

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年8月14日 (14.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/096618 A1

(51) 国際特許分類:

B41J 2/175 (2006.01) C22C 21/02 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C25D 11/04 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

市さくら町1番地コニカミノルタエムジー株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/051063

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日:

2008年1月25日 (25.01.2008)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) 優先権データ:

特願2007-030297 2007年2月9日 (09.02.2007) JP
特願2007-081248 2007年3月27日 (27.03.2007) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタエムジー株式会社 (KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石川 渉
(ISHIKAWA, Wataru) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(54) Title: INKJET HEAD, INKJET PRINTER, AND INKJET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェットヘッド、インクジェットプリンタ、インクジェット記録方法

(57) Abstract: Disclosed is an inkjet recording method wherein an image is formed on a recording medium by spraying an ink containing at least a photopolymerizable compound onto the recording medium through a nozzle of an inkjet head. This inkjet recording method enables to perform a stable image recording by suppressing formation of a precipitate in the head. This inkjet recording method is characterized in that in an inkjet head, which is used for forming an image on a recording medium by spraying an inkjet ink containing at least a photopolymerizable compound through a nozzle, the surface of at least a part of metals constituting the internal member of the inkjet head which is in contact with the inkjet ink is subjected to a passivation treatment or an insulation coating treatment.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも光重合性化合物を含有してなるインクを、インクジェットヘッドのノズルより噴射し記録媒体上に画像を形成するインクジェット記録方法において、ヘッド内での析出物の発生を抑制し、安定した画像記録を行うことができるインクジェット記録方法を提供する。このインクジェット記録方法は、少なくとも光重合性化合物を含有してなるインクジェットインクを用いて、ノズルより該インクジェットインクを噴射し、記録媒体上に画像を形成するのに用いるインクジェットヘッドにおいて、該インクジェットヘッド内部の該インクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とする。

WO 2008/096618 A1

明細書

インクジェットヘッド、インクジェットプリンタ、インクジェット記録方法 技術分野

[0001] 本発明は、光重合性化合物を含有するインクジェットインクの噴射に用いるインクジェットヘッド、インクジェットプリンタ及びそれらを用いたインクジェット記録方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、インクジェット記録方式は、簡便で、かつ安価に画像を作製できるため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルタ等の特殊印刷等、様々な印刷分野に応用されてきている。一般には、水を主溶媒とした水系のインクジェットインクを、記録媒体としてインク吸収性を備えた専用紙に記録するが、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、記録後に紫外線(UV光)等の活性エネルギー線(放射線)の照射により架橋させる活性光線硬化型インクジェット方式など水系以外のインクジェットも実用化されている。

[0003] 中でも、紫外線硬化型インクジェット方式は、ソルベント系インクジェット方式に比べて比較的低臭気であり、即乾性で、インク吸収能のない記録媒体への記録ができる点で、近年注目されつつあり、様々な活性光線硬化型インクジェットの技術が開示されている。

[0004] 活性光線硬化型インクジェット用インクは、(メタ)アクリレートに代表されるラジカル系重合性化合物を用いるものが実用化されているが、最近では、記録媒体に対する密着性、低臭気、酸素による重合阻害が少ない等の理由で、カチオン重合性化合物を用いた活性光線硬化型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プリンタの提案がなされている(例えば、特許文献1、2、3参照)。

[0005] 一方、インクジェットヘッドにおいて、ヘッド内のインク供給路及び異物を取り除くためのフィルタを構成する材料は、コストや加工の簡便性という観点からステンレス、アルミニウムなどの金属を用いることが多い。

- [0006] 一般に用いられている水系のインクジェットヘッドは、インク中の水によりヘッド内の金属が腐食してしまうことがあった。このような腐食によりインクジェットヘッド内で腐食物による目詰まりが発生し、ひどい場合はインクジェットヘッド自体が全く機能しなくなることがあった。このため金属表面に水との接触を防ぐため、金属の接液部を樹脂コートすることが行われていた(例えば、特許文献4参照)。
- [0007] これに対し、上記の様な金属材料から構成されるインクジェットヘッドにより、光重合性化合物を含有してなるインクを用いてインクを吐出し記録する場合、インク中に水分はほとんど存在しないため、インクジェットヘッドの接液部を構成する金属の腐食はほとんどないにも拘らず、インクジェットインクの吐出時間の経過とともにインクジェットヘッド内に析出物が確認されるようになった。この析出物がインク供給路を詰ませ、ノズル部に到達すると出射不良を引き起こすことが判明した。
- [0008] 一般に、活性光線硬化性インクジェットインクにおける析出は、活性光線の漏れ光や顔料の凝集が原因であることがあり、それに関する対策はこれまで様々な改善手段が講じられているが、カチオン重合型インクは、インクジェットプリンタの接液部材として金属材料を用いた場合、望ましくない電気化学反応が生じ、インク成分の分解物または重合物が生じることが判明した。このように、インクジェットプリンタの接液部材として金属材料を用いるとカチオン重合型インクを長期にわたって金属材料に接触させると、予期しないインクの重合反応が起こることがわかつてきた。
- [0009] 例えば、これらの金属材料は電気伝導性の素材であることが多い。例えば、インクジェットプリンタのインク流路に導電性接液部材として、SUS、銅、アルミニウム等が適用されている。また、インクジェットプリンタのインクジェットヘッドに導電性接液部材を適用した例が知られているが、これらの電気伝導性部材は、一般には、水系インクジェットインク、溶剤系インクジェットインク、オイル系インクジェットインク、紫外線硬化型インクジェットインク、ソリッド系インクジェットインクなど各種インクに対する耐久性が高く、また、インクに対しても悪影響を与えることが少ないと考えられている。
- [0010] これら電気伝導性部材と、重合性の導電性インクとが接触すると、望ましくない電気化学反応が生じ、インク成分の分解物または重合物が、流路内やインクジェットヘッド内に生じることが判明した。また、腐食に伴い金属の溶解が起こるが、重合性化合物

を含むインクを用いた場合、この起電力や金属溶解が引き金となって、長期にわたつてインクを流路内やインクジェットヘッド内に接触させると、予期しないインクの重合反応が起こるのである。特に、オニウム塩など光酸発生剤を必須材料とするカチオン重合性の活性光線硬化型インクジェットインクは、インクの電気伝導性が比較的高くなるため、この問題を引き起こしやすい。

- [0011] これらの反応生成物はインクに再溶解せず、インクジェットヘッド内、特にノズル周辺部に堆積していった場合、出射直進性の低下を引き起こす。最悪の場合、回復不能なノズル詰まりを引き起こすことになる。

特許文献1:特開2005-290246号公報

特許文献2:特開2004-34543号公報

特許文献3:特開2005-238742号公報

特許文献4:特開2006-159619号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 少なくとも光重合性化合物を含有してなるインクジェットインクを、インクジェットヘッドのノズルより噴射し記録媒体上に画像を形成するインクジェットヘッドにおいて、インク接液部での析出物の発生を抑制し、かつ吐出安定性に優れた画像記録を行うことができるインクジェットヘッド、インクジェットプリンタ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にある。

課題を解決するための手段

- [0013] 上記課題は、以下の構成により解決することができた。

- [0014] 1. 少なくとも光重合性化合物を含有してなるインクジェットインクを用いて、ノズルより該インクジェットインクを噴射し、記録媒体上に画像を形成するのに用いるインクジェットヘッドにおいて、該インクジェットヘッド内部の該インクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とするインクジェットヘッド。

- [0015] 2. 前記インクジェットインクと接する接液部材を構成する全ての金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とする前記1に記載のインク

