

(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2005-126507

(P2005-126507A)

(43) 公開日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00 A	2H086
B41M 5/00	B41M 5/00 E	4J039
	B41J 3/04 IO1Y	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2003-361592 (P2003-361592)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年10月22日(2003.10.22)	(72) 発明者	荅口 典之 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	飯島 裕隆 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	川島 保彦 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タテクノロジーセンター株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA13 FA13 FC02 2H086 BA02 BA05 BA59 BA60 BA61 BA62
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、様々な記録媒体に印字が可能で、裏抜け耐性、画像擦過耐性、給紙適合性、出射性に優れたインクジェット用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することである。

【解決手段】 インクジェット記録で用いるインクジェット用インクであって、少なくともオイルゲル化剤と活性光線により硬化する活性光線硬化型組成物とを含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクジェット記録で用いるインクジェット用インクであって、少なくともオイルゲル化剤と活性光線により硬化する活性光線硬化型組成物とを含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 2】

インクの相転移温度が、40 以上、80 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 3】

インクの相転移温度 + 5 の温度におけるインク粘度が、1 ~ 10 mPa・s であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット用インク。 10

【請求項 4】

前記オイルゲル化剤の含有量が、0.3 ~ 15 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 5】

前記オイルゲル化剤の融点が、40 ~ 90 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 6】

前記活性光線が紫外線であって、かつ前記活性光線硬化型組成物がカチオン重合性組成物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。 20

【請求項 7】

少なくとも 1 種の光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 8】

インクジェット記録ヘッドより、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクを、記録媒体上に出射して記録を行うインクジェット記録方法であって、該インクジェット用インクが該記録媒体上に着弾した後、10 秒以内に活性光線を照射することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】

インクジェット記録ヘッドより、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクを、記録媒体上に出射して記録を行うインクジェット記録方法であって、該インクジェット記録ヘッドがラインヘッド方式であることを特徴とするインクジェット記録方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規のインクジェット用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【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では、用いることのできる記録媒体が制限されること、記録媒体のコストアップ等が問題となる。 40

【0004】

一方、オフィスにおいては、記録媒体（例えば、普通紙、コート紙、アート紙、普通紙両面印刷等）の制約を受けずに高速フルカラー印字が行えるシステムのニーズが益々高まりつつある。電子写真方式では、1分当たりA4サイズで100枚の印字が可能な高速タイプがあるが、その印字はモノクロ画像に限られており、カラー印字において印字の高速化、装置の簡便性、コスト、消費電力等のいずれの要求を満たすためには、その技術的な課題が未だ多く、ユーザーの要望を満足するには至っていないのが現状である。

【0005】

インクジェット方式においても、水性インクを用いた場合、普通紙ではインク中の水の乾燥時間が長いため、高速印字には不適であること、また、水性インクや油性インクを用いた場合、インク吸収層を持たないコート紙等の記録媒体では、インク液滴ハジキやインクの乾燥不良を招く結果となる。また、揮発性溶媒を含有して乾燥性を高めた油性インクは、乾燥の際に外界に多量の揮発性溶媒を放出するため、環境に優しい方法とは言い難い。

10

【0006】

上記課題を踏まえて、専用紙とは異なる記録媒体へ、インクジェット記録方式により画像記録する方法が提案されている。例えば、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インクジェット方式などである。

20

【0007】

具体的には、インク中にゲル化剤としてアルキルアリアルシクロアルカノールを含み、ゲル化剤の固化能を利用して、インクの色ドット間での滲みを改良する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、上記提案されている方法では、インク固化能としてゲル化剤のみを使用しており、インク固化能が十分ではないため、特に、高速印字において普通紙等を用いて高速で搬送した場合、記録媒体上からインク画像が剥離してしまう問題点を抱えている。また、上記特許文献1においては、インク中にゲル化剤と共に活性光線硬化型組成物を用いることに関し、一切の言及がなされていない。

【0008】

一方、低融点ワックスと紫外線硬化樹脂を含む常温固体インクを120に加熱して溶解させて市販の上質紙に印字を行った後、紫外線を照射して、画像滲み、裏移り、定着性を改良する手段が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、120という高温に加熱するため、インクジェット印字装置のヘッドの耐熱性、インク供給系の部材に負荷がかかり、印字装置の耐久性に難がある。更に、ワックス類を60質量%と多量に含有しているため、弾性に劣るワックスの物性に支配され、高速印字において普通紙を高速搬送した場合、インク表面に割れが生じてしまうという欠点がある。また、本発明に係るオイルゲル化剤を含むことは、全く示唆されていない。

30

【0009】

また、光電変換素子の電解質にゲル化剤を添加してゲル電解質を形成し、光電流密度の低下を防止する技術が開示されている（例えば、特許文献3参照。）が、インクジェット

40

【0010】

また、有機溶媒、着色剤、紫外線硬化組成物を含むインクジェットインクを、ポリエチレンテレフタレートフィルム、塩化ビニルシート等に印字して、紫外線照射装置により紫外線を照射して硬化させ、指触乾燥評価によるインク定着性、メタノールラビング評価による耐溶剤性を向上させる技術が開示されている（例えば、特許文献4参照。）が、これらの構成を普通紙印字に適用した場合、インク着弾から紫外線照射までのタイムラグ中に、インクの普通紙への浸透が発生し、インクの裏抜けが生じて、普通紙両面印字が行えないという問題がある。

【0011】

50

また、重量平均分子量が500～30000である(メタ)アクリル酸系共重合体を含むホットメルトインクを120℃に加熱して普通紙に付与し、折り曲げ耐性、耐擦り性、コピー給紙適合性を向上させる技術が開示されている(例えば、特許文献5参照。)。前記と同様に120℃の高温に加熱するため、インクジェット印字装置のヘッドの耐熱性、インク供給系の部材に負荷がかかり装置耐久性に難がある。また、コート紙に印字した場合、液滴着弾時のインク盛り上がり形状に由来すると推定される画像擦過性の劣化の問題がある。

【特許文献1】特開平11-315245号公報

【特許文献2】特開平7-186515号公報

【特許文献3】特開平11-185836号公報

10

【特許文献4】特開2002-241654号公報

【特許文献5】特開2000-72992号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、様々な記録媒体に印字が可能で、裏抜け耐性、画像擦過耐性、給紙適合性、出射性に優れたインクジェット用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

20

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

(請求項1)

インクジェット記録で用いるインクジェット用インクであって、少なくともオイルゲル化剤と活性光線により硬化する活性光線硬化型組成物とを含有することを特徴とするインクジェット用インク。

(請求項2)

インクの相転移温度が、40℃以上、80℃以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク。

(請求項3)

インクの相転移温度+5℃の温度におけるインク粘度が、1～10mPa・sであることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用インク。

30

(請求項4)

前記オイルゲル化剤の含有量が、0.3～15質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

(請求項5)

前記オイルゲル化剤の融点が、40～90℃であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

(請求項6)

前記活性光線が紫外線であって、かつ前記活性光線硬化型組成物がカチオン重合性組成物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

40

(請求項7)

少なくとも1種の光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のインクジェット用インク。

(請求項8)

インクジェット記録ヘッドより、請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット用インクを、記録媒体上に出射して記録を行うインクジェット記録方法であって、該インクジェット用インクが該記録媒体上に着弾した後、10秒以内に活性光線を照射することを特徴とするインクジェット記録方法。

(請求項9)

インクジェット記録ヘッドより、請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット用

50

インクを、記録媒体上に出射して記録を行うインクジェット記録方法であって、該インクジェット記録ヘッドがラインヘッド方式であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、様々な記録媒体に印字が可能で、裏抜け耐性、画像擦過耐性、給紙適合性、出射性に優れたインクジェット用インク及びそれを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、少なくともオイルゲル化剤と、活性光線により硬化する活性光線硬化型組成物とを含有するインクジェット用インクにより、様々な記録媒体に印字が可能で、裏抜け耐性、画像擦過耐性、高速印字適性に優れたインクジェット用インクを実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

【0017】

インクジェット用インクとして、オイルゲル化剤と活性光線により硬化する活性光線硬化型組成物とを含有することにより、上記課題が解決できるその詳細な理由に関しては、

【0018】

すなわち、インクジェット用インクにオイルゲル化剤を用いることにより、普通紙を含めた記録媒体上にインク液滴が着弾した段階で、インク液滴の固化が極めて短時間に完遂し、この結果、インク液滴成分の拡散や普通紙を用いた場合の裏抜けの発生を効果的に防止することができる。しかしながら、オイルゲル化剤による転相（ゾルゲル）のみでは、形成された画像皮膜の強度が不十分であり、インク中に同時に含まれる活性光線硬化型組成物を、紫外線等の照射により硬化させることにより、画像擦過性に優れた最終画像を得ることができるものである。この様な特性を有する画像形成により、高速印字を行っても、印字画像剥がれや、それに伴う搬送ローラ汚れや搬送不良を低減することができたものと推測している。

【0019】

以下、本発明の詳細について説明する。

【0020】

はじめに、本発明のインクジェット用インク（以下、単にインクともいう）に用いるオイルゲル化剤について説明する。

【0021】

本発明でいうゲルとは、ラメラ構造、共有結合や水素結合した高分子網目、物理的な凝集によって形成される高分子網目、微粒子の凝集構造などの相互作用により、溶質が独立した運動性を失って集合した構造を持ち、急激な粘度上昇や著しい弾性増加を伴って固化または半固化した状態のことを言う。

【0022】

本発明でいうオイルとは、水以外の化合物の総称であり、本発明に係るオイルゲル化剤とは、これら水以外の化合物に添加した場合に、前記ゲルを形成しうる化合物のことを言う。

【0023】

一般に、ゲルには、加熱により流動性のある溶液（ゾルと呼ばれる場合もある）となり、冷却すると元のゲルに戻る熱可逆性ゲルと、一旦ゲル化してしまえば加熱しても、ふたたび溶液には戻らない熱不可逆性ゲルがある。本発明に係るオイルゲル化剤によって形成されるゲルは、熱可逆性ゲルであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0024】

