.4	65.4	-	-	71.45	-	-	54.3	40.8	-	-	52	-	-	-	65.4	-	-	-	-
	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	-	-	-	-	54.45	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	フェノキシエチルアクリレート	24.5	-	-	27.4	-	-	52.5	33	-	-	-	24.4	24.4	24.4	47.45	24.4	-	-	32.4	-	-
	ネオペンチルグリコールジアクリレート	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アロンキセタンOXIT-221	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	33.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ネブチルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65	-	-	-	-	
シクロヘキシルアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	24.95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ジプロピレングリコールジアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	59	
SR-9003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	
EBECRYL 8200	8	8	-	-	-	5	-	-	4	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	4	-	
NKオリエチンA-4200	-	-	7	5	-	-	-	5	-	3	-	-	-	-	-	-	17	-	-	-	-	
特定ポリマーA	-	-	-	-	10	-	-	8	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	
EBECRYL 3708	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	8	-	-	-	-	-	-	10	
ポリメチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
IRGACURE 379	2	2	2	-	2	2	1	4	-	-	-	-	-	2	2	4	2	2	2	2	2	
IRGACURE 819	-	-	-	2	2	2	3.5	1	0.5	1	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
WPAG-387	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
IRGACURE 907	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10	
DAROCUR ITX	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	5	
DAROCUR EDB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	5	
BYK-323	-	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	0.05	0.2	-	-	-	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	-	
F-781F	-	-	-	-	0.05	0.05	-	-	-	0.2	0.2	0.2	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	
BYK-307	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	1	
FIRSTCURE ST-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
低分子化合物質量/高分子化合物質量	8.13	8.13	3.57	13	3.3	4	2.5	6.6	10	8.33	15	3.33	8.13	8.13	2.5	-	0.88	-	23.4	1	-	
インク粘度:25℃(mP·s)	17.8	9.2	8.9	16.9	13.5	12.1	22.4	14.6	18.8	9.1	7.9	25.2	20.9	20.9	27.3	15.9	16.1	13.6	6.91	240	-	
表面張力:25℃(mN/m)	35.7	28.4	28.5	27.8	27.6	27.4	36.4	29.9	30.4	28.2	28.5	24.7	29.6	29.6	28.4	27.7	28.2	27.6	27.1	27.1	22	

数字は質量%を示す。

< インク保存安定性評価 >

上記で調製した下塗り層用インクを、蓋付きのガラス瓶に入れ、45度のオープン内に4週間放置した前後の粘度の変動率(%) [{(放置後粘度 - 放置前粘度) / 放置前粘度} × 100] が30%より小さければ「○」、30%以上100%未満であれば「△」、100%以上の時を「×」とした。結果を表2に示す。

【0128】

< 吐出安定性評価 >

インクジェットプリントヘッドCA3(東芝テック製)を搭載したJet Lyzer(ミマキエンジニアリング社製)を吐出電圧22V、吐出ドロップ数7ドロップに設定し、下塗り層用インクの粘度が10~12mP・sになる温度に制御し、60分間連続吐出して、下記の基準で評価した。尚、25℃(室温)にて10mP・s以下のインクに関しては25℃の温度制御にて評価を行った。

「○」: 正常に打滴されていた。または、僅かにミストの発生が観察されたが、吐出に影響が無い程度。インクジェット吐出性は極めて良い。

「△」: ミストの発生や飛翔曲がりが見られ、一部不吐ノズルが観察された。吐出性はやや悪いが、実用上問題ない範囲。

「×」: 吐出性は悪く、酷いミストの発生、飛翔曲がり、または不吐ノズルが多数発生した。

【0129】

【表 2】

評価法	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	比較P-1	比較P-2	比較P-3	比較P-4	比較P-5	
インク保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
連続吐出安定性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△	△	△	△	○	×	○	△	○	×