ジェットヘッド。

- [0016] 3. 前記金属が、アルミニウム、ステンレス、ジルコニア、銅及び真鍮から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記1または2に記載のインクジェットヘッド。
- [0017] 4. 前記接液部材が、マニホールド、フィルタ、連結部及び筐体から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする前記1乃至3のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [0018] 5. 前記不動態処理または絶縁皮膜処理された金属が、アルマイト処理されたアルミニウム部材であることを特徴とする前記1乃至4のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [0019] 6. 前記不動態処理または絶縁皮膜処理された金属が、アルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材であることを特徴とする前記1乃至4のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [0020] 7. 前記アルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材は、シリコン含有率が10%以上であることを特徴とする前記6に記載のインクジェットヘッド。
- [0021] 8. 前記アルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材は、下記の評価方法で評価したときに、それぞれ気泡の発生及び溶液の色変化が無い部材であることを特徴とする前記5乃至7のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [0022] 評価方法: NaClの0.2質量%溶液に、フェノールフタレンの1質量%溶液を数滴滴下して調製した25°Cの試験溶液に、評価部材(アルマイト処理したアルミニウム部材)を浸漬する。次いで、該評価部材を陰極とし、陽極にステンレス板を設置し、電極間に2.0Vの電圧を90秒間印加して、該評価部材表面からの気泡の発生および試験溶液の色変化を目視評価する。
- [0023] 9. 前記アルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材におけるアルマイト膜厚が、それぞれ9 μm以上であることを特徴とする前記5乃至8のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [0024] 10. 少なくとも光重合性化合物を含有するインクジェットインクを用いて、該インクジェットインクをインクジェットヘッドのノズルより噴射して、記録媒体上に画像を形成す

るインクジェットプリンタにおいて、該インクジェットヘッドが、前記1乃至9のいずれか1項に記載のインクジェットヘッドであることを特徴とするインクジェットプリンタ。

[0025] 11. 前記10に記載のインクジェットプリンタを用いて、少なくとも光重合性化合物を含有するインクジェットインクをインクジェットヘッドのノズルより噴射して、記録媒体上に画像を記録するインクジェット記録方法において、該インクジェットインクが含有する光重合性化合物がカチオン重合性モノマーであり、該カチオン重合性モノマーが、オキセタン環を有する化合物又はエポキシ化合物あることを特徴とするインクジェット記録方法。

[0026] 12. 前記インクジェットインクが、カチオン重合性モノマーとしてビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする前記11に記載のインクジェット記録方法。

[0027] 13. 前記インクジェットインクが、光酸発生剤を含有することを特徴とする前記11又は12に記載のインクジェット記録方法。

発明の効果

[0028] 本発明により、インク接液部での析出物の発生を抑制し、かつ吐出安定性に優れた画像記録を行うことができるインクジェットヘッド、インクジェットプリンタ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た

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の用いられるインクジェットプリンタの全体構成を示す図である。

[図2]本発明のインクジェットプリンタにおけるインク供給路構成の一例を示す概略構成図である。

[図3]インクジェットヘッドの一例を示す分解斜視図である。

[図4]図3のインクジェットヘッドに備わる2組のマニホールドのうち、一方のマニホールドを表す斜視図である。

[図5]図3のインクジェットヘッドに備わる2組のマニホールドのうち、他方のマニホールドを表す斜視図である。

[図6]図3のインクジェットヘッドに備わる筐体フレームの下面図である。

[図7]図3のインクジェットヘッドに形成された各流路の概略を表した概略図である。

[図8]本発明のインクジェットプリンタのうち、インクジェットヘッド及び活性光線を照射

する照射手段について示した正面図である。

[図9]ラインヘッド方式のインクジェット記録装置の要部構成の一例を示す上面図である。

符号の説明

- [0030] 1、101 インクタンク
- 2、73、104 インクジェットヘッド
- 3 活性エネルギー線源
- 4、103 キャリッジ
- 5 キャリッジガイド
- 8、102 インク供給路
- 9 吸引キップ
- 10 メンテナンスユニット
- 12 廃インク容器
- 48a, 48b マニホールド
- 49 連結部
- 51、107 フィルタ
- 54 筐体
- 71 記録装置
- 72 ヘッドキャリッジ
- 74 照射手段
- 75 プラテン部
- 76 ガイド部材
- 77 蛇腹構造
- 78 照射光源
- 81 インク吐出口
- 106 中間タンク前室
- 108 中間タンク
- 110 フィルタボックス

111 フィルタ隣接部

J1～J6 ジョイント

N ノズル

P 記録媒体

発明を実施するための最良の形態

- [0031] 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。
- [0032] 本発明者は、上記課題に鑑み銳意検討を行った結果、少なくとも光重合性化合物を含有してなるインクジェットインクを用いて、ノズルより該インクジェットインクを噴射し、記録媒体上に画像を形成するのに用いるインクジェットヘッドにおいて、該インクジェットヘッド内部の該インクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とするインクジェットヘッドにより、析出物の生成を抑制し、吐出安定性に優れたインクジェットヘッドを実現できることを見出し、本発明に至った次第である。
- [0033] すなわち、光重合性化合物を含有するインクジェットインク(活性光線硬化型インクともいう)を用いるインクジェット記録方法に用いるインクジェットヘッドにおいて、ヘッド内部のインク接液部材には様々な金属が使われており、光重合性化合物を含有するインクジェットインク、特に、カチオン重合硬化型インクジェットインクにおいて、インクジェットインク中に含有される光重合開始剤と金属とが反応し、その反応生成物が重合開始剤となって析出物を生成することを突き止め、インクジェットヘッド内部の該インクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面、好ましくは全ての金属表面を、不動態処理または絶縁被膜処理を施すことにより、上記課題が解決できることを見出したものである。
- [0034] 《インクジェットプリンタ》
本発明のインクジェット記録方式に用いられるインクジェットプリンタの全体構成を、図を交えて説明する。
- [0035] 本発明に用いられるインクジェットプリンタは、主には、カチオン重合性組成物を含有するインクジェットインク(以下、単にインクともいう)を貯留するインクタンク、該インクタンクからインクジェットヘッド(以下、単にヘッドともいう)にインクを送液するための

インク供給路、該インク供給路より供給されたインクを、記録媒体上に出射するインクジェットヘッド、及び記録媒体上に着弾したインク液滴を硬化させるための活性光線照射光源より構成される。

- [0036] 図1は、本発明に用いられるインクジェットプリンタの全体構成を示す図である。
- [0037] 1は光重合性化合物を含有するインクを貯留して供給するインクタンクであり、図1では、一例として、イエローインクタンク1Y、マゼンタインクタンク1M、シアンインクタンク1C及び黒インクタンク1Kからなる構成を示している。2は、記録媒体上にインク液滴を吐出して画像を形成するノズルを有するインクジェットヘッドであり、イエローインクジェットヘッド2Y、マゼンタインクジェットヘッド2M、シアンインクジェットヘッド2C及び黒インクジェットヘッド2Kで構成される。3は、活性エネルギー線である紫外線を記録媒体上に着弾したインクに照射する活性エネルギー線源である。
- [0038] 4はキャリッジであり、キャリッジ4はインクジェットヘッド2及びエネルギー線源3を一体に搭載しており、キャリッジガイド5により案内されて矢印WXで示すように往復移動して、記録媒体Pを走査し、記録媒体Pは矢印WY方向に駆動され、記録媒体Pに画像を形成する。
- [0039] 記録用インクはインクタンク1からインク供給路8を経てインクジェットヘッド2に供給される。
- [0040] 10はインクジェットヘッド2の回復処理を行うメンテナンスユニットであり、インクジェットヘッド2をキャッピングする吸引キャップ9を有する。12は廃インクを収容する廃インク容器であり、フラッシングにおいて、インクジェットヘッド2から強制吐出されたインクを受け、収容する。
- [0041] 図2は、本発明のインクジェットプリンタにおけるインク供給路構成の一例を示す構成図である。
- [0042] 図2の(a)において、インクタンク101は、ジョイントJ1を介してインク供給路102に接続され、更にこのインク供給路102の端部は、ジョイントJ2を介してキャリッジ103に収納されているヘッド104に接続されている。画像形成情報に従ってヘッド104のノズルNより記録媒体上に、インク液滴が吐出され、ついで、瞬時に活性エネルギー線源Lより、着弾したインクに活性エネルギー線を照射して、インクを硬化させる。