本発明のインクにおいては、インクの相転移温度が、40 以上、80 以下であることが好ましく、より好ましくは45 以上、70 以下である。インクの相転移温度が40 以上であれば、記録ヘッドからインク液滴を出射（以下、「出射」を「吐出」とも呼ぶ）する際に、印字環境温度に影響されることなく安定した出射性を得ることができ、また80 以下であれば、インクジェット記録装置を過度の高温に加熱する必要がなく、インクジェット記録装置のヘッドやインク供給系の部材への負荷を低減することができる。

【0025】

上記で規定するインクの相転移温度を実現するには、用いるオイルゲル化剤の融点としては、20～250 であることが好ましく、より好ましくは40～90 である。

10

【0026】

本発明でいうゾル-ゲルによる相転移温度とは、流動性のある溶液状態から急激に粘度が変化してゲル状態になる温度のことを言い、ゲル転移温度、ゲル溶解温度、ゲル軟化温度、ゾル-ゲル相転移温度、ゲル化点と称される用語と同義である。

【0027】

本発明のインクの相転移温度の測定方法は、例えば、ガラス管に封じ込めた小鉄片を膨張計の中にいれ、温度変化に対してインク液中を自然落下しなくなった時点を相転移点とする方法（J. Polym. Sci., 21, 57 (1956)）、インク上にアルミニウム製シリンダーを置き、ゲル温度を変化させた時に、アルミニウム製シリンダーが自然落下する温度を、相転移温度として測定する方法（日本レオロジー学会誌 Vol. 17, 86 (1989)）が挙げられる。また、簡便な方法としては、ヒートプレート上にゲル状の試験片を置き、ヒートプレートを加熱していき、試験片の形状が崩れる温度を測定し、これをゾル-ゲル相転移温度として求めることができる。

20

【0028】

本発明のインクで用いられるオイルゲル化剤は、高分子化合物であっても、低分子化合物であってもよいが、インクに用いられる観点から低分子化合物であることが好ましい。また、ゲル構造として、オイルゲル化剤自体が繊維状会合体を形成しうる化合物が好ましい。繊維状会合体の形成は透過電子顕微鏡による形態観察で容易に確認できる。

【0029】

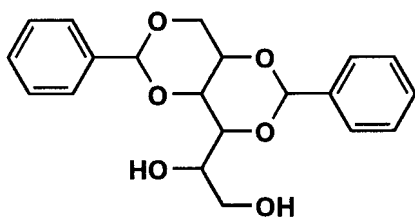
以下に、本発明のインクで用いることのできるオイルゲル化剤の具体例を示すが、本発明はこれらの化合物にのみ限定されるものではない。

30

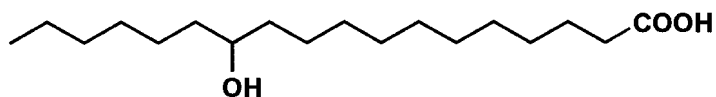
【0030】

【化1】

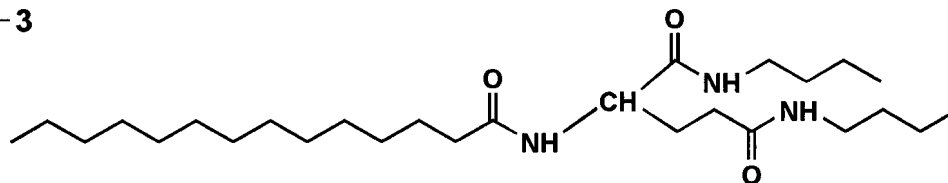
OG-1



OG-2

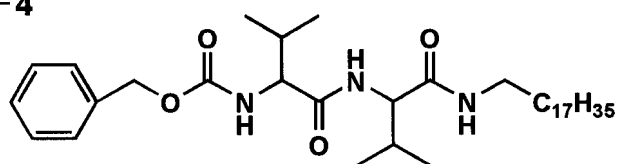


OG-3

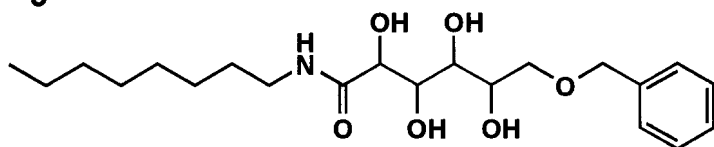


10

OG-4

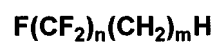


OG-5

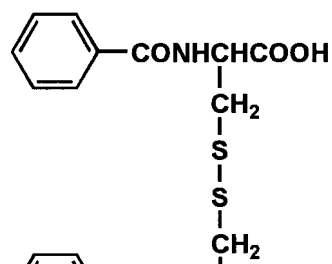


20

OG-6

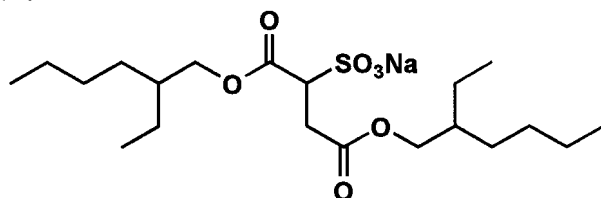


OG-7



30

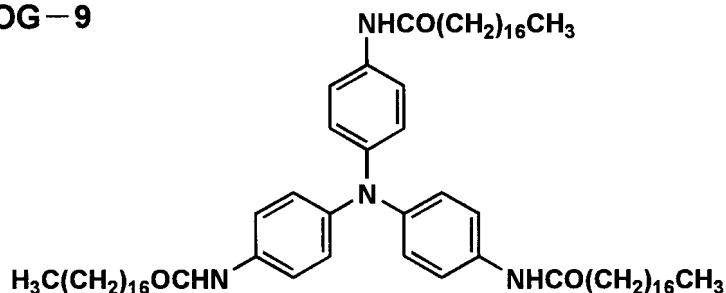
OG-8



【0031】

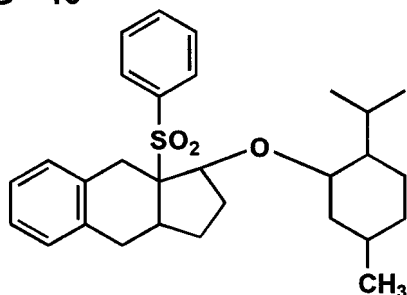
【化2】

OG-9

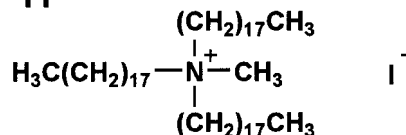


10

OG-10

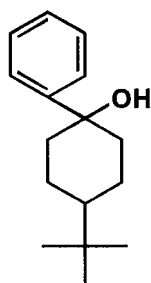


OG-11

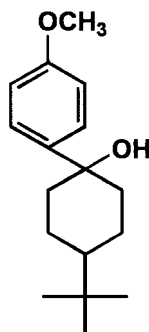


20

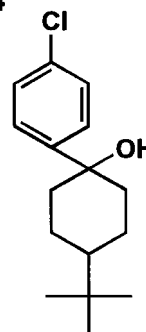
OG-12



OG-13

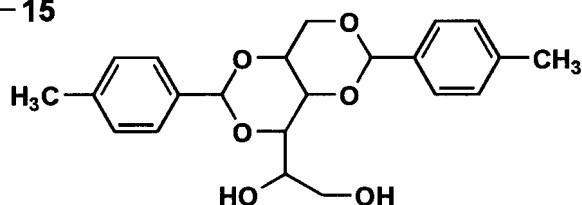


OG-14



30

OG-15



【0032】

上記のオイルゲル化剤中で好ましく用いられる化合物は、OG-1、OG-2、OG-5及びOG-15である。

40

【0033】

本発明のインクにおいて、本発明に係るオイルゲル化剤の含有量は、インク全質量に対し0.1～30質量%で用いることができるが、0.3～15質量%であることが好ましく、3～15質量%であることが特に好ましい。オイルゲル化剤の含有量が0.3～15質量%の範囲であれば、更に安定した出射特性を得ることができると共に、本発明の目的効果をより一層発揮することができる。特に、色材として顔料を用いる場合には、オイルゲル化剤が顔料の分散安定性を損なう場合があるため、オイルゲル化剤の含有量を0.3～15質量%の範囲とすることが好ましい。

【0034】

上記オイルゲル化剤を含む本発明のインクにおいては、インクの相転移温度+5の温

50

度におけるインク粘度が、 $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 5.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。インクの相転移温度 $+5$ の温度におけるインク粘度が $1 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であれば、更に安定した出射特性を得ることができると共に、本発明の目的効果をより一層発揮することができる。

【0035】

次いで、本発明のインクジェット用インクに用いる活性光線硬化型組成物について説明する。

【0036】

本発明に用いられる活性光線硬化型組成物である光重合性化合物について説明する。本発明においては、光重合性化合物としては、特に制限なく用いることができるが、中でも光カチオン重合性化合物またはラジカル重合性化合物を用いることが好ましく、特に好ましくは光カチオン重合性化合物である。

10

【0037】

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、特開2001-40068、特開2001-55507、特開2001-310938、特開2001-310937、特開2001-220526に例示されているエポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物などが挙げられる。

【0038】

本発明においては、インク硬化の際の記録媒体の収縮を抑える目的で、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る少なくとも1種の化合物とを含有することが好ましい。

20

【0039】

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サイド付加体とエピクロロ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サイ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。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。

30

【0040】

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つて得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0041】

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サイ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。

40

【0042】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシドおよ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。

50

【 0 0 4 3 】

ビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*O*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

10

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

本発明に係るオキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物のことであり、特開2001-220526、特開2001-310937に紹介されているような公知のあらゆるオキセタン化合物を使用できる。

20

【 0 0 4 6 】

本発明に係るオキセタン化合物において、オキセタン環を5個以上有する化合物を使用するとインクの粘度が高くなるため、本発明では、オキセタン環を1~4個有する化合物が好ましい。

【 0 0 4 7 】

以下、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の具体例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 8 】

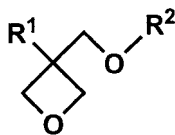
1個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

30

【 0 0 4 9 】

【 化 3 】

一般式(1)



40

【 0 0 5 0 】

一般式(1)において、 R^1 は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2~6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エ