表2

表 2 より本発明の下塗り層用インクにおいては、優れたインク保存安定性および連続吐出安定性を示すことが確認された。

一方、低分子化合物の含有量が所定量より多い比較 P - 4 のインクにおいては、インク保存安定性に劣っていた。また、低分子化合物と高分子化合物との質量が 1 以下である比較 P - 2、および比較 P - 5 のインクにおいては、連続吐出安定性に劣っていた。

【 0 1 3 1 】

< 画像形成用インク >

画像形成用インクとして、以下の G - 1 ~ G - 3 のインクを用意した。

< G - 1 インク >

G - 1 インクとしては、以下のシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのインクからなるインクセット (Y、M、C、K) を用いた。なお、該 G - 1 インクは、特開 2 0 0 8 - 2 3 0 2 1 6 号の実施例 1 で使用されているインクと同じである。

10

以下に、それぞれのインクの調製について詳述する。

【 0 1 3 2 】

(シアン顔料分散物 D - 1 の調製)

P B 1 5 : 3 (I R G A L I T E B L U E G L O ; チバススペシャルティケミカルズ社製) 1 6 g、ジプロピレングリコールジアクリレート (D P G D A ; ダイセルサイテック (株) 製) 4 8 g、および、ソルスパス 3 2 0 0 0 (ゼネカ (株) 社製) 1 6 g を混合し、スターラーで 1 時間攪拌した。攪拌後の混合物をアイガーミルにて分散し、シアン顔料分散物 D - 1 を得た。

20

ここで、分散条件は、直径 0 . 6 5 m m のジルコニアビーズを 7 0 % の充填率で充填し、周速を 9 m / s とし、分散時間 1 時間とした。

【 0 1 3 3 】

(シアンインクジェット記録用インクの調製)

下記組成の成分を攪拌混合し溶解して、シアン画像記録用のインクを調製した。シアンインクジェット記録用インクの表面張力 (2 5) は 2 7 m N / m であり、粘度 (2 5) は 1 5 m P a · s であった。

(組成)

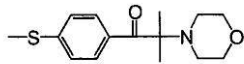
- ・ 上記のシアン顔料分散物 D - 1 ... 2 . 1 6 g
- ・ ジプロピレングリコールジアクリレート (重合性化合物) ... 9 . 8 4 g
- (D P G D A ; ダイセルサイテック (株) 製)
- ・ 重合開始剤 I r g 9 0 7 ... 1 . 5 g
- (チバススペシャルティケミカルズ社製)
- ・ 増感剤ダロキュア I T X ... 0 . 7 5 g
- (チバススペシャルティケミカルズ社製)
- ・ 増感剤ダロキュア E D B ... 0 . 7 5 g
- (チバススペシャルティケミカルズ社製)

30

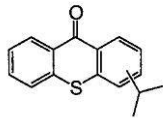
【 0 1 3 4 】

【化 6】

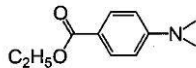
Irg907



ダロキュアITX



ダロキュアEDB



【 0 1 3 5 】

(マゼンタ顔料分散物 D - 2 の調製)

上記シアン顔料分散物 D - 1 の調製において、顔料である PB 15 : 3 (IRGALITE BLUE GLO; チバスペシャルティケミカルズ社製) を PV 19 (CINQUASIA MAGENTA RT - 355 D; チバスペシャルティケミカルズ社製) に代え、分散剤であるソルスパー S 32000 を BYK 168 (ビッケミー社製) に代えたこと以外は、シアン顔料分散物 D - 1 と同様にして、マゼンタ顔料分散物 D - 2 を調製した。

【 0 1 3 6 】

(マゼンタインクジェット記録用インクの調製)

下記組成の成分を攪拌混合し溶解して、マゼンタ画像記録用のインクを調製した。マゼンタインクジェット記録用インクの表面張力 (25) は 27 mN / m であり、粘度 (25) は 16 mPa · s であった。

(組成)