- [0043] 図2の(b)は、インク供給路102の途中に、フィルタ107を内蔵した中間タンクユニット105を設けた一例である。インクタンク101の排出口とインク供給路102AとをジョイントJ1で接続し、ジョイントJ3を介して中間ユニットタンク105に接続されている。インクはジョイントJ3部より中間タンク前室106に送液された後、フィルタ107により異物等を除いた後、中間タンク108に送液される。次いで、中間タンク108とインク供給路102BがジョイントJ4を介して接続されている。このインク供給路102Bは、中間タンク108に貯留された濾過済のインクをヘッド104に供給するためのインク供給ラインである。なお、図2の(b)に示す109は、フィルタ107に隣接するフィルタ隣接部である。
- [0044] 図2の(c)は、図2の(b)における中間タンクユニット105に代えて、フィルタ107を内蔵したフィルタボックス110を設けた例である。フィルタボックス110は、インクの入側をジョイントJ5を介し、またインクの出側をジョイントJ6を介して、それぞれインク供給路102A、102Bとで接続されている。フィルタボックス110中のフィルタ107でインク中の異物等を除いた後、インクはヘッド104に供給される。なお、図2の(c)に示す111は、フィルタ107に隣接するフィルタ隣接部である。
- [0045] 上記説明した図2においては、便宜上、マゼンタ用のインクジェットヘッドへインクを供給するラインのみを示してあるが、図1に記載のように、同様の供給ラインが、イエロー用インクジェットヘッド、シアン用インクジェットヘッド、黒用インクジェットヘッドにも設けられている。また、図2には、説明に必要な構成のみを示しており、図2に記載はしていないが、例えば、インクの送液を制御する電磁弁、分岐ジョイント、送液ポンプの他、インクジェットヘッドの制御部等が設けられる。
- [0046] 本発明のインクジェットプリンタにおいては、例えば、図1あるいは図2に示すインクジェットプリンタあるいはインクインク供給ラインにおいて、インクジェットヘッド内部の該インクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面、好ましくは全ての金属表面を、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とし、好ましくは、不動態処理または絶縁皮膜処理された金属が、アルマイト処理されたアルミニウム部材、またはアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材で構成されていることが好ましい。
- [0047] 次に、図3～図6を参照してインクジェットヘッド2について説明する。

- [0048] 図3は本実施形態のインクジェットヘッド2の分解斜視図であり、この図3に示すように、本実施形態のインクジェットヘッド2には、インクを吐出する2枚のインクジェットヘッドチップ(以下「ヘッドチップ」と称す。)41が重ねて設けられている。ヘッドチップ41は長尺な外形をしていて、その下端面(吐出面)には多数の吐出口が配列されている。また、重ねられた2枚のヘッドチップ41の、それぞれの外側面には略方形状のインク供給口43が設けられていて、インク供給口43と吐出口とがインク流路(図示略)を介して連通するようになっている。インク流路の一部は圧力室を形成しており、図示しない圧電素子の作用により圧力を変動させて、インク滴を吐出口から吐出させる構造になっている。そして、ヘッドチップ41には、各圧電素子に対して制御部からの制御信号を送信する2組のヘッド駆動基板46のそれぞれが、フレキシブル配線板47を介して各圧電素子に接続されている。
- [0049] 2枚のヘッドチップ41の両側部には、外部からのインクをヘッドチップ41に供給する2組のマニホールド48a, 48bが取り付けられている。図4及び図5は、2組のマニホールド48a, 48bのそれぞれの斜視図である。図4及び図5に示すように、マニホールド48a, 48bのヘッドチップ41に対峙する面には、インク供給口43に連結されてインクを供給するための連結部49a, 49bが設けられている。この連結部49a, 49bは、インク供給口43と略同形状に外形が形成されていて、その内部には、インク流路となる第1凹部491a, 491bが設けられている。また、連結部49a, 49bには、第1凹部491a, 491bを上下方向に分割しながら、分割された第1凹部491a, 491bの上側部分と下側部分との連通を確保する分割壁492a, 492bが、水平に沿うように板状に形成されている。また、連結部49a, 49bの後側上部には、略L字状に形成された遮断壁493a, 493bが設けられており、この遮断壁493a, 493bによって第1凹部491a, 491bから遮断される第2凹部494a, 494bが形成されている。
- [0050] また、連結部49a, 49bの後方には、第1凹部491a, 491b及び第2凹部494a, 494bから遮断された第3凹部50a, 50bが設けられている。
- [0051] マニホールド48a, 48bの前端部には、第1凹部491a, 491bの下側部分に連通して、第1凹部491a, 491b内にインクを注入する注入口481a, 481bが設けられている。この注入口481a, 481bの上方には、第1凹部491a, 491bの上側部分に連通

する第1連通口482a, 482bが設けられている。これら注入口481a, 481b及び第1連通口482a, 482bは、注入口481a, 481bの方が前方に位置するように前後方向にずれている。そして、注入口481a, 481bの前下方には、インクを受けて注入口481a, 481bに案内するインク受け部483a, 483bが略水平に設けられており、第1連通口482a, 482bの前下方には、第1連通口482a, 482bの第1床部484a, 484bが略水平に延出している。この第1床部484a, 484b及びインク受け部483a, 483bにおけるヘッドチップ41の反対側には、垂直な第1側壁485a, 485bが形成されている。

[0052] マニホールド48a, 48bの後端部には、第3凹部50a, 50bに連通して、インクジェットヘッド2の組立直後にインク流路内部を洗浄するための洗浄用配管486a, 486bが、外方に向けて延出するように設けられている。この洗浄用配管486a, 486bの上方には、第2凹部494a, 494bに連通する第2連通口487a, 487bが設けられている。第2連通口487a, 487bの後下方には、第2連通口487a, 487bの第2床部488a, 488bが略水平に延出している。この第2床部488a, 488bにおけるヘッドチップ41の反対側には、垂直な第2側壁489a, 489bが形成されている。

[0053] そして、マニホールド48a, 48bの前端部及び後端部には、ヘッドチップ41を挟んで固定するための係合片490a, 490bが設けられていて、一方のマニホールド48aの係合片490aと他方のマニホールド48bの係合片490bとが係合することで、2組のマニホールド48a, 48bがヘッドチップ41に取り付けられるようになっている。

[0054] マニホールド48a, 48bの連結部49a, 49bには、第1凹部491a, 491b及び第2凹部494a, 494bを覆って、分割壁492a, 492b及び遮断壁493a, 493bに接触するフィルタ51a, 51b(図4及び図5では点線で表示)が設けられる。このフィルタ51a, 51bは、マニホールド48a, 48bがヘッドチップ41に取り付けられると、ヘッドチップ41のインク供給口43を覆うようになっている。ここで、インク供給口43とフィルタ51a, 51bの間には隙間52a, 52b(図7参照)があって、この隙間52a, 52bは、フィルタ51a, 51bによって濾過されたインクをインク供給口43まで導くインク流路となる。