50

チルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のアルコキシカルボニル基、またはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等の炭素数 2 ~ 6 個の N - アルキルカルバモイル基等である。本発明で使用するオキセタン化合物としては、1 個のオキセタン環を有する化合物を使用することが、得られる組成物が粘着性に優れ、低粘度で作業性に優れるため、特に好ましい。

【0051】

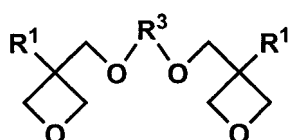
2 個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式 (2) で示される化合物等が挙げられる。

10

【0052】

【化4】

一般式(2)



20

【0053】

一般式 (2) において、 R^1 は、上記一般式 (1) におけるそれと同様の基である。 R^3 は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

【0054】

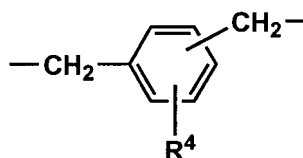
また、 R^3 としては、下記一般式 (3)、(4) 及び (5) で示される基から選択される多価基も挙げることができる。

30

【0055】

【化5】

一般式(3)



40

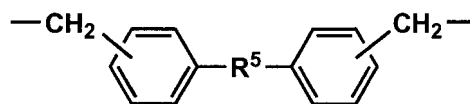
【0056】

一般式 (3) において、 R^4 は、水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、またはカルバモイル基である。

【0057】

【化6】

一般式(4)



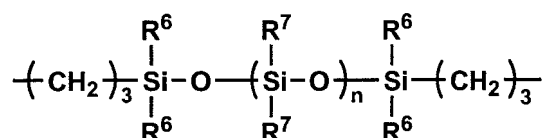
【0058】

一般式(4)において、 R^5 は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂、又はC(CH₃)₂を表す。 10

【0059】

【化7】

一般式(5)



20

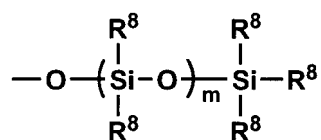
【0060】

一般式(5)において、 R^6 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、またはアリール基である。 n は0~2000の整数である。 R^7 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の炭素数1~4個のアルキル基、またはアリール基である。 R^7 としては、更に、下記一般式(6)で示される基から選択される基も挙げることができる。

【0061】

【化8】

一般式(6)



30

【0062】

一般式(6)において、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~4個のアルキル基、またはアリール基である。 m は0~100の整数である。 40

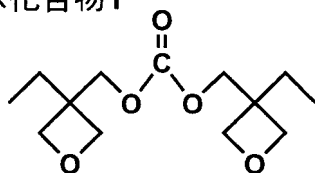
【0063】

2個のオキサタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

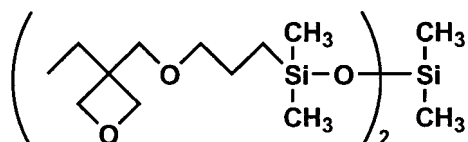
【0064】

【化 9】

例示化合物1



例示化合物2



10

【0065】

例示化合物1は、前記一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 がカルボキシル基である化合物である。また、例示化合物2は、前記一般式(2)において、 R^1 がエチル基、 R^3 が前記一般式(5)で R^6 及び R^7 がメチル基、 n が1である化合物である。

20

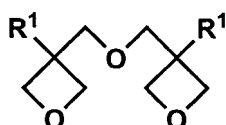
【0066】

2個のオキセタン環を有する化合物において、上記の化合物以外の好ましい例としては、下記一般式(7)で示される化合物がある。一般式(7)において、 R^1 は、前記一般式(1)の R^1 と同義である。

【0067】

【化10】

一般式(7)



30

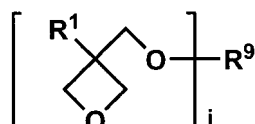
【0068】

また、3~4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、下記一般式(8)で示される化合物が挙げられる。

【0069】

【化11】

一般式(8)



40

【0070】

一般式(8)において、 R^1 は、前記一般式(1)における R^1 と同義である。 R^9 としては、例えば、下記A~Cで示される基等の炭素数1~12の分枝状アルキレン基、下記

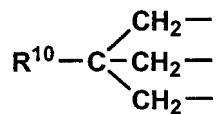
50

Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基又は下記Eで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。jは、3又は4である。

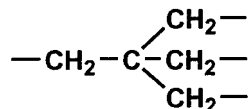
【0071】

【化12】

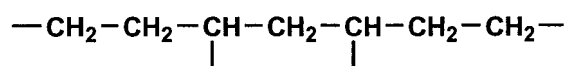
A



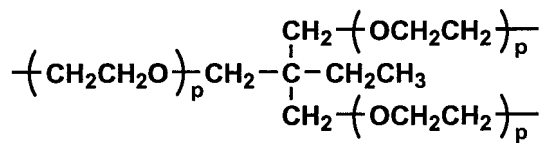
B



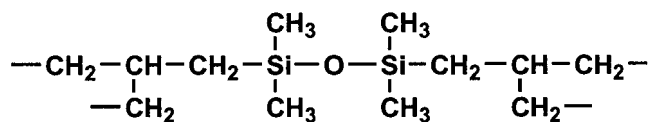
C



D



E



10

20

30

【0072】

上記Aにおいて、R¹⁰はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、pは1～10の整数である。

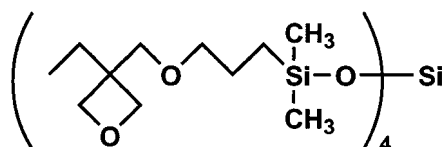
【0073】

3～4個のオキセタン環を有する化合物の一例としては、例示化合物3が挙げられる。

【0074】

【化13】

例示化合物3



40

【0075】

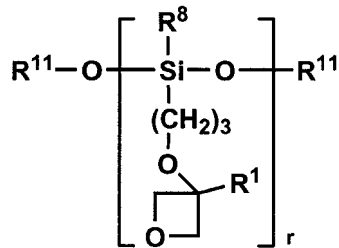
さらに、上記説明した以外の1～4個のオキセタン環を有する化合物の例としては、下 50

記一般式(9)で示される化合物が挙げられる。

【0076】

【化14】

一般式(9)



10

【0077】

一般式(9)において、 R^8 は前記一般式(6)の R^8 と同義である。 R^{11} はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、 r は1~4である。

【0078】

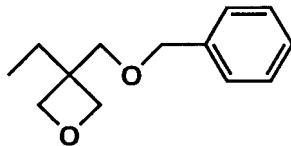
本発明で使用するオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す化合物がある。

20

【0079】

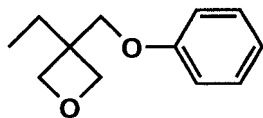
【化15】

例示化合物4

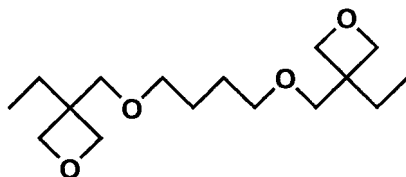


30

例示化合物5



例示化合物6



40

【0080】

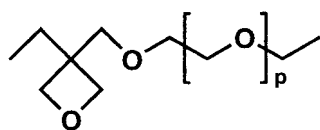
上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン(D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79 (1957))が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量1000~5000程度の高分子

50

量を有する 1 ~ 4 個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下の化合物が挙げられる。

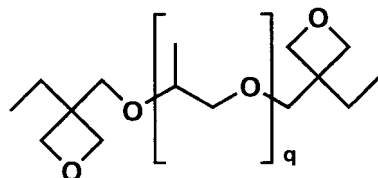
【 0 0 8 1 】

【 化 1 6 】

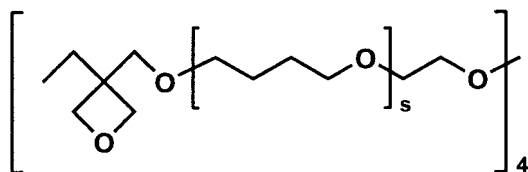


p:20~200

10



q:15~100



s:20~200

20

【 0 0 8 2 】

次いで、ラジカル重合性化合物について説明する。

【 0 0 8 3 】

ラジカル重合性化合物としては、例えば、特開平 7 - 1 5 9 9 8 3 号、特公平 7 - 3 1 3 9 9 号、特開平 8 - 2 2 4 9 8 2 号、特開平 1 0 - 8 6 3 号の各公報に記載されている光重合性組成物を用いた光硬化型材料と、カチオン重合系の光硬化性樹脂が知られており、最近では可視光以上の長波長域に増感されたカチオン重合系の光硬化性樹脂も例えば、特開平 6 - 4 3 6 3 3 号公報、特開平 8 - 3 2 4 1 3 7 公報等に公開されている。

30

【 0 0 8 4 】

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態をもつものが含まれる。ラジカル重合性化合物は 1 種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で 2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 8 5 】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、プトキシエチルアクリレート、カルピトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4 - アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、エチ

50

レングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、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、ポリプロピレングリコールジアクリレート、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テトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリレート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、さらに具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。上記ラジカル重合性化合物の添加量は好ましくは1~97質量%であり、より好ましくは30~95質量%である。

【0086】

カチオン重合系光硬化性樹脂としては、カチオン重合により高分子化の起こるタイプ(主にエポキシタイプ)のエポキシタイプの紫外線硬化性プレポリマー、モノマーは、1分子内にエポキシ基を2個以上含有するプレポリマーを挙げることができる。このようなプレポリマーとしては、例えば、脂環式ポリエポキシド類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物類およびエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらのプレポリマーは、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

【0087】

カチオン重合性組成物中に含有されるカチオン重合性化合物としては、他に例えば下記の(1)スチレン誘導体、(2)ビニルナフタレン誘導体、(3)ビニルエーテル類及び(4)N-ビニル化合物類を挙げることができる。

【0088】

(1)スチレン誘導体

例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、-メチルスチレン、p-メチル- -メチルスチレン、-メチルスチレン、p-メトキシ- -メチルスチレン等である。

【0089】

(2)ビニルナフタレン誘導体

例えば、1-ビニルナフタレン、-メチル-1-ビニルナフタレン、-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等である。