- | | |
|---|--------------|
| ・ 上記のマゼンタ顔料分散物 D - 2 | ... 5 . 86 g |
| ・ ジプロピレングリコールジアクリレート (重合性化合物)
(DPGDA; ダイセルサイテック(株)製) | ... 6 . 14 g |
| ・ 重合開始剤 I r g 9 0 7
(チバスペシャルティケミカルズ社製) | ... 1 . 5 g |
| ・ 増感剤ダロキュア I T X
(チバスペシャルティケミカルズ社製) | ... 0 . 75 g |
| ・ 増感剤ダロキュア E D B
(チバスペシャルティケミカルズ社製) | ... 0 . 75 g |

【 0 1 3 7 】

(イエロー分散物 D - 3 の調製)

シアン顔料分散物 D - 1 の調製において、顔料である PB 15 : 3 (IRGALITE BLUE GLO; チバスペシャルティケミカルズ社製) を PY 155 (NOVOPE RM YELLOW 4G01; クラリアント社製) に代え、分散剤であるソルスパー S 32000 を BYK 168 (ビッケミー社製) に代えたこと以外は、シアン顔料分散物 D - 1 と同様にして、イエロー顔料分散物 D - 3 を調製した。

【 0 1 3 8 】

(イエローインクジェット記録用インクの調製)

下記組成の成分を攪拌混合し溶解して、イエロー画像記録用のインクを調製した。イエローインクジェット記録用インクの表面張力 (25) は 27 mN / m であり、粘度 (25)

10

20

30

40

50

5) は $16 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

(組成)

- ・上記のイエロー顔料分散物 D - 3 ... 4 . 6 8 g
- ・ジプロピレングリコールジアクリレート (重合性化合物) ... 7 . 3 2 g
(DPGDA ; ダイセルサイテック (株) 製)
- ・重合開始剤 I r g 9 0 7 ... 1 . 5 g
(チバススペシャルティケミカルズ社製)
- ・増感剤ダロキュア I T X ... 0 . 7 5 g
(チバススペシャルティケミカルズ社製)
- ・増感剤ダロキュア E D B ... 0 . 7 5 g

10

【0139】

(ブラック分散物 P - 4 の調製)

シアン顔料分散物 D - 1 の調製において、顔料である PB 1 5 : 3 (I R G A L I T E B L U E G L O ; チバススペシャルティケミカルズ社製) をカーボンブラック (S P E C I A L B L A C K 2 5 0 ; デグサ社製) に代え、分散剤であるソルスパー S 3 2 0 0 0 (ゼネカ (株) 社製) 1 6 g を、ソルスパー S 3 2 0 0 0 (ゼネカ (株) 社製) 1 4 g およびソルスパー S 5 0 0 0 (ゼネカ (株) 社製) 2 g に代えたこと以外は、シアン顔料分散物 D - 1 と同様にして、ブラック顔料分散物 D - 4 を調製した。

20

【0140】

(ブラックインクジェット記録用インクの調製)

下記組成の成分を攪拌混合し溶解して、ブラック画像記録用のインクを調製した。ブラックインクジェット記録用インクの表面張力 (2 5) は $27 \text{ mN} / \text{m}$ であり、粘度 (2 5) は $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

(組成)

- ・上記のブラック顔料分散物 D - 4 ... 3 . 3 g
- ・ジプロピレングリコールジアクリレート (重合性化合物) ... 8 . 7 g
(DPGDA ; ダイセルサイテック (株) 製)
- ・重合開始剤 I r g 9 0 7 ... 1 . 5 g
(チバススペシャルティケミカルズ社製)
- ・増感剤ダロキュア I T X ... 0 . 7 5 g
(チバススペシャルティケミカルズ社製)
- ・増感剤ダロキュア E D B ... 0 . 7 5 g
(チバススペシャルティケミカルズ社製)

30

【0141】

< G - 2 インク >

G - 2 インクとして、U V i j e t K O シリーズ (Y , M , C , K) (富士フイルム社製) を使用した。使用される各インクの表面張力 (2 5) は $33.5 \sim 34.5 \text{ mN} / \text{m}$ であった。