[0055] ヘッドチップ41の下部には、吐出面が露出するようにマニホールド48a, 48b及びヘッドチップ41を保持する図示しない保持板が取り付けられている。

- [0056] また、インクジェットヘッド2には、図3に示すように、上記したヘッドチップ41、マニホールド48a, 48b、ヘッド駆動基板46、保持板などのインクジェットヘッド2の構成要素が取り付けられ固定される筐体(以下、筐体フレームともいう)54が設けられており、この筐体フレーム54は図示しないカバーによって覆われている。
- [0057] 図6は筐体フレーム54の下面図であり、この筐体フレーム54の下端部には、マニホールド48a, 48bの両側部を覆う2枚の側板55が形成されている。そして、筐体フレーム54の前端部には、マニホールド48a, 48bのインク受け部483a, 483bの前端部に密着する第1密着壁56と、第1密着壁56の後方で、マニホールド48a, 48bの第1床部484a, 484bの前端部に密着する第2密着壁57とが、2枚の側板55の間に設けられている。第1密着壁56及び第2密着壁57の両端と側板55との間には、マニホールド48a, 48bの第1側壁485a, 485bが進入できるだけの間隔H1が形成されていて、この間隔H1内に第1側壁485a, 485bが進入すると、第1密着壁56及び第2密着壁57の両端に第1側壁485a, 485bが密着するようになっている。
- [0058] また、筐体フレーム54の後端部には、マニホールド48a, 48bの第2床部488a, 488bの後端部に密着する第3密着壁58が、2枚の側板55の間に設けられている。第3密着壁58の両端と側板55との間には、マニホールド48a, 48bの第2側壁489a, 489bが進入できるだけの間隔H2が形成されていて、この間隔H2内に第2側壁489a, 489bが進入すると、第3密着壁58の両端に第2側壁489a, 489bが密着するようになっている。
- [0059] ここで、マニホールド48a, 48bの第1側壁485a, 485b、インク受け部483a, 483b、第1密着壁56及び第2密着壁57によって形成される空間をインク供給用空間I(図7参照)と称すると、このインク供給用空間Iはマニホールド48a, 48bの注入口481a, 481bに連通することになる。そして筐体フレーム54には、インク供給用空間Iに連通して注入口481a, 481bにインクを供給するための供給用インク流路59が設けられている。このように、供給用インク流路59と注入口481a, 481bとは、インク供給用空間Iを介して連結されるようになっている。そして、供給用インク流路59は、筐体フレーム54の前端部に設けられてインク供給管6に接続される円筒形状のインク用接続部60に連通している。

- [0060] また、マニホールド48a, 48bの第1側壁485a, 485b、第1床部484a, 484b及び第2密着壁57によって形成される空間を第1連通用空間S1(図7参照)と称すると、この第1連通用空間S1はマニホールド48a, 48bの第1連通口482a, 482bに連通することになる。そして筐体フレーム54には、第1連通用空間S1に連通して、第1連通口482a, 482bに大気を連通させるための第1連通用流路61が設けられている。このように、第1連通用流路61と第1連通口482a, 482bとは、第1連通用空間S1を介して連結されるようになっている。そして、第1連通用流路61は、インク用接続部60の近傍に設けられて、マニホールド48a, 48b内部を負圧にするための第1ポンプ(図示省略)が接続される円筒形状の第1ポンプ用接続部62に連通している。この第1連通用流路61には、流路内のインクがマニホールド内部に逆流することを防止する周知の逆止弁(図示省略)が設けられている。
- [0061] さらに、マニホールド48a, 48bの第2側壁489a, 489b、第2床部488a, 488b及び第3密着壁58によって形成される空間を第2連通用空間S2(図7参照)と称すると、この第2連通用空間S2はマニホールド48a, 48bの第2連通口487a, 487bに連通することになる。そして筐体フレーム54には、第2連通用空間S2に連通して、第2連通口487a, 487bに大気を連通させるための第2連通用流路63が設けられている。このように、第2連通用流路63と第2連通口487a, 487bとは、第2連通用空間S2を介して連結されるようになっている。そして、第2連通用流路63は、マニホールド48a, 48bの後端部に設けられて、マニホールド48a, 48b内部を負圧にするための第2ポンプ(図示省略)が接続される円筒形状の第2ポンプ用接続部64に連通している。この第2連通用流路63には、流路内のインクがマニホールド内部に逆流することを防止する周知の逆止弁(図示省略)が設けられている。
- [0062] 図7はインクジェットヘッド2に形成された各流路の概略を表した概略図である。
- [0063] インクタンク5からインクが供給されると、インクは、インク供給用ポンプを稼働することで、インク供給管6を介してインクジェットヘッド2内に流入する。インクジェットヘッド2内では先ずインクは、供給用インク流路59を通過してインク供給用空間Iに到達し、各マニホールド48a, 48bの注入口481a, 481bに分岐し進入する。各マニホールド48a, 48b内に進入したインクは、第1凹部491a, 491bの下側部分から上側部分に

流れながら、フィルタ51a, 51bを通過して隙間52a, 52bに流れる。隙間52a, 52bに至ったインクは、インク供給口43からヘッドチップ41内に進入する。つまり、マニホールド48a, 48b内のインク流路は、注入口481a, 481bから第1凹部491a, 491b及び隙間52a, 52bを介してヘッドチップ41のインク供給口43に至るように形成されている。そして、第1連通用流路61はフィルタ51a, 51bの上流側に、第2連通用流路63はフィルタ51a, 51bの下流側に連通するようになっている。

[0064] 本発明のインクジェットヘッドにおいては、インクジェットヘッド内部のインクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とするが、少なくとも1部が金属で構成されているインク接液部材とは、上記ヘッド説明の中で、マニホールド(48)、連結部(49)、フィルタ(51)、筐体フレーム(54)等が該当する。

[0065] [金属]

本発明のインクジェットヘッドを構成する金属部材としては、一般に構造物の形成も適用されている金属材料を挙げることができ、具体的には、鉄、アルミニウム、ジルコニア、銅、ニッケル、スズ、亜鉛、鉛、銀、金及びそれら金属同士或いは別の金属を用いた合金を用いることができ、ステンレス、アルミニウム、ジルコニア、銅、真鍮が、更には、ステンレス、アルミニウムが加工性、取り扱い性、コストの点で望ましい。

[0066] ステンレスとしては、フェライト系ステンレス鋼、オーステナイト系ステンレス鋼等が用いられる。これらのステンレス鋼は、その表面におけるCr/Fe原子比が本来0.7~1.2程度であり、本発明においてはこの原子比を2.0以上としたものが用いられる。

[0067] [不動態処理または絶縁皮膜処理]

本発明でいう不動態処理とは、金属が予期される化学反応性を失った状態、たとえば、鉄を濃硝酸溶液に浸すと、すぐに鉄は溶解し難くなり、この鉄を硫酸銅の溶液に入れても銅が析出しない。この場合、鉄は不動態になったという。

[0068] 不動態処理の具体例としては、ステンレスなどを濃硝酸やクロム酸溶液に浸漬する酸処理、または酸発色処理。ステンレスの表面の酸化膜を除去した後、265°C以下でフッ素ガス処理を施すフッ化不動態処理、クロム酸を使用したCr₂O₃不動態処理等がある。酸処理はステンレス表面に残存する汚れ、錆、スケールを除去することの可

能な酸水溶液により行うことが望ましく、主に硝酸溶液により行うのがよい。又、上記不動態処理以外の不動態処理を施してもよいことは勿論である。

[0069] アルミニウムに対しての不動態処理としてアルマイト処理、ガラスコーティング処理等がある。アルマイトとは、アルミニウムを陽極酸化して耐食性酸化皮膜をつけたものである。酸化皮膜は、その処理により異なるが、 Al_2O_3 を主とするものである。また、アルマイト処理は、アルミニウムをシュウ酸、硫酸、クロム酸水溶液などに浸し、陽極酸化して耐食性酸化被膜をつける方法で建材や容器などに利用されている。ともにアルミニウム表面の耐食性、絶縁性を極めて高くする技術である。アルマイト処理においては、さらに封孔処理されていることが好ましい。封孔処理は孔部を塞ぐ処理で、アルマイトの水和封孔では、アルミニウムの水和反応で得られるバイヤライト($\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)とベーマイト($\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)との中間的な擬似ベーマイト($\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \alpha \text{H}_2\text{O}$)、($\alpha=1.4 \sim 2.0$)で針状結晶の形をとるものが得られると言われている。

[0070] ガラスコーティング処理とは、アルミニウム表面に水ガラスと呼ばれる珪酸ソーダを焼結させるものであり、二酸化ケイ素とアルカリとを融解してえられたケイ酸アルカリ塩を濃厚水溶液としたものをアルミニウムの表面で乾燥させる技術で照明器具の反射率の向上等に利用されている。

[0071] [絶縁皮膜処理]

絶縁皮膜処理としては、好ましくは樹脂コーティング処理が挙げられ。樹脂コーティング処理としては、例えば、テフロン(登録商標)コートやセラミックコート等が好適なものとして挙げられるがこれに特に限定されるものではなく、ポリイミド(PI)樹脂、ポリアミドイミド(PAI)樹脂、エポキシ樹脂等でもよい。特に、好ましくはテフロン(登録商標)コーティングである。