【0090】

(3)ビニルエーテル類

10

20

30

40

50

例えば、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、*p*-メチルフェニルビニルエーテル、*p*-メトキシフェニルビニルエーテル、*m*-メチルフェニルビニルエーテル、*m*-メチルイソブチルビニルエーテル、*o*-クロロイソブチルビニルエーテル等である。

【0091】

(4) N-ビニル化合物類

例えばN-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルインドール、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルアセトアニリド、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール等である。

10

【0092】

本発明のインクにおいては、少なくとも1種の光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0093】

光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の2種に大別できる。

【0094】

分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、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、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

20

【0095】

一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラ-ケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、などが挙げられる。

30

【0096】

光重合開始剤を使用する場合の配合量は、活性光線硬化型組成物の0.01~10.0質量%の範囲が好ましい。

40

【0097】

また、ラジカル重合開始剤としては、特公昭59-1281号、特公昭61-9621号、及び特開昭60-60104号等の各公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号及び特開昭61-243807号等の各公報に記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、特公昭44-6413号、特公昭44-6413号及び特公昭47-1604号等の各公報並びに米国特許第3,567,453号明細書に記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,848,328号、同第2,852,379号及び同2,940,853号各明細書に記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号、特公昭37-13109号、特公昭38-18015号、特公昭45-9610号等の各公報に記載

50

のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-39162号、特開昭59-14023号等の各公報及び「マクロモレキュルス (Macromolecules)、第10巻、第1307頁(1977年)に記載の各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報に記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109,851号、ヨーロッパ特許第126,712号等の各明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス」(J. Imag. Sci.)、第30巻、第174頁(1986年)に記載の金属アレン錯体、特許第2711491号及び特許第2803454号明細書に記載の(オキソ)スルホニウム有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」、第84巻、第85~第277頁(1988年)及び特開平2-182701号公報に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報に記載の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤はラジカル重合可能なエチレン不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.01から10質量部の範囲で含有されるのが好ましい。また、本発明のインクにおいては光酸発生剤も用いることができる。

10

【0098】

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

20

【0099】

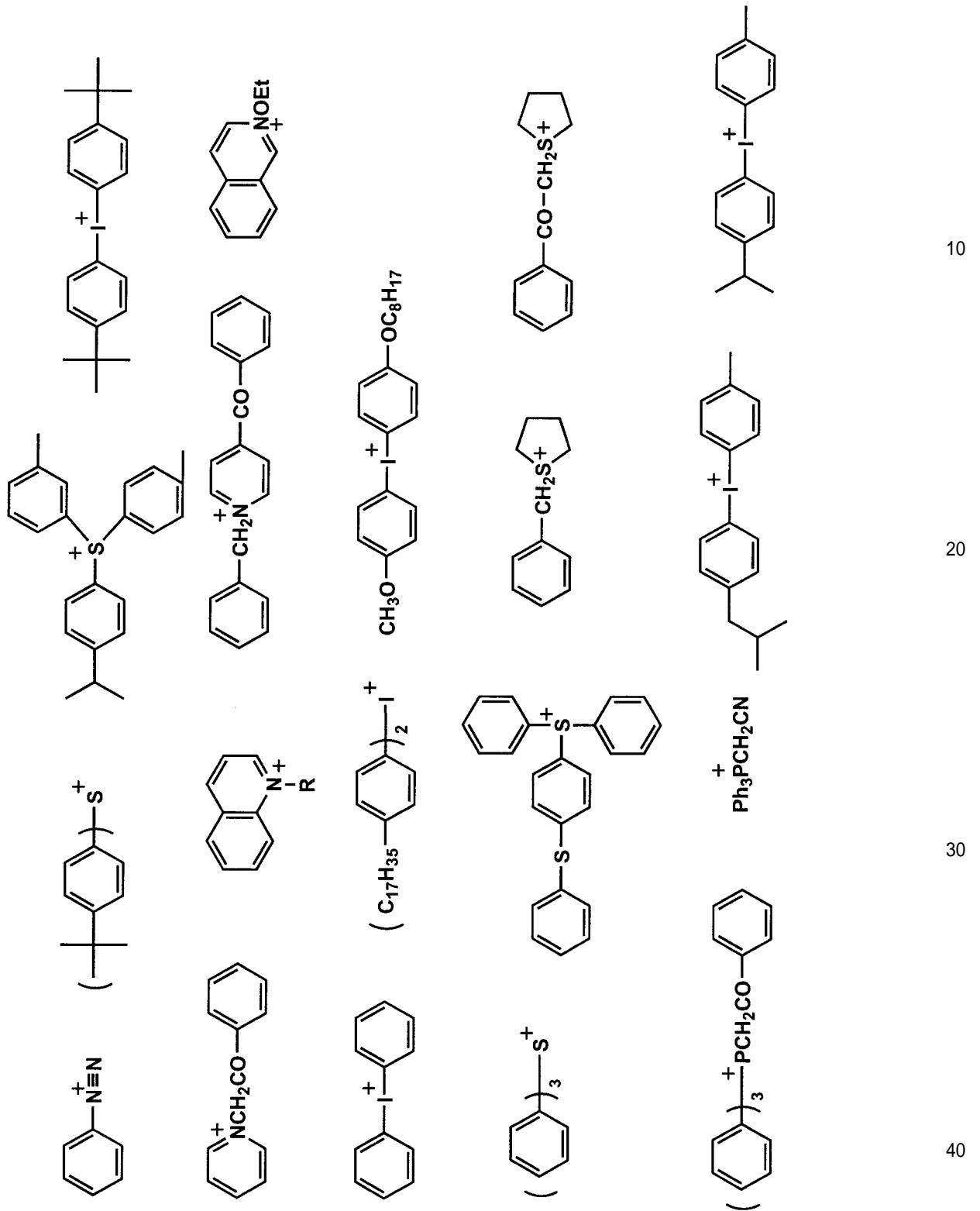
第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウムなどの芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