40

【0142】

< G - 3 インク >

重量比が、カーボンブラック 2 0 % 、分散剤 (アビシア社製、ソルスパー S 2 4 0 0 0) 3 % となるように、アクリルモノマー (1 , 9 - ノナンジオールジアクリレート) (大阪有機化学工業社製 V # 2 6 0) に順次投入し分散処理を行い、顔料分散液を得た。

得られた顔料分散液 5 0 % 、トリアクリロイルオキシエチルフォスフェート (大阪有機化学工業社製、ビスコート # 3 P A) 5 % 、ポリエステルアクリレート (東亜合成社製、アロニックス M 8 0 3 0) 5 % 、光重合開始剤 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製、イルガキュア 8 1 9) 3 部を、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート (大阪有機化学工業社製、H P A) に順次投入し、十分に攪拌、溶解した後、 $10 \mu \text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過することにより G - 3 インク (紫外線硬化型インクジェットインク) を

50

得た。

なお、該 G - 3 インクは、特開 2 0 0 5 - 1 2 6 5 4 0 号の実施例 1 で使用されているインクと同じである。

【 0 1 4 3 】

< 評価画像描画方法 >

上述したインクと、 piezo 型インクジェットヘッドを 5 個有するインクジェット記録実験装置とを用いて、被記録媒体への記録を行った。

最初に描画を開始するインクジェットヘッドに下塗り層用インクを充填、その他 4 個のヘッドに Y M C K の画像形成用インクを充填した。G - 3 インクに関しては K のみを充填した。

装置中のインク供給系は、元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、piezo 型のインクジェットヘッドから成り、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までを断熱および加温を行った。温度センサーは、インク供給タンクおよびインクジェットヘッドのノズル付近にそれぞれ設け、下塗り層用インク用ノズルは、下塗り層用インクの粘度が $10 \sim 12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ になるように温度制御を行い (25 で $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下のインクに関しては 25 に制御)、画像形成用インク用ノズル部分は常に 45 ± 2 となるように制御した。piezo 型のインクジェットヘッドは、 $8 \sim 30 \text{ pL}$ のマルチサイズドットを $720 \times 720 \text{ dpi}$ の解像度で射出できるように駆動した。

【 0 1 4 4 】

下塗り層用インクが画像形成用インクより先に着弾する様に描画を行い、着弾後は UV 光を露光面照度 $1,630 \text{ mW} / \text{cm}^2$ に集光し、被記録媒体上にインクが着弾した 0.1 秒後に照射が始まるよう露光系、主走査速度および射出周波数を調整した。また、画像に照射される積算光量を $4,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ となるようにした。この時に形成される画像形成用インクの膜厚が $12 \mu\text{m}$ になる様に画像濃度を調製した。また、下塗り層の膜厚は、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ になるように調製された。

紫外線ランプには、HAN 250NL ハイキュア水銀ランプ (ジーエス・ユアサコーポレーション社製) を使用した。なお、本発明でいう dpi とは、 2.54 cm 当たりのドット数を表す。

【 0 1 4 5 】

下塗り層用インクの画像パターンは、画像形成用インクと同じ画像のパターンであるパターン 1 と、画像形成用インクと同じ画像パターンであるが、描画ドットの密度を 30% まで低下させたパターン 2、画像層が形成される領域中に、線幅 $60 \mu\text{m}$ 、線間 $500 \mu\text{m}$ のグリッドパターン (格子パターン) を設けるパターン 3 の 3 種類を用いた。

つまり、パターン 1 では、下塗り層は、画像層と同じように画像様に被記録媒体上に形成された。また、パターン 2、3 は、画像層が形成される領域の一部に下塗り層を設ける態様に該当する。該パターン 2 および該パターン 3 においては、被記録媒体上の画像層と下塗り層との面積比 (下塗り層面積 / 画像層面積) は、それぞれ 0.3 と 0.22 であった。