[0072] [アルマイト処理されたアルミニウム]

本発明のインクジェットヘッドにおいては、不動態処理または絶縁皮膜処理された金属が、アルマイト処理されたアルミニウム部材あるアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材であることが好ましい。

本発明に係るアルマイト処理されたアルミニウム部材について説明する。

[0073] 一般に、アルミニウムは、未処理状態の表面でも空気酸化を受けて薄い酸化皮膜

を生成するので、鉄と比べると腐食に対しては強いが、耐擦過性や環境適合性が低い金属であり、これを改良する方法として、陽極酸化(アルマイト)が施されている。

- [0074] 本発明でいうアルミニウムの陽極酸化(アルマイト)とは、アルミニウムを陽極として電解を行い、アルミニウム表面に特異な形状をした酸化皮膜を形成する方法である。
- [0075] 陽極酸化によって得られたアルマイト皮膜は、密着性、均一性に優れており、膜厚も電解条件と時間によって決まるので、電気めつき法に比較し、所望の膜厚を得ることができる。
- [0076] アルミニウム基材に施す陽極酸化(アルマイト)処理は、通常、例えば、クロム酸、硫酸、シュウ酸、ホウ酸、スルファミン酸などの酸性浴中で、アルミニウム又はアルミニウム合金で構成された支持体を陽極にして電解処理を行い、支持体表面に酸化皮膜を形成する。
- [0077] 陽極酸化に適用する処理条件は、用いる電解質によって最適条件が異なるため、一概に特定し得ないが、一般的には、電解質の濃度が1～80質量%、液温が5～70°C、電流密度が0.5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～10時間の範囲にあれば適當である。
- [0078] 陽極酸化処理する前に、アルミニウム支持体に対し、酸、アルカリ、有機溶剤、界面活性剤等の各種脱脂洗净方法により脱脂処理を行うことが好ましい。更に、その後、アルカリ、酸、フッ化物等で表面をエッチング処理を行うことも好ましい。
- [0079] 支持体に使用するアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。本発明に使用されるアルミニウム支持体は、組成を特に限定するものではなく、公知、公用のものを適用することができる。
- [0080] 部材の加工精度の点より、シリコン含有量の多いアルミ合金がより好ましいが、上記の通常のアルマイト加工では処理時間が非常に長くなったり、表面が不均一になることがある。
- [0081] 本発明においては、アルミニウム部材が、アルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材であることを特徴の1つとし、更にはシリコン含有量が10%以上であることが好ましく、特には20%以上含有しているものが好ましい。

- [0082] このようなシリコン含有量が多いアルミニウム部材をアルマイト処理する場合には、特開2005-113262号に記載されているような特殊なアルマイト加工が必要となる。
- [0083] 本発明に係るアルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材においては、アルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材におけるアルマイト膜厚が $9 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。
- [0084] 本発明でいうアルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材におけるアルマイト膜厚が $9 \mu\text{m}$ 以上であるとは、アルマイト処理されたアルミニウムにより構成された部材の全てのインク接液面に、厚さが少なくとも $9 \mu\text{m}$ のアルマイト膜が形成され、アルマイト膜が形成されていない領域がないことを意味しており、それぞれの領域におけるアルマイト膜が全ての領域で均一膜厚で形成されていることを意味するものではない。
- [0085] 本発明において、インク接液面が所定の膜厚でアルマイト膜が形成されているか否かについては、本発明で規定する方法に従って確認することができる。
- [0086] すなわち、被検体である全面にアルマイト処理を施したアルミニウム部材を、NaClの0.2質量%溶液に、フェノールフタレインの1質量%溶液を数滴滴下して調製した25°Cの試験溶液に浸漬する。次に、アルマイト処理を施したアルミニウム部材を陰極とし、陽極にステンレス板を設置し、電極間に2.0Vの電圧を90秒間印加し、その間に、アルマイト処理を施したアルミニウム部材表面からの気泡発生の有無、あるいは試験溶液の色変化の有無を目視観察し、気泡発生や試験溶液の色変化が認められなければ、このアルマイト処理を施したアルミニウム部材は、所定の膜厚以上のアルマイト膜が全面に形成されていると判定する。逆に、気泡発生や試験溶液の色変化(赤変)が認められた場合は、アルミニウム表面に形成したアルマイト膜厚が不均一であり、本発明で規定する膜厚以下の領域、あるいはアルマイト膜が形成されてなくアルミニウム支持体が露出している領域が存在し、電気分解を起こして電気分解ガスの発生や水酸化アルミニウムの生成により試験溶液がアルカリ側にシフトしていることを示している。
- [0087] 次に本発明に係るインクについて説明する。

[0088] 本発明に係る光重合性化合物を含有してなるインクは、カチオン重合性組成物又はラジカル重合性組成物を含有する。本発明においては、カチオン重合性組成物を含有するインクに適用することが好ましい。

[0089] 《カチオン重合性組成物》

本発明に係るカチオン重合性組成物を含有するインクは、カチオン硬化性モノマー(カチオン重合性化合物)及び光重合開始剤を含有する。カチオン硬化性モノマー(カチオン重合性化合物)としてはオキセタン環を有する化合物及びエポキシ化合物から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましく、かつ、更にビニルエーテル化合物を含有することがより好ましい。

[0090] 〈オキセタン環を有する化合物〉

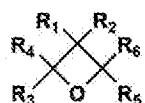
本発明に係るオキセタン環を有する化合物について、以下説明する。

[0091] (2位が置換されているオキセタン環を有するオキセタン化合物)

本発明に係るカチオン重合性組成物では、下記一般式(14)で表される2位が置換されているオキセタン環を分子中に少なくとも1つ有するオキセタン化合物を用いることが好ましい。

[0092] [化1]

一般式(14)



[0093] 上記一般式(14)において、 $R_1 \sim R_6$ は各々水素原子または置換基を表す。但し、 $R_1 \sim R_6$ で表される基の少なくとも一つは置換基である。一般式(14)において、 $R_1 \sim R_6$ で表される置換基としては、例えば、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等)、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、フリル基またはチエニル基を表す。また、これらの基は更に置換基を有していてもよい。

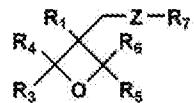
[0094] (分子中に1個のオキセタン環を有するオキセタン化合物)

更に、上記一般式(14)の中でも、下記一般式(15)～(18)で表されるオキセタン

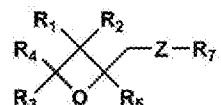
環を有する化合物が好ましく用いられる。

[0095] [化2]

一般式(15)



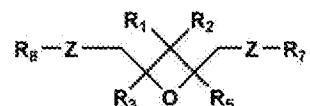
一般式(16)



一般式(17)



一般式(18)



[0096] 式中、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子または置換基を表し、 R_7, R_8 は各々置換基を表し、Zは各々独立で酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基を表す。一般式(15)～(18)において、 $R_1 \sim R_6$ で表される置換基は前記一般式(14)の $R_1 \sim R_6$ で表される置換基と同義である。

[0097] 一般式(15)～(18)において、 R_7, R_8 で表される置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等)、炭素数1～6個のアルケニル基(例えば、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-ブテニル基または3-ブテニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基等)、炭素数1～6個のアシリル基(例えば、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基またはペンチルカルボニル基等)、炭素数1～6個のアルコキカルボニル基(例えば、エトキシ

カルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブロキシカルボニル基等)、炭素数1～6個のアルキルカルバモイル基(例えば、プロピルカルバモイル基、ブチルペンチルカルバモイル基等)、アルコキシカルバモイル基(例えば、エトキシカルバモイル基等)を表す。

[0098] 一般式(15)～(18)において、Zで表される酸素または硫黄原子、あるいは主鎖に酸素または硫黄原子を含有してもよい2価の炭化水素基としては、アルキレン基(例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペントメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等)、アルケニレン基(例えば、ビニレン基、プロペニレン基等)、アルキニレン基(例えば、エチニレン基、3-ペンチニレン基等)が挙げられ、また前記のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基の炭素原子は酸素原子や硫黄原子に置き換わっていてもよい。