【0100】

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を、以下に示す。

【0101】

【化 17】



10

20

30

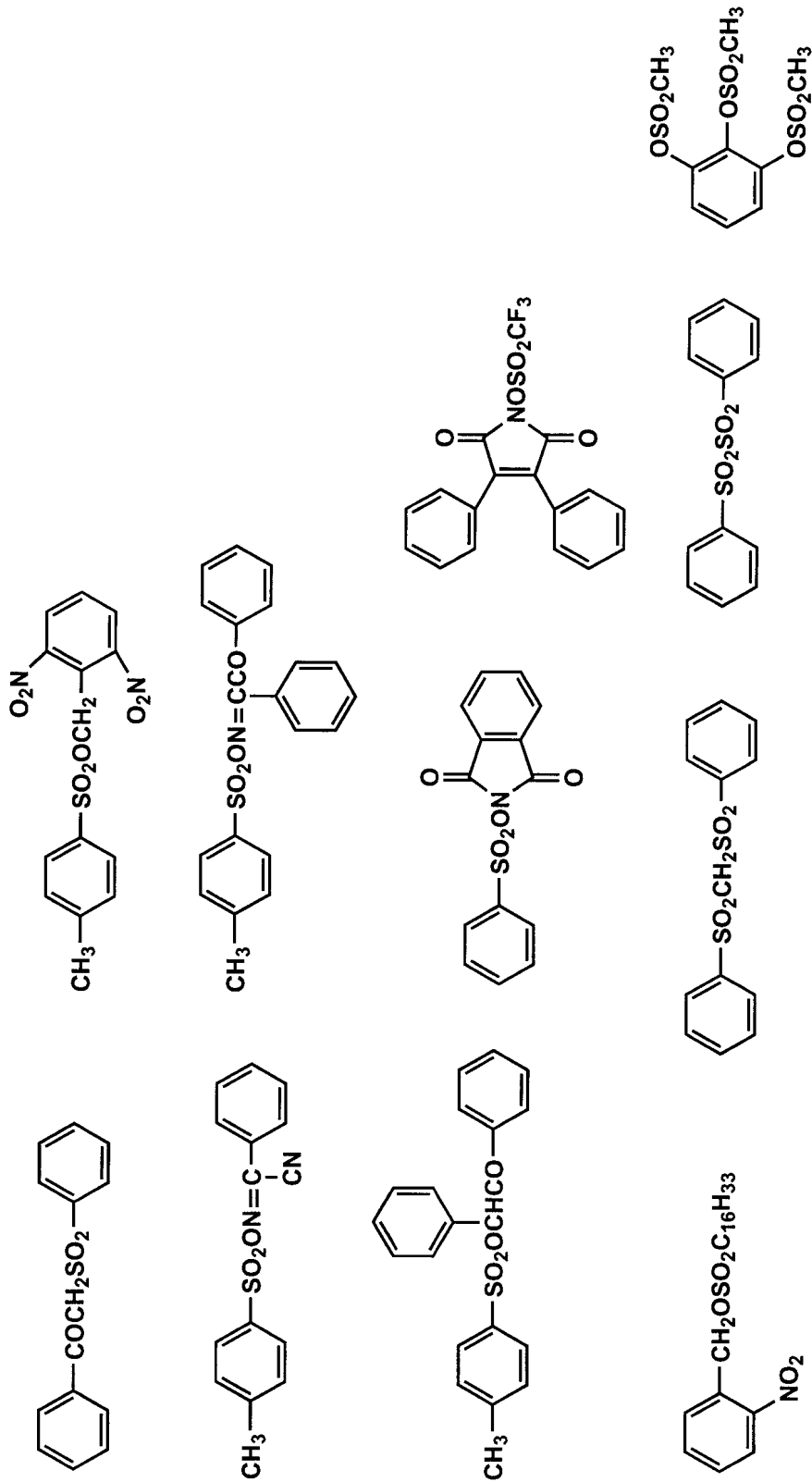
40

【0102】

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

【0103】

【化 1 8】



10

20

30

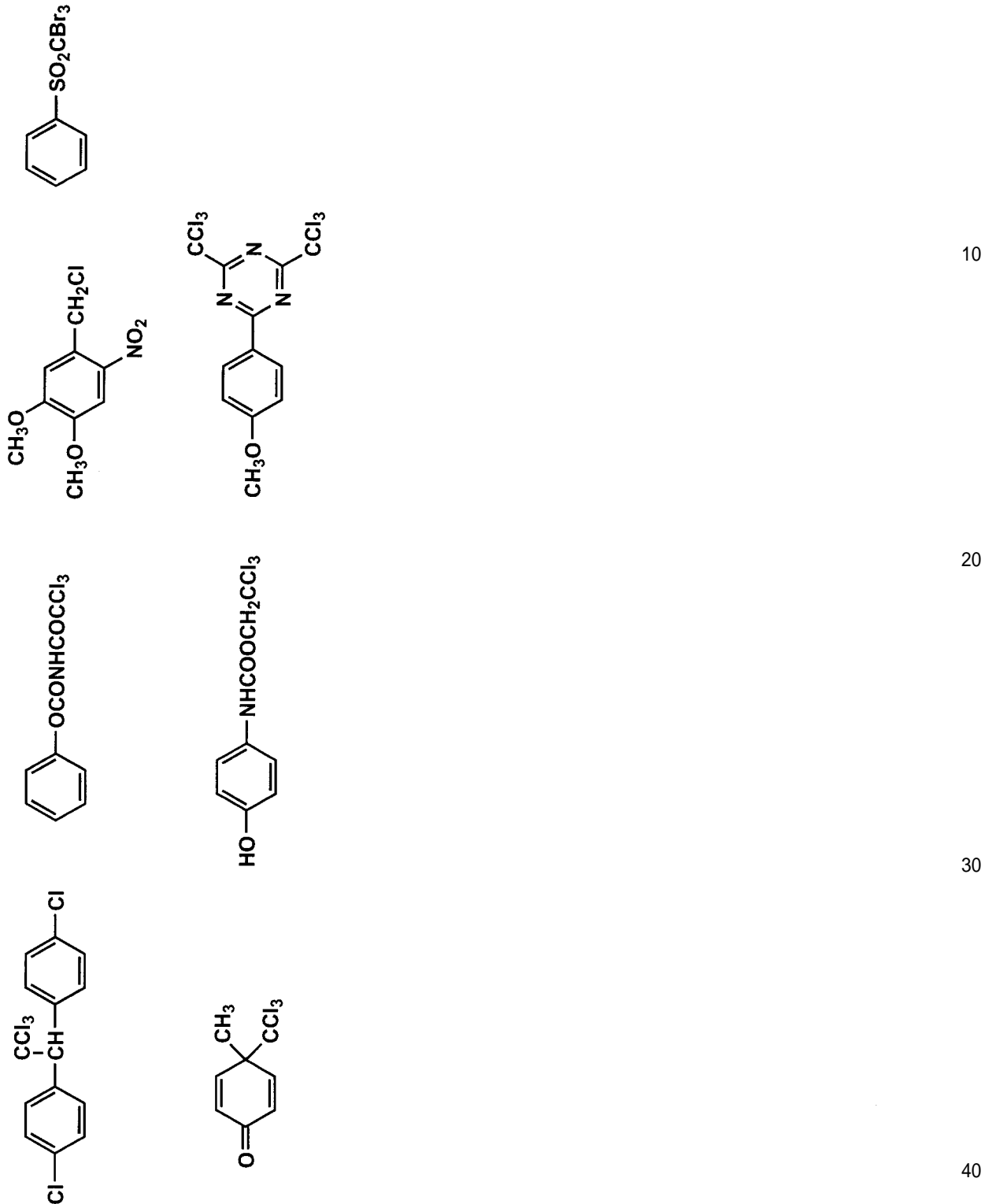
40

【0104】

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、以下にその具体的な化合物を例示する。

【0105】

【化 1 9】

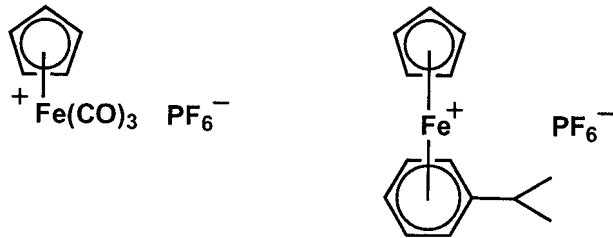


【0106】

第4に、鉄アレン錯体を挙げる事ができる。

【0107】

【化20】



【0108】

10

次いで、本発明のインクの上記項目を除いた各構成要素について説明する。

【0109】

本発明のインクに用いる色材としては、特に制限はなく、染料あるいは顔料を用いることができるが、好ましくは油性染料及び顔料である。

【0110】

本発明で用いることのできる油性染料として、以下にその具体例を挙げるが、本発明はこれらにのみ限定されるモノではない。

【0111】

マゼンタ染料

MS Magenta VP、MS Magenta HM-1450、MS Magenta HSo-147 (以上、三井東圧社製)、AIZENSOT Red-1、AIZENSOT Red-2、AIZENSOT Red-3、AIZENSOT Pink-1、SPIRON Red GEH SPECIAL (以上、保土谷化学社製)、RESOLIN Red FB 200%、MACROLEX Red Violet R、MACROLEX ROT5B (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Red B、KAYASET Red 130、KAYASET Red 802 (以上、日本化薬社製)、PHLOXIN、ROSE BENGAL、ACID Red (以上、ダイワ化成社製)、HSR-31、DIARESIN Red K (以上、三菱化成社製)、Oil Red (BASFジャパン社製)。

20

【0112】

シアン染料

MS Cyan HM-1238、MS Cyan HSo-16、Cyan HSo-144、MS Cyan VPG (以上、三井東圧社製)、AIZENSOT Blue-4 (保土谷化学社製)、RESOLIN BR. Blue BGLN 200%、MACROLEX Blue RR、CERES Blue GN、SIRIUS SUPRATURQ. Blue Z-BGL、SIRIUS SUPRATURQ. Blue FB-LL 330% (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Blue FR、KAYASET Blue N、KAYASET Blue 814、Turq. Blue GL-5 200、Light Blue BGL-5 200 (以上、日本化薬社製)、DAIWA Blue 7000、Oleosol Fast Blue GL (以上、ダイワ化成社製)、DIARESIN Blue P (三菱化成社製)、SUDAN Blue 670、NEOPEN Blue 808、ZAPON Blue 806 (以上、BASFジャパン社製)。

30

40

【0113】

イエロー染料

MS Yellow HSm-41、Yellow KX-7、Yellow EX-27 (三井東圧)、AIZENSOT Yellow-1、AIZENSOT Yellow-3、AIZENSOT Yellow-6 (以上、保土谷化学社製)、MACROLEX Yellow 6G、MACROLEX FLUOR. Yellow 10GN (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Yellow SF-G、K

50

AYASET Yellow 2G、KAYASET Yellow A-G、KAYASET Yellow E-G (以上、日本化薬社製)、DAIWA Yellow 330HB (ダイワ化成社製)、HSY-68 (三菱化成社製)、SUDAN Yellow 146、NEOPEN Yellow 075 (以上、BASFジャパン社製)。

【0114】

ブラック染料

MS Black VPC (三井東圧社製)、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5 (以上、保土谷化学社製)、RESORIN Black GSN 200%、RESOLIN Black BS (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Black A-N (日本化薬社製)、DAIWA Black MSC (ダイワ化成社製)、HSB-202 (三菱化成社製)、NEPTUNE Black X60、NEOPEN Black X58 (以上、BASFジャパン社製) 等である。

【0115】

次いで、顔料について説明する。

【0116】

本発明のインクにおいては、インク成分に対し良好な分散安定性を有し、かつ耐候性に優れた顔料を好ましく用いることができる。顔料としては、特に限定されるわけではないが、本発明には例えばカラーインデックスに記載される下記の番号の有機又は無機顔料が使用できる。

【0117】

赤或いはマゼンタ顔料としては、Pigment Red 3、5、19、22、31、38、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、88、104、108、112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet 3、19、23、29、30、37、50、88、Pigment Orange 13、16、20、36、青又はシアン顔料としては、pigment Blue 1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17-1、22、27、28、29、36、60、緑顔料としては、Pigment Green 7、26、36、50、黄顔料としては、Pigment Yellow 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193、黒顔料としては、Pigment Black 7、28、26などが目的に応じて使用できる。

【0118】

具体的に商品名を示すと、例えば、クロモファインイエロー2080、5900、5930、AF-1300、2700L、クロモファインオレンジ3700L、6730、クロモファインスカーレット6750、クロモファインマゼンタ6880、6886、6891N、6790、6887、クロモファインバイオレットRE、クロモファインレッド6820、6830、クロモファインブルーHS-3、5187、5108、5197、5085N、SR-5020、5026、5050、4920、4927、4937、4824、4933GN-EP、4940、4973、5205、5208、5214、5221、5000P、クロモファイングリーン2GN、2GO、2G-550D、5310、5370、6830、クロモファインブラックA-1103、セイカファストイエロー10GH、A-3、2035、2054、2200、2270、2300、2400(B)、2500、2600、ZAY-260、2700(B)、2770、セイカファストレッド8040、C405(F)、CA120、LR-116、1531B、8060R、1547、ZAW-262、1537B、GY、4R-4016、3820、389