なお、パターン 1 での画像形成用インクの付与量と下塗り層用インク付与量との質量比 (画像形成用インク付与量 / 下塗り層用インク付与量) は略 0.35 で、パターン 2 およびパターン 3 での上記質量比は、それぞれ 1.1 および 1.5 であった。

【 0 1 4 6 】

上記評価画像描画方法中の被記録媒体として、ガラス (ソーダガラス: 日本板硝子社製)、アルミニウム (三菱アルミニウム社製)、ステンレス (SUS 304: 日本冶金工業社製) を使用し、表 3 に示すインクと被記録媒体との組み合わせにて、以下の光沢、密着性評価を実施した。

【 0 1 4 7 】

< 画像光沢評価 >

Y M C K 4 色の 100% 打滴画像を作製し、4 色が混合したブラックの箇所を光沢度計

10

20

30

40

50

I G 4 1 0 (H O R I B A 社 製) を 用 い て J I S K 5 6 0 0 で 規 定 さ れ て い る 6 0 度 光 沢 度 で グ ロ ス 感 を 評 価 し た。

表 3 中、「」は 6 0 度 光 沢 度 5 5 以 上、「」は 6 0 度 光 沢 度 4 5 以 上 5 5 未 満、「」は 6 0 度 光 沢 度 3 5 以 上 4 5 未 満、「x」は 6 0 度 光 沢 3 5 未 満 に 対 応 し、実 用 上「」以上である事が必要である。

【 0 1 4 8 】

< 画 像 密 着 性 評 価 >

表 3 に 示 す イ ン ク と 被 記 録 媒 体 と を 用 い て 得 ら れ た、画 像 を 有 す る 印 刷 物 を 用 い て、J I S K 5 6 0 0 5 6 ((I S O 2 4 0 9) ク ロ ス カ ッ ト 法、E l c o m e t e r 社 I S O 付 着 テ ー プ / S T A N D A R D 使 用) に 従 っ て、画 像 密 着 性 を 評 価 し た。

な お、G - 1 イ ン ク か ら G - 3 イ ン ク ま で の そ れ ぞ れ の イ ン ク セ ッ ト (Y M C K 4 色) を 用 い て、上 記 方 法 に 従 っ て そ れ ぞ れ 単 色 画 像 を 形 成 さ せ、各 色 に 関 し て 上 記 画 像 密 着 性 試 験 を 行 い、画 像 密 着 性 が 最 も 弱 か っ た 色 の 結 果 を 表 3 に 反 映 し て い る。

表 3 中、「」は J I S K 5 6 0 0 5 6 に お い て 分 類 0 に、「」は 評 価 1、「」は 2 ~ 3 に、「」は 分 類 4 に、「x」は 分 類 5 に そ れ ぞ れ 対 応 す る。