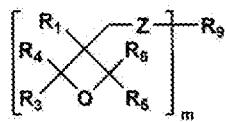
[0099] 上記の置換基の中でも、R₁が低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)が好ましく、特に好ましく用いられるのはエチル基である。また、R₇及びR₈としてはプロピル基、ブチル基、フェニル基またはベンジル基が好ましく、Zは酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基(アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基等)が好ましい。

[0100] (分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物)

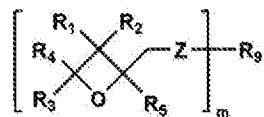
また、本発明では、下記一般式(19)、(20)で表されるような分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物を用いることができる。

[0101] [化3]

一般式(19)



一般式(20)



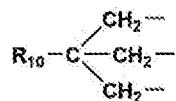
[0102] 式中、Zは前記一般式(15)～(18)において用いられる基と同義であり、mは2、3または4を表す。R₁～R₆は水素原子、フッ素原子、炭素数1～6個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)またはフリル基を表す。但し、一般式(19)においては、R₃～R₆の少なくとも一つは置換基である。

[0103] 式中、R₉は炭素数1～12の線形または分岐アルキレン基、線形または分岐ポリ(アルキレンオキシ)基、または下記一般式(22)、(23)及び(24)からなる群から選択される2価の基を表す。

[0104] 上記の炭素数1～12の分岐アルキレン基の一例としては、下記一般式(21)で表されるアルキレン基が好ましく用いられる。

[0105] [化4]

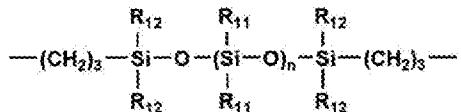
一般式(21)



[0106] 式中、R₁₀は低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)を表す。

[0107] [化5]

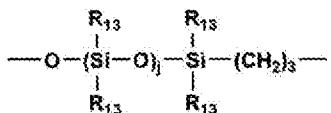
一般式(22)



[0108] 式中、nは0または1~2000の整数を表し、 R_{12} は炭素数1~10個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)を表し、 R_{11} は炭素数1~10個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)または下記一般式(25)で表される基を表す。

[0109] [化6]

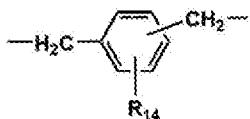
一般式(25)



[0110] 式中、jは0または1~100の整数を表し、 R_{13} は炭素数1~10個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)を表す。

[0111] [化7]

一般式(23)

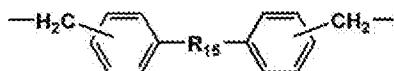


[0112] 式中、 R_{14} は水素原子、炭素数1~10個のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基等)、炭素数1~10個のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、アルコキシカルボニル基

((例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)またはカルボキシリル基を表す。

[0113] [化8]

一般式(24)



[0114] 式中、 R_{15} は酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または、 $-C(CF_3)_2-$ を表す。

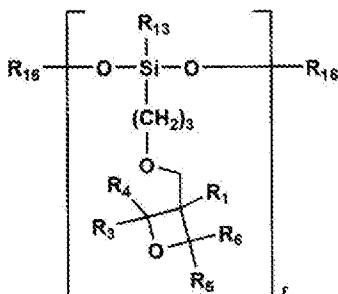
[0115] 本発明で使用されるオキセタン環を有する化合物の好ましい部分構造の態様としては、例えば、上記一般式(19)、(20)において、 R_1 が低級アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)であることが好ましく、特に好ましくはエチル基である。また、 R_9 としてはヘキサメチレン基、または上記一般式(23)において、 R_{14} が水素原子であるものが好ましく用いられる。

[0116] 上記一般式(21)において、 R_{10} がエチル基、 R_{12} 及び R_{13} がメチル基、Zが酸素または硫黄原子を含まない炭化水素基が好ましい。

[0117] 更に、本発明に係るオキセタン環を有する化合物の好ましい態様の一例としては、下記一般式(26)で表される化合物が挙げられる。

[0118] [化9]

一般式(26)



[0119] 式中、rは25~200の整数であり、 R_{16} は炭素数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)またはトリアルキルシリル基を表す。 R_1 、 R_3 、 R_5 、 R_6 は、上記一般式(14)において R_1 ~ R_6 で表される置換基と同義である。但し、

$R_3 \sim R_6$ の少なくとも一つは置換基である。

[0120] 以下、本発明に係る2位が置換されているオキセタン環を有する化合物の具体例を例示化合物1～15として示すが、本発明はこれらに限定されない。

- [0121]
- 1:trans-3-tert-ブチル-2-フェニルオキセタン
 - 2:3, 3, 4, 4-テトラメチル-2, 2-ジフェニルオキセタン
 - 3:ジ[3-エチル(2-メトキシ-3-オキセタニル)]メチルエーテル
 - 4:1, 4-ビス(2, 3, 4, 4-テトラメチル-3-エチルオキセタニル)ブタン
 - 5:1, 4-ビス(3-メチル-3-エチルオキセタニル)ブタン
 - 6:ジ(3, 4, 4-トリメチル-3-エチルオキセタニル)メチルエーテル
 - 7:3-(2-エチル-ヘキシルオキシメチル)-2, 2, 3, 4-テトラメチルオキセタン
 - 8:2-(2-エチル-ヘキシルオキシ)-2, 3, 3, 4, 4-ペンタメチルオキセタン
 - 9:4, 4' -ビス[(2, 4-ジメチル-3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニル
 - 10:1, 7-ビス(2, 3, 3, 4, 4-ペンタメチルオキセタニル)ヘプタン)
 - 11:オキセタニル・シリセスキオキサン
 - 12:2-メトキシ-3, 3-ジメチルオキセタン
 - 13:2, 2, 3, 3-テトラメチルオキセタン
 - 14:2-(4-メトキシフェニル)-3, 3-ジメチルオキセタン
 - 15:ジ(2-(4-メトキシフェニル)-3-メチルオキセタン-3-イル)エーテル
- 本発明に係る少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物の合成は、下記に記載の文献を参考に合成することができる。

- [0122]
- (1) Hu Xianming, Richard M. Kellogg, Synthesis, 533～538, May (1995)
 - (2) A. O. Fitton, J. Hill, D. Ejane, R. Miller, Synth., 12, 1140 (1987)
 - (3) Toshiro Imai and Shinya Nishida, Can. J. Chem. Vol. 59, 2503～2509 (1981)
 - (4) Nobujiro Shimizu, Shintaro Yamaoka, and Yuho Tsuno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3853～3854 (1983)

- (5) Walter Fisher and Cyril A. Grob, *Helv. Chim. Acta.*, 61, 2336(1978)
- (6) *Chem. Ber.* 101, 1850(1968)
- (7) "Heterocyclic Compounds with Three- and Four-membered Rings", Part Two, Chapter IX, Interscience Publishers, John Wiley& Sons, New York(1964)
- (8) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1653(1988)
- (9) *Pure Appl. Chem.*, A29(10), 915(1992)
- (10) *Pure Appl. Chem.*, A30(2&3), 189(1993)
- (11) 特開平6-16804号公報
- (12) ドイツ特許第1, 021, 858号明細書

本発明に係る少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物のカチオン重合性インク中の含有量は、1～97質量%が好ましくは、より好ましくは30～95質量%である。

[0123] (オキセタン化合物とその他のモノマーとの併用)

また、本発明に係る少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物は、単独で用いてもよいが、構造の異なる2種を併用してもよく、また、後述する、光重合性モノマーや重合性モノマー等の光重合性化合物等を併用して使用することができる。併用する場合、混合比は少なくとも2位が置換されているオキセタン環を有する化合物が混合物中、10～98質量%になるように調整することが好ましく、また他の光重合性モノマーや重合性モノマー等の光重合性化合物が2～90質量%になるように調整することが好ましい。

[0124] (3位のみに置換基を有するオキセタン化合物)

本発明では、上記の2位に置換基を有するオキセタン化合物と従来公知のオキセタン化合物とを併用することができるが、中でも3位のみに置換基を有するオキセタン化合物が好ましく併用できる。