1、Z A - 2 1 5、セイカファストカーミン 6 B 1 4 7 6 T - 7、1 4 8 3 L T、3 8 4 0、3 8 7 0、セイカファストボルドー 1 0 B - 4 3 0、セイカライトローズ R 4 0、セイカライトバイオレット B 8 0 0、7 8 0 5、セイカファストマルーン 4 6 0 N、セイカファストオレンジ 9 0 0、2 9 0 0、セイカライトブルー C 7 1 8、A 6 1 2、シアニンブルー 4 9 3 3 M、4 9 3 3 G N - E P、4 9 4 0、4 9 7 3 (大日精化工業製)、K E T Yellow 4 0 1、4 0 2、4 0 3、4 0 4、4 0 5、4 0 6、4 1 6、4 2 4、K E T Orange 5 0 1、K E T Red 3 0 1、3 0 2、3 0 3、3 0 4、3 0 5、3 0 6、3 0 7、3 0 8、3 0 9、3 1 0、3 3 6、3 3 7、3 3 8、3 4 6、K E T Blue 1 0 1、1 0 2、1 0 3、1 0 4、1 0 5、1 0 6、1 1 1、1 1 8、1 2 4、K E T Green 2 0 1 (大日本インキ化学製)、C o l o r t e x Yellow 3 0 1、3 1 4、3 1 5、3 1 6、P - 6 2 4、3 1 4、U 1 0 G N、U 3 G N、U N N、U A - 4 1 4、U 2 6 3、F i n e c o l Yellow T - 1 3、T - 0 5、P i g m e n t Yellow 1 7 0 5、C o l o r t e x Orange 2 0 2、C o l o r t e x Red 1 0 1、1 0 3、1 1 5、1 1 6、D 3 B、P - 6 2 5、1 0 2、H - 1 0 2 4、1 0 5 C、U F N、U C N、U B N、U 3 B N、U R N、U G N、U G 2 7 6、U 4 5 6、U 4 5 7、1 0 5 C、U S N、C o l o r t e x Maroon 6 0 1、C o l o r t e x Brown B 6 1 0 N、C o l o r t e x Violet 6 0 0、P i g m e n t Red 1 2 2、C o l o r t e x Blue 5 1 6、5 1 7、5 1 8、5 1 9、A 8 1 8、P - 9 0 8、5 1 0、C o l o r t e x Green 4 0 2、4 0 3、C o l o r t e x Black 7 0 2、U 9 0 5 (山陽色素製)、L i o n o l Yellow 1 4 0 5 G、L i o n o l Blue F G 7 3 3 0、F G 7 3 5 0、F G 7 4 0 0 G、F G 7 4 0 5 G、E S、E S P - S (東洋インキ製)、T o n e r Magenta E 0 2、P e r m a n e n t Rubi n F 6 B、T o n e r Yellow H G、P e r m a n e n t Yellow G G - 0 2、H o s t a p e a m Blue B 2 G (ヘキストインダストリ製)、カーボンブラック # 2 6 0 0、# 2 4 0 0、# 2 3 5 0、# 2 2 0 0、# 1 0 0 0、# 9 9 0、# 9 8 0、# 9 7 0、# 9 6 0、# 9 5 0、# 8 5 0、M C F 8 8、# 7 5 0、# 6 5 0、M A 6 0 0、M A 7、M A 8、M A 1 1、M A 1 0 0、M A 1 0 0 R、M A 7 7、# 5 2、# 5 0、# 4 7、# 4 5、# 4 5 L、# 4 0、# 3 3、# 3 2、# 3 0、# 2 5、# 2 0、# 1 0、# 5、# 4 4、C F 9 (三菱化学製)などが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

又、顔料を予め水、溶剤、重合性モノマー等に高濃度分散した分散液を使用することもできる。

【 0 1 2 0 】

顔料を分散するために使用される分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミンオキシド等の活性剤、あるいは、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩を挙げることができる。

【 0 1 2 1 】

顔料の分散には、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。又、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。

【 0 1 2 2 】

顔料の分散は平均粒径を 0 . 0 8 ~ 0 . 5 μ m とすることが好ましく、最大粒径は 0 . 5 0

3 ~ 10 μm 、好ましくは0.3 ~ 3 μm 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、インク透明性及び硬化感度を維持することが出来る。

【0123】

顔料あるいは油溶性染料の添加量は0.1 ~ 20質量%が好ましく、更に好ましくは0.4 ~ 10質量%である。0.1質量%以上であれば、良好な画像品質を得ることができ、20質量%以下であれば、インク出射における適正なインク粘度を得ることができる。又、色の調整等で2種類以上の着色剤を適時混合して使用できる。

【0124】

本発明のインクにおいては、各種有機溶媒を用いることができる。

10

【0125】

固体の油性媒体としては、例えば、密ロウ、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、鯨ロウ、カンデリラワックス、ラノリン、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムなどの天然ワックス；ポリエチレンワックス、塩素化炭化水素、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、チグリン酸、2-アセトナフトベヘン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ジヒドロキシステアリン酸などの有機酸；ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ドデセノール、ミリシルアルコール、テトラセノール、ヘキサデセノール、エイコセノール、ドコセノール、ピネングリコール、ヒノキオール、ブチンジオール、ノナンジオール、イソフタルアルコール、メシセリン、ヘキサンジオール、デカンジオール、テトラデカンジオール、ヘキサデカンジオール、ドコサンジオール、テトラコサンジオール、テレピネオール、フェニルグリセリン、エイコサンジオール、オクタンジオール、フェニルプロピレングリコールなどのアルコール類；ビスフェノールA、p-クミルフェノールなどのフェノール類；前記有機酸のグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の有機酸エステル；ステアリン酸コレステロール、パルミチン酸コレステロール、ミスチン酸コレステロール、ベヘン酸コレステロール、ラウリン酸コレステロール、メリシン酸コレステロールなどのコレステロール脂肪酸エステル；ステアリン酸サッカロース、パルミチン酸サッカロース、ベヘン酸サッカロース、ラウリン酸サッカロース、メリシン酸サッカロース、ステアリン酸ラクトース、パルミチン酸ラクトース、ベヘン酸ラクトース、ラウリン酸ラクトース、メリシン酸ラクトースなどの糖類脂肪酸エステル；ベンゾイルアセトン、ジアセトベンゼン、ベンゾフェノン、トリコサノン、ヘプタコサノン、ヘプタトリアコンタノン、ヘントリアコンタノン、ステアロン、ラウロンなどのケトン類；オレイン酸アミド、ラウリル酸アミド、ステアリン酸アミド、リシノール酸アミド、パルミチン酸アミド、テトラヒドロフラン酸アミド、エルカ酸アミド、ミスチン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N,N-エチレンビスラウリン酸アミド、N,N-エチレンビスステアリン酸アミド、N,N-エチレンビスベヘン酸アミド、N,N-キシリレンビスステアリン酸アミド、N,N-ブチレンビスステアリン酸アミド、N,N-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N-ジステア

20

30

40

【0126】

液体の油性媒体としては、1種の有機溶媒または2種以上の有機溶媒の混合溶媒が挙げ

50

られる。前記有機溶媒としては、エタノール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、フルフリルアルコール、アニスアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテートなどのグリコール誘導体；ベンジルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類；ブチルフェニルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ヘキシルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、酢酸フェニルエチル、酢酸フェノキシエチル、フェニル酢酸エチル、プロピオン酸ベンジル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジプロピル、ジエチルマロン酸ジエチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、グルタル酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ(2-メトキシエチル)、セバシン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジオクチル、桂皮酸3-ヘキセニルなどのエステル類；石油エーテル、石油ベンジル、テトラリン、デリカン、1-アミルベンゼン、ジメチルナフタリンなどの炭化水素系溶剤；アセトニトリル、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジエチルドデカンアミドなどの極性溶媒；が挙げられる。これらの溶剤は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0127】

本発明のインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができる。

【0128】

本発明のインクによる画像形成に用いることのできる記録媒体としては、特に制限はなく、コピー等で使用されている普通紙、アート紙等の紙製の基材、通常の非コート紙、基紙の両面を樹脂等で被覆したコート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチックおよびそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルム、PEフィルム、TACフィルムを挙げることができる。また、金属類やガラス類にも適用可能である。

【0129】

次いで、本発明のインクジェット記録方法について説明する。

【0130】

本発明のインクジェット記録方法においては、本発明のオイルゲル化剤と活性光線硬化型組成物を含むインクをインクジェット記録方式により記録媒体上に出射し、次いで、オイルゲル化剤によりインク液滴をゲル化した後、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。

【0131】

(インク着弾後の総インク膜厚)

本発明では、記録媒体上にインクが着弾し、活性光線を照射して硬化した後の総インク

膜厚が2～25 μmであることが好ましい。尚、ここで「総インク膜厚」とは記録媒体に描画されたインクの膜厚の最大値を意味し、単色でも、それ以外の2色重ね(2次色)、3色重ね、4色重ね(白インクベース)のインクジェット記録方式で記録を行った場合でも総インク膜厚の意味するところは同様である。

【0132】

(インクの吐出条件)

インクの吐出条件としては、記録ヘッド及びインクを35～100 に加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。本発明のインクは、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、液滴出射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所定の範囲内に保ち、その状態で出射することが好ましい。この所定の温度範囲としては、好ましくは設定温度±5、より好ましくは設定温度±2、更に好ましくは設定温度±1である。ここでいう設定温度とは、インクを出射する際のインクの温度として設定された基準の温度をいう。

10

【0133】

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

【0134】

(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10秒以内に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～5秒であり、更に好ましくは0.001秒～2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重要な要件となる。

20

【0135】

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。米国特許第6,145,979号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の画像形成方法においては、これらの何れの照射方法も用いることが出来る。

30

【0136】

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1つである。活性光線の照射を2段階に分けることで、よりインク硬化の際に起こる記録媒体の収縮を抑えることが可能となる。

【0137】

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

40

【0138】

本発明では、254nmの波長領域に最高照度をもつ活性光線を用いることが好ましく、総消費電力が1kW・hr以上の光源を用いても、高精細な画像を形成出来、且つ、記録媒体の収縮も実用上許容レベル内に収められる。

【0139】

本発明においては、更に活性光線を照射する光源の総消費電力が1kW・hr未満であることが好ましい。総消費電力が1kW・hr未満の光源の例としては、蛍光管、冷陰極

50

管、熱陰極管、LEDなどがあるが、これらに限定されない。また、照射線量としては0.1～50mW/cm²であることが好ましい。

【0140】

次いで、本発明のインクジェット記録方法で用いることのできるインクジェット記録装置（以下、単に記録装置という）の一例について説明する。

【0141】

以下、本発明で用いることのできる記録装置について、図面を適宜参照しながら説明する。尚、図面の記録装置はあくまでも本発明で好ましく用いることのできる記録装置の一態様であり、本発明はこの図面に限定されない。

【0142】

図1は、本発明で用いることのできるインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す正面図である。記録装置1は、ヘッドキャリッジ2、記録ヘッド3、活性光線を照射する手段としての照射手段4、プラテン部5等を備えて構成される。この記録装置1は、記録媒体Pの下にプラテン部5が設置されている。プラテン部5は、紫外線を吸収する機能を有しており、記録媒体Pを通過してきた余分な紫外線を吸収する。その結果、高精細な画像を非常に安定に再現できる。