な お、実 用 上、「」以 上 の 評 価 で あ る 事 が 必 要 で あ り、「」ま た は「」で あ る こ と が 好 ま し い。

【 0 1 4 9 】

【 表 3 】

No.	下塗り層用インク		画像形成用 インク	画像光沢	画像密着性		
	インク種類	画像パターン			ガラス	アルミニウム	ステンレス
実施例1	P-1	1	G-1	◎	◎◎	◎◎	◎◎
実施例2	P-1	1	G-2	◎	◎◎	◎◎	◎◎
実施例3	P-1	2	G-1	○	◎◎	◎◎	◎◎
実施例4	P-1	2	G-2	◎	◎◎	◎◎	◎
実施例5	P-1	3	G-1	○	◎◎	◎◎	◎◎
実施例6	P-1	3	G-2	◎	◎◎	◎◎	◎
実施例7	P-2	1	G-1	○	◎◎	◎◎	◎◎
実施例8	P-2	1	G-2	○	◎◎	◎◎	◎
実施例9	P-2	2	G-1	○	◎◎	◎◎	◎◎
実施例10	P-2	2	G-2	◎	◎◎	◎◎	◎
実施例11	P-3	1	G-1	○	○	◎	◎
実施例12	P-4	1	G-1	○	○	◎	◎
実施例13	P-5	1	G-2	○	◎	◎	◎
実施例14	P-6	1	G-2	○	◎	◎	○
実施例15	P-7	1	G-1	◎	◎◎	◎	◎
実施例16	P-8	1	G-1	◎	○	◎◎	◎◎
実施例17	P-9	1	G-1	○	○	◎	○
実施例18	P-10	1	G-2	○	◎	○	◎
実施例19	P-11	2	G-2	◎	◎◎	◎◎	◎
実施例20	P-12	1	G-1	△	◎	◎◎	◎
実施例21	P-13	1	G-1	△	◎◎	◎◎	◎
実施例22	P-14	1	G-1	△	◎◎	◎◎	◎
実施例23	P-15	1	G-2	○	◎◎	◎	○
比較例1	無	-	G-1	x	x	x	x
比較例2	無	-	G-2	○	x	x	x
比較例3	無	-	G-3	△	x	△	△
比較例4	比較P-1	1	G-1	△	△	x	△
比較例5	比較P-2	1	G-1	△	○	○	△
比較例6	比較P-3	1	G-1	△	x	○	△
比較例7	比較P-4	1	G-1	△	◎	○	○
比較例8	比較P-5	1	G-1	△	△	○	△
比較例9	比較P-5	2	G-1	△	x	△	△

【 0 1 5 0 】

上 記 表 3 に 示 す よ う に、本 発 明 の 下 塗 り 層 用 イ ン ク を 用 い た 実 施 例 1 ~ 2 3 に お い て は、非 吸 収 性 の 被 記 録 媒 体 に 該 当 す る ガ ラ ス、ア ル ミ ニ ウ ム、お よ び ス テ ン レ ス の い ず れ に お い て も、優 れ た 画 像 層 の 密 着 性 が 発 現 す る こ と が 確 認 さ れ た。特 に、シ ラ ン カ ッ プ リ ン

グ基、ウレタン基、リン酸基を有する低分子化合物を使用すると、その効果がより顕著となる。また、併用する高分子化合物において、ガラス転移点が40以下を示すものに関しては、画像形成用インクへの汎用性が向上し、画像密着性もより向上した。さらに、重合性基を有する高分子化合物を使用すると、画像光沢がより向上した。なお、例えば、実施例19に示すように、本発明の下塗り層用インクの表面張力が画像形成用インクの表面張力よりも小さい場合でも、画像パターンを変更すれば、接着性を落とさずに画像光沢を向上させることができる。

【0151】

一方、比較例1～3に示すように、下塗り層がない場合は、いずれの被記録媒体においても十分な画像密着性は発現されなかった。

また、本発明の下塗り層用インクの構成を満たさない比較P-1～比較P-3、および比較P-5においては、いずれかの被記録媒体において、十分な画像密着性を示さなかった。なお、比較P-4では、被記録媒体に対して良好な画像密着性を示すものの、上記表2中に示すようにインク自体の保存安定性が十分ではなく、実用的でない。

【0152】

なお、上記比較例3は、特開2005-126540号の実施例1の態様に該当する。該文献においては、非吸収材料への定着性が良好な紫外線硬化型インクジェットインク組成物が開示されているが、上記の密着性試験によれば、必ずしも十分な画像密着性を有していないことが分かった。

さらに、上記比較例8で使用される比較P-5は、特開2008-230216号の実施例欄に記載の下塗り液II-8に該当する。該下塗り液を使用した場合、ガラス、ステンレスなどの被記録媒体に関しては、必ずしも十分な画像密着性を示さず、本発明の下塗り層用インクを使用した場合に比べて効果の点で劣っていた。

10

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AD09 AE04 AE05 BC12 BC57 BE12 BE27 BE28 EA04 EA46
GA24