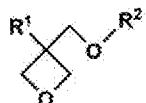
[0125] ここで、3位のみに置換基を有するオキセタン化合物としては、例えば、特開2001-220526号公報、同2001-310937号公報に紹介されているような公知のものを

使用することができる。

[0126] 3位のみに置換基を有する化合物としては、下記一般式(27)で示される化合物が挙げられる。

[0127] [化10]

一般式(27)

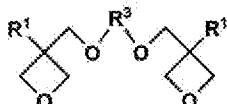


[0128] 一般式(27)において、R¹は水素原子やメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。R²はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メキシベンジル基、フェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、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。

[0129] 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(28)で示される化合物等が挙げられる。

[0130] [化11]

一般式(28)

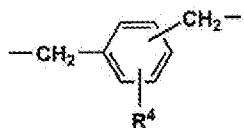


[0131] 一般式(28)において、R¹は上記一般式(27)におけるそれと同様の基である。R³は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等の線状または分枝状アルキレン基、ポリ(エチレンオキシ)基、ポリ(プロピレンオキシ)基等の線状または分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等の線状または分枝状不飽和炭化水素基、またはカルボニル基またはカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基等である。

[0132] また、R³としては下記一般式(29)、(30)及び(31)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。

[0133] [化12]

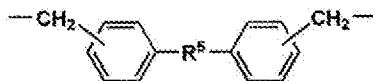
一般式(29)



[0134] 一般式(29)において、R⁴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、低級アルコキシカルボニル基、カルボキシル基またはカルバモイル基である。

[0135] [化13]

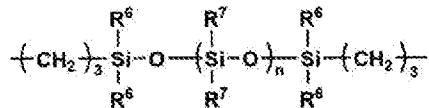
一般式(30)



[0136] 一般式(30)において、R⁵は酸素原子、硫黄原子、メチレン基、NH、SO、SO₂、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂を表す。

[0137] [化14]

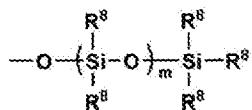
一般式(31)



[0138] 一般式(31)において、R⁶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。R⁷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。R⁷としては、更に下記一般式(32)で示される基から選択される基も挙げることができる。

[0139] [化15]

一般式(32)

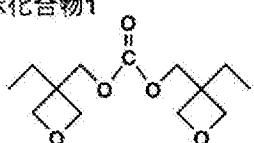


[0140] 一般式(32)において、R⁸はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基、またはアリール基である。mは0～100の整数である。

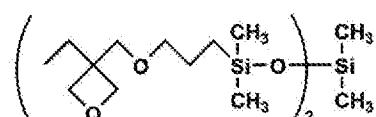
[0141] 2個のオキセタン環を有する化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0142] [化16]

例示化合物1



例示化合物2



[0143] 例示化合物1は、前記一般式(28)においてR¹がエチル基、R³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(28)においてR¹がエチル基

、R³が前記一般式(31)でR⁶及びR⁷がメチル基、nが1である化合物である。

[0144] 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(33)で示される化合物がある。一般式(33)において、R¹は前記一般式(27)のR¹と同義である。

[0145] [化17]

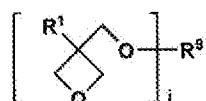
一般式(33)



[0146] 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(34)で示される化合物が挙げられる。

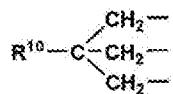
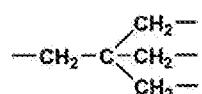
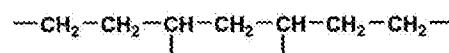
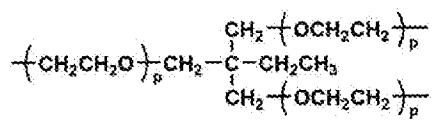
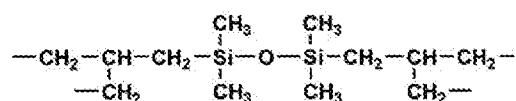
[0147] [化18]

一般式(34)



[0148] 一般式(34)において、R¹は前記一般式(27)におけるR¹と同義である。R⁹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Dで示される基等の分枝状ポリ(アルキレンオキシ)基または下記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または4である。

[0149] [化19]

A**B****C****D****E**

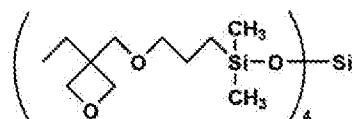
[0150] 上記Aにおいて、 R^{10} はメチル基、エチル基またはプロピル基等の低級アルキル基である。また、上記Dにおいて、pは1～10の整数である。

[0151] 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。

。

[0152] [化20]

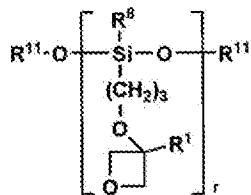
例示化合物3



[0153] 更に、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、下記一般式(35)で示される化合物が挙げられる。

[0154] [化21]

一般式(35)

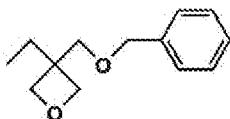


[0155] 一般式(35)において、R⁸は前記一般式(32)のR⁸と同義である。R¹¹はメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～4のアルキル基またはトリアルキルシリル基であり、rは1～4である。

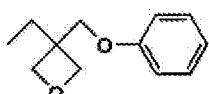
[0156] 本発明に係るオキセタン化合物の好ましい具体例としては、以下に示す例示化合物4、5、6がある。

[0157] [化22]

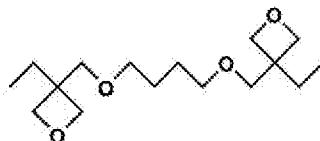
例示化合物4



例示化合物5



例示化合物6

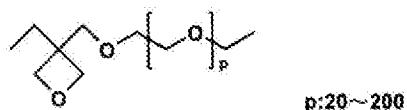


[0158] 上述したオキセタン環を有する各化合物の製造方法は、特に限定されず、従来知られた方法に従えばよく、例えば、パティソン(D. B. Pattison, J. Am. Chem. Soc., 3455, 79(1957))が開示している、ジオールからのオキセタン環合成法等がある。また、これら以外にも、分子量1000～5000程度の高分子量を有する1～4個のオキセタン環を有する化合物も挙げられる。これらの具体的化合物例としては、以下

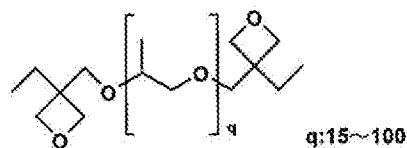
の例示化合物7、8、9が挙げられる。

[0159] [化23]