【0143】

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

【0144】

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

【0145】

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

【0146】

記録ヘッド3は、インク供給手段（図示せず）により供給された活性光線硬化型組成物を含むインクを、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、吐出口から記録媒体Pに向けて吐出する。記録ヘッド3により吐出されるインクはオイルゲル化剤の他に、色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、記録媒体P上に着弾した後冷却されてゲル化し、次いでこの例では照射手段として紫外線の照射を受けることで光重合開始剤が触媒として作用することに伴うモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。

【0147】

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

【0148】

上記走査を適宜回数行ない、1領域の着弾可能領域に向けて本発明のインクの吐出を行なった後、搬送手段で記録媒体Pを図1における手前から奥方向に適宜移動させ、再びヘッド走査手段による走査を行ないながら、記録ヘッド3により上記着弾可能領域に対し、

10

20

30

40

50

図 1 における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対して本発明のインクの吐出を行なう。

【0149】

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

【0150】

照射手段 4 は特定の波長領域の紫外線を安定した露光エネルギーで発光する紫外線ランプ及び特定の波長の紫外線を透過するフィルターを備えて構成される。ここで、紫外線ランプとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーレーザー、紫外線レーザー、冷陰極管、熱陰極管、ブラックライト、LED (light emitting diode) 等が適用可能であり、帯状のメタルハライドランプ、冷陰極管、熱陰極管、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 254 nm の紫外線を発光する低圧水銀ランプ、熱陰極管、冷陰極管及び殺菌灯が滲み防止、ドット径制御を効率よく行なうことができ好ましい。ブラックライトを照射手段 4 の活性光源に用いることで、UV インクを硬化するための照射手段 4 を安価に作製することができる。

10

【0151】

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

20

【0152】

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

【0153】

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

【0154】

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

30

【0155】

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。

【0156】

図 2 は、本発明で用いることのできるラインヘッドタイプの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。図 1 に示したものと同様の機能を有するものについては、図 1 と同様の符号を用いて説明する。

【0157】

図 2 で示したインクジェット記録装置は、ラインヘッド方式と呼ばれており、ヘッドキャリッジ 2 に、各色のインクジェット記録ヘッド 3 を、それぞれ記録媒体 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。

40

【0158】

一方、ヘッドキャリッジ 2 の下流側には、同じく記録媒体 P の全幅をカバーするようにして、インク印字面の幅方向全域をカバーするように配置されている照射手段 4 が設けられている。照射手段 4 に用いられる紫外線ランプは、図 1 に記載したのと同様のものを用いることができる。

【0159】

この図 2 に示したラインヘッド方式では、ヘッドキャリッジ 2 及び照射手段 4 は固定さ

50

れ、記録媒体 P のみが、搬送されて、インク出射及び硬化を行って画像形成を行う。

【実施例】

【0160】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0161】

実施例 1

《インクの調製》

〔インク 1 の調製：比較例〕

色材：C . I . ピグメントブルー 15 : 3 (平均粒径 ; 100 nm)	5 質量部	10
パラフィンワックス (日本精蠟社製、155)	45 質量部	
ベヘン酸 (和光純薬社製)	30 質量部	
オレイン酸アミド (花王社製、脂肪酸アミド ON)	20 質量部	

上記各添加物を順次混合し、150 に加熱して攪拌した後、得られた液体を加熱下、フィルターでろ過し、冷却してインク 1 を調製した。

【0162】

〔インク 2 の調製：比較例〕

色材：C . I . ピグメントブルー 15 : 3 (平均粒径 ; 100 nm)	5 質量部	
オイルゲル化剤 (例示化合物 OG - 12)	45 質量部	
ベヘン酸 (和光純薬社製)	30 質量部	20
オレイン酸アミド (花王社製、脂肪酸アミド ON)	20 質量部	

上記各物質を順次混合し、80 に加熱して攪拌した後、得られた液体を加熱下、フィルターでろ過し、冷却してインク 2 を調製した。

【0163】

〔インク 3 の調製：比較例〕

シアン顔料分散物 1 の調製

C . I . ピグメントブルー 15 : 3	20 質量部	
高分子分散剤 (Zeneca 社製 Solisperse シリーズ)	5 質量部	
ステアリルアクリレート	75 質量部	

上記各物質を混合した後、顔料粒子の平均粒径が 0.2 ~ 0.3 μm の範囲となるように、公知の分散装置を用い、分散条件を適宜調整して分散を行い、次いで加熱下でフィルター濾過を行ってシアン顔料分散物 1 を調製した。

【0164】

インクの調製

シアン顔料分散物 1	5 質量部	
光重合性化合物 1 : ラウリルアクリレート (単官能)	10 質量部	
光重合性化合物 2 : エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (三官能)	10 質量部	
光重合性化合物 3 : カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (六官能)	40 質量部	40
光重合性化合物 4 : テトラエチレングリコールジアクリレート (二官能)	30 質量部	
重合開始剤 1 : イルガキュア 184 (日本チバガイギー社製)	2.5 質量部	
重合開始剤 2 : イルガキュア 907 (日本チバガイギー社製)	2.5 質量部	

上記各物質を順次添加、混合した後、絶対ろ過精度 2 μm のフィルターを用いてろ過して、インク 3 を調製した。

【0165】

〔インク 4 の調製：比較例〕

シアン顔料分散物 1 (前出)	5 質量部	
パラフィンワックス (日本精蠟社製、155)	45 質量部	
光重合性化合物 1 : ラウリルアクリレート (単官能)	5.5 質量部	50

光重合性化合物 2 : エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (三官能) 5.5 質量部
 光重合性化合物 3 : カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (六官能) 2.2 質量部
 光重合性化合物 4 : テトラエチレングリコールジアクリレート (二官能) 1.7 質量部
 重合開始剤 1 : イルガキュア 184 (日本チバガイギー社製) 2.5 質量部
 重合開始剤 2 : イルガキュア 907 (日本チバガイギー社製) 2.5 質量部
 上記各物質を順次添加、混合した後、絶対ろ過精度 2 μm のフィルターを用いてろ過して、インク 4 を調製した。

【0166】

10

〔インク 5 の調製 : 本発明〕

シアン顔料分散物 1 (前出) 5 質量部
 オイルゲル化剤 (例示化合物 OG-3) 5.0 質量部
 光重合性化合物 1 : ラウリルアクリレート (単官能) 5 質量部
 光重合性化合物 2 : エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (三官能) 5 質量部
 光重合性化合物 3 : カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (六官能) 17.5 質量部
 光重合性化合物 4 : テトラエチレングリコールジアクリレート (二官能) 12.5 質量部
 重合開始剤 1 : イルガキュア 184 (日本チバガイギー社製) 2.5 質量部
 重合開始剤 2 : イルガキュア 907 (日本チバガイギー社製) 2.5 質量部
 上記各物質を順次添加して、80 に加熱して混合した後、絶対ろ過精度 2 μm のフィルターを用いてろ過して、インク 5 を調製した。

20

【0167】

〔インク 6 ~ 11 の調製 : 本発明〕

上記インク 5 の調製において、オイルゲル化剤の種類、添加量を表 1 に記載のように変更した以外は同様にして、インク 6 ~ 11 を調製した。なお、オイルゲル化剤の添加量の変更に伴い、全量が 100 質量部となるように、光重合性化合物 1 ~ 4 を同一比率 (1 : 1 : 4 : 3) で添加量の調整を行った。

30

【0168】

〔インク 12 の調製 : 本発明〕

色材 : C.I.ピグメントブルー 15 : 3 (平均粒径 : 100 nm) 5 質量部
 オイルゲル化剤 (例示化合物 OG-3) 5.0 質量部
 重合性化合物 1 : 脂環式エポキシ化合物 (CEL2021P、ダイセル化学社製) 1.5 質量部
 重合性化合物 2 : オキセタン (OXT221、東亜合成社製) 26.5 質量部
 光重合開始剤 1 : ヨードニウム塩 (IBPF、三和ケミカル製) 2.5 質量部
 チオキサントン (DETX、日本化薬製) 1.0 質量部
 上記各物質を順次添加して、120 に加熱して混合した後、絶対ろ過精度 2 μm のフィルターを用いてろ過して、インク 12 を調製した。

40

【0169】

〔インク 13 の調製 : 本発明〕

色材 : C.I.ピグメントブルー 15 : 3 (平均粒径 : 100 nm) 5 質量部
 オイルゲル化剤 (例示化合物 OG-3) 3.2 質量部
 重合性化合物 1 : 脂環式エポキシ化合物 (CEL2021P、ダイセル化学社製) 3.2 質量部
 重合性化合物 2 : オキセタン (OXT221、東亜合成社製) 56.3 質量部
 光重合開始剤 1 : ヨードニウム塩 (IBPF、三和ケミカル製) 2.5 質量部
 チオキサントン (DETX、日本化薬製) 1.0 質量部

50

上記各物質を順次添加して、80 に加熱して混合した後、絶対ろ過精度 2 μm のフィルターを用いてろ過して、インク 13 を調製した。

【0170】

上記インク 1 ~ 13 の調製において、表 1 に記載の粘度となるように、増粘剤を適宜添加して、所望の粘度に調整した。

【0171】

《各インクの物性値の測定》

〔インクの相転移温度の測定〕

融点測定機（アズワン社製 ATM-01）にゲル状の各インクの試験片を置き、昇温速度 5 /分以下で加熱し、試験片が溶融した温度を測定し、この操作を 3 回繰り返して平均値を求め、その平均値の小数点第一位を四捨五入して、これをインクの相転移温度とした。 10

【0172】

〔インク粘度の測定〕

インク粘度を、上記方法で求めたインクの相転移温度 + 5 で、レオメータ MCR 300（Paar Physica 社製）を用いて切断速度 1000 秒⁻¹の条件で測定した。また、オイルゲル化剤を含有していないインクについては、25 で測定した。

【0173】

《インクジェット画像の形成》

ピエゾ型の記録ヘッドを備え、図 2 に記載の構成からなるラインヘッド方式のインクジェット記録装置に、上記調製した各インクを装填し、普通紙（XEROX 社製 XEROX 4024）とアート紙（三菱製紙社製 特菱アート両面 N）の各記録媒体へ、シアンベタ画像を連続して印字して、画像 1 ~ 13 を得た。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、記録ヘッドからなり、前室タンクから記録ヘッド部分までを他と断熱して 120 の加温を行った。記録ヘッドは、4 pl のマルチサイズドットを 1440 x 1440 dpi 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。各インクが着弾した後、記録媒体の搬送方向におけるキャリッジの下流側に配置したランプユニットにより、インク着弾した 10 秒後に、高圧水銀ランプ VZero 085（INTEGRATION TECHNOLOGY 社製）より、140 W/cm のエネルギー密度、照度 20 mJ/cm²（積算光量）で紫外線を照射してインクを硬化した。なお、照射光源の照度は、岩崎電機社製の UVPF-A1 を用いて、254 nm の積算照度を測定した。また、本発明でいう dpi とは、2.54 cm 当たりのドット数を表す。 20

【0174】

《形成画像の評価》

上記方法に従って形成した画像について、下記の各評価を行った。

【0175】

〔裏抜け耐性の評価〕

記録媒体として普通紙を用いて印字した画像試料の裏面を目視観察し、下記の基準に従って裏抜け耐性の評価を行った。 40

【0176】

○：裏面にインクの滲み、裏抜けが全く認められない

△：裏面にインクの滲み、裏抜けがやや認められるが、裏面印刷に際し許容される品質である

×：明らかな裏面へのインクの滲み、裏抜けが認められ、裏面印刷に対しては不適の品質である

〔画像擦過耐性の評価〕

各記録媒体（普通紙及びアート紙）上に各色ベタ画像を印字した後、スクラッチ強度試験機 HEIDON-18（HEIDON 社製）を用い、測定針は 0.8 mm R のサファイヤ針を用いて、スクラッチ強度の測定を行った。測定は、一定荷重で 10 cm の引掻き 50

試験を3回行い、記録媒体まで傷が入った箇所が存在しない限度荷重をスクラッチ強度と定義し、その測定値より以下の基準で画像擦過性を評価した。

【0177】

- ：スクラッチ強度が200g以上である
- ：スクラッチ強度が100～200g未満である
- ×：スクラッチ強度が100g未満である

〔給紙適合性の評価〕

各記録媒体（普通紙及びアート紙）上に上記の条件で連続50枚の画像出力を行った後、ジャミングの発生による停止の有無、搬送ローラへの異物の付着及び形成画像の剥がれについて観察を行い、下記の基準に従い給紙適合性の評価を行った。

10

【0178】

- ：連続出力を行っても、ジャミングの発生がなく、また、搬送ローラへの異物付着や形成画像の膜剥がれが全く発生しなかった
- ：連続出力を行っても、ジャミングの発生、搬送ローラへの異物付着は認められなかったが、ごく一部の形成画像で軽微の膜剥がれが認められた
- ×：連続出力時に、数回のジャミングが発生し、更に搬送ローラへの異物付着や形成画像の膜剥がれが認められた

〔出射性の評価〕

上記各インクジェット画像形成時に、ノズル部のクリーニングを行い、下記の基準に従って出射性を評価した。

20

【0179】

- ：1回のクリーニングで、全てのノズルから良好に吐出する
 - ：1回のクリーニング後にノズル詰まりがあるが、2回目のクリーニングにより全てのノズルから良好に吐出する
 - ×：2回目のクリーニング後でも、1個以上のノズルで詰まりが認められる
- 以上により得られた結果を、表1に示す。

【0180】

【表 1】

画像 番号	インク組成				インク物性値			各評価結果					備 考
	オイルゲル化剤		含有量 (質量部)	活性光線 硬化型組成物	相転移温度 (°C)	粘度 (mPa・s)	画像擦過耐性		給紙適合性		出射性		
	種類	融点 (°C)					普通紙	アート紙	普通紙	アート紙			
	番号						普通紙	アート紙	普通紙	アート紙			
1	(WAX)	—	—	—	15.0	△	△	×	×	×	△	比較例	
2	OG-12	158	45.0	132	15.0	△	△	×	×	×	×	比較例	
3	—	—	—	—	15.0	×	×	△	×	×	○	比較例	
4	(WAX)	—	—	—	15.0	△	△	×	×	×	○	比較例	
5	OG-3	120	50.0	98	15.0	○	△	○	○	△	△	本発明	
6	OG-3	120	4.6	85	15.0	○	△	○	○	○	○	本発明	
7	OG-3	120	7.00	90	6.0	○	△	○	○	○	○	本発明	
8	OG-3	120	0.05	45	15.0	○	△	△	○	○	○	本発明	
9	OG-2	79	70.0	35	15.0	△	○	△	△	△	△	本発明	
10	OG-2	79	14.0	48	14.0	○	○	△	○	○	○	本発明	
11	OG-2	79	14.0	48	6.3	○	○	○	○	○	○	本発明	
12	OG-3	120	50.0	98	13.0	○	○	△	○	△	△	本発明	
13	OG-3	120	3.2	57	5.6	○	○	○	○	○	○	本発明	

10

20

30

40

【0181】

表 1 の結果より明らかのように、オイルゲル化剤と、活性光線により硬化する活性光線

50

硬化型組成物とを含有する本発明のインクは、比較例に対し、普通紙に印字しても裏抜けが少なく、かつ形成した画像の擦過耐性に優れ、加えて、連続印字した際の給紙適合性、出射性が良好であることが分かる。更に、本発明のインクにおいて、インクの相転移温度が40～80の範囲にあるインク、インク粘度が1～10 mPa・sにあるインク、インク中のオイルゲル化剤の含有率が0.1～5質量%のインク、あるいは融点が40～90の範囲にあるインクで、その効果がより発揮されていることが分かる。

【0182】

実施例2

実施例1に記載のインクジェット画像の形成において、実施例1で調製したインク3（比較例）とインク5（本発明）を用いて、実施例1に記載のラインヘッド方式のインクジェット記録装置（方式1）と、図1に記載の構成からなるシリアルヘッド方式のインクジェット記録装置（方式2）により、記録媒体上にインク液滴が着弾してから紫外線照射までの時間を表2の様に変更した以外は同様にして、画像14～21を作成し、実施例1に記載の方法と同様にして、裏抜け耐性、画像擦過耐性、給紙適合性、出射性の評価と、下記の方法に従って筋ムラ耐性（バンディング耐性）の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

10

【0183】

〔筋ムラ耐性の評価〕

連続して50枚の画像出力を行った後、最終サンプルのシアンベタ画像の筋ムラの発生状況を目視観察し、下記の基準に従って筋ムラ耐性の評価を行った。

20

【0184】

- ：全く筋の発生が認められない
 - △：ごく弱い筋が観察されるが、実用上許容の範囲にある
 - ×：明らかな筋の発生が認められ、実用上問題となる品質である
- 以上により得られた結果を表2に示す。

【0185】

【表 2】

画像番号	インク番号	インクジェット記録装置	インク着弾後 紫外線照射 までの時間 (秒)	各評価結果								備考				
				裏抜け耐性 普通紙		画像擦過耐性 普通紙 アート紙		給紙適合性 普通紙 アート紙		筋ムラ耐性 普通紙 アート紙			出射性			
14	3	方式1(ラインヘッド方式)	15	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例
15	3	方式1(ラインヘッド方式)	5	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例
16	3	方式2(シリアルヘッド方式)	15	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例
17	3	方式2(シリアルヘッド方式)	5	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×	×	×	比較例
18	5	方式1(ラインヘッド方式)	15	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	本発明
19	5	方式1(ラインヘッド方式)	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明
20	5	方式2(シリアルヘッド方式)	15	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	本発明
21	5	方式2(シリアルヘッド方式)	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	本発明

10

20

30

40

【0186】

表 2 の結果より明らかな様に、本発明のインクは、普通紙に印字しても裏抜けが少なく

50

、かつ画像擦過耐性、給紙適合性、出射性に優れ、加えて筋ムラ耐性が良好であることが分かる。その中でも、ラインヘッド方式のインクジェット記録装置を用いて印字すること、あるいは記録媒体上にインク液滴が着弾してから紫外線照射までの時間を5秒とした水準が、より好ましい結果を示していることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0187】

【図1】本発明で用いることのできるインクジェット記録装置の要部の構成の一例を示す正面図である。

【図2】本発明で用いることのできるラインヘッドタイプの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。

10

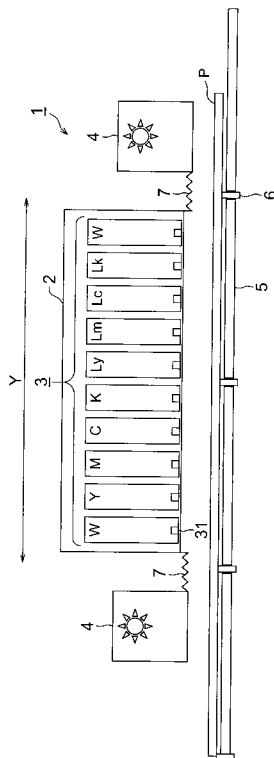
【符号の説明】

【0188】

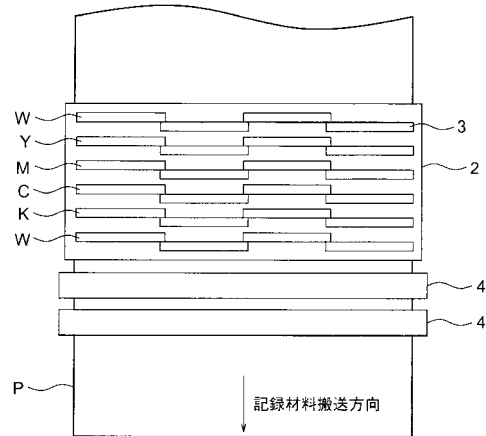
- 1 インクジェット記録装置
- 2 ヘッドキャリッジ
- 3 インクジェット記録ヘッド
- 31 インク吐出口
- 4 照射手段
- 5 プラテン部
- 6 ガイド部材
- 7 蛇腹構造
- P 記録媒体

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 BC02 BC03 BC05 BC07 BC20 BC31 BC33 BC36 BC54 BE23
BE27 EA05 EA06 EA36 EA41 EA42 EA46 EA47 GA24