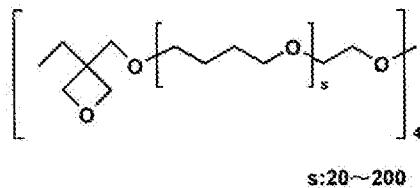
例示化合物7



例示化合物8



例示化合物9

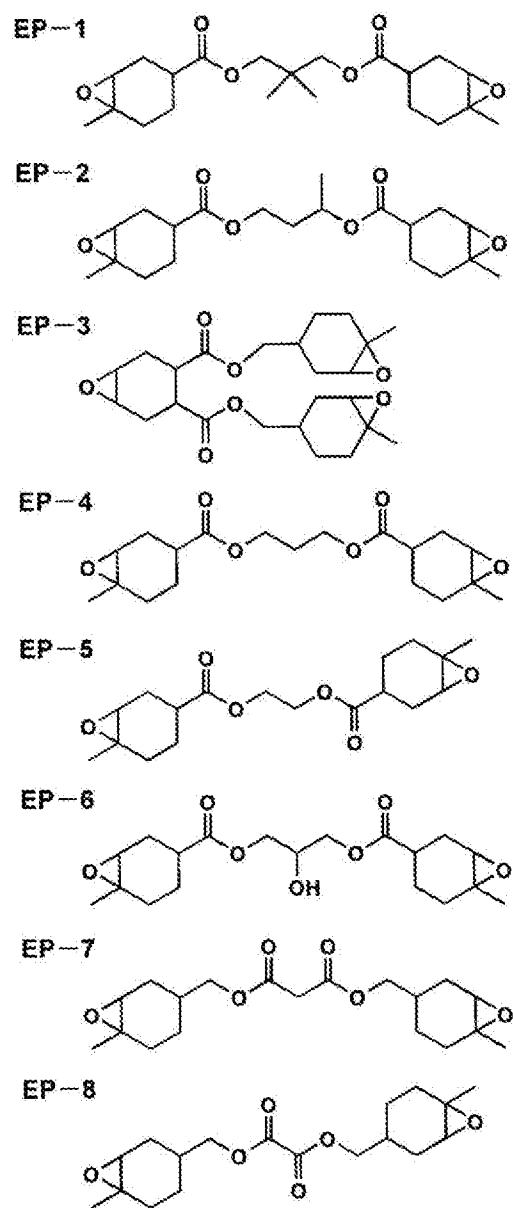


[0160] <エポキシ化合物>

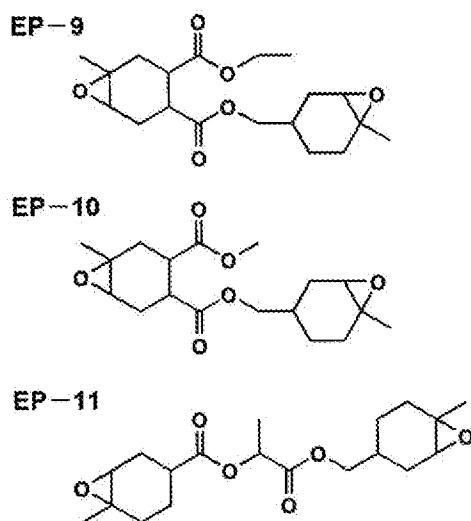
本発明に係るエポキシ化合物としては、エポキシ基を有する化合物のモノマー及びそのオリゴマーのいずれも使用できる。具体的には、従来公知の芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物及び脂肪族エポキシ化合物が挙げられる。なお、以下エポキシ化合物とは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。本発明におけるオリゴマーとしては、低分子量の化合物が好ましく、分子量が1000未満のオリゴマーがより好ましい。

[0161] 芳香族エポキシ化合物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ルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えば、ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキ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及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

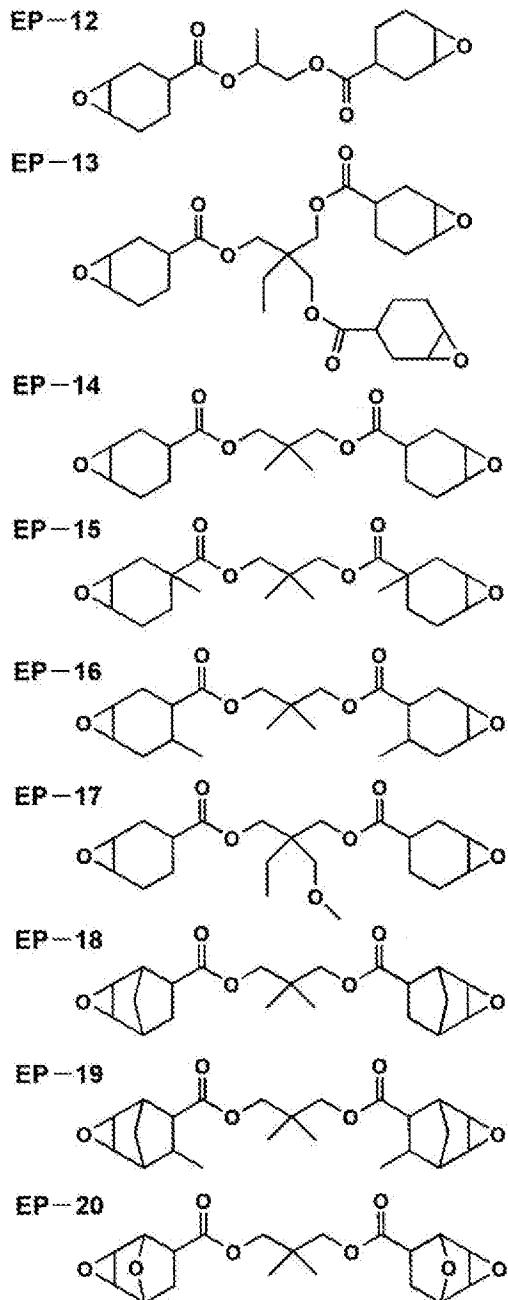
- [0162] 脂環式エポキシ化合物としては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテング環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテングオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、以下に示す化合物等が挙げられる。
- [0163] 脂肪族エポキシ化合物の好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1, 6-ヘキサン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及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。
- [0164] 更に、これらの化合物の他に、分子内に1個のオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル及びフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。これらのエポキシ化合物のうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシ化合物及び脂環式エポキシ化合物が好ましく、特に脂環式エポキシ化合物が好ましい。本発明では、上記エポキシ化合物の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て使用してもよい。
- [0165] 本発明で好ましく用いることできるエポキシ化合物の具体例を以下に挙げる。
- [0166] [化24]



[0167] [化25]



[0168] [化26]



[0169] 脂環式エポキシ化合物の添加量としては、10～80質量%含有することが好ましい。10質量%未満であると硬化環境(温度、湿度)により硬化性が著しく変わってしまい使えない。80質量%を超えると、硬化後の膜物性が弱く使えない。本発明では、脂環式エポキシ化合物の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て使用してもよい。

[0170] また、これらの脂環式エポキシ化合物はその製法は問わないが、例えば、丸善KK

出版、第四版実験化学講座20有機合成II、213～、平成4年、Ed. by Alfred Hafner, The chemistry of heterocyclic compounds—Small Ring Heterocycles part3 Oxiranes, John&Wiley and Sons, An Interscience Publication, New York, 1985、吉村、接着、29巻12号、32、1985、吉村、接着、30巻5号、42、1986、吉村、接着、30巻7号、42、1986、特開平11-100378号、特許2906245号、特許2926262号の各公報等の文献を参考にして合成できる。

- [0171] 本発明に係るカチオン重合性組成物においては、エポキシ化合物として、エポキシ化脂肪酸エステルまたはエポキシ化脂肪酸グリセライドを含有する。
- [0172] エポキシ化脂肪酸エステルまたはエポキシ化脂肪酸グリセライドをオキセタン化合物／脂環式エポキシ化合物の系に併用することにより、AMES及び感作性、皮膚刺激性、臭気等の安全・環境の観点で好ましいだけでなく、硬化環境(温度、湿度)により硬化収縮による皺の発生、硬化性・吐出性の不良等の従来からの問題点を解決することができる。
- [0173] 本発明で用いることのできるエポキシ化脂肪酸エステル、エポキシ化脂肪酸グリセライドとしては、脂肪酸エステル、脂肪酸グリセライドにエポキシ基を導入したものであれば、特に制限はなく用いられる。
- [0174] エポキシ化脂肪酸エステルは、オレイン酸エステルをエポキシ化して製造されたもので、エポキシステアリン酸メチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が用いられる。また、エポキシ化脂肪酸グリセライドは、同様に大豆油、アマニ油、ヒマシ油等をエポキシ化して製造されたもので、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油等が用いられる。
- [0175] 〈ビニルエーテル化合物〉
- 本発明で用いることのできるビニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、ブ

チルビニルエーテル、i-ブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシリルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、i-プロペニルエーテル-O-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0176] これらのビニルエーテル化合物の内、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て使用してもよい。

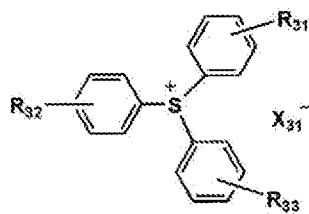
[0177] 《カチオン重合開始剤》

本発明に係るカチオン重合性インクにおいて、カチオン重合開始剤(単に光重合開始剤ともいう。)としてオニウム塩を用いることができる。オニウム塩としては、スルホニウム塩、オキソニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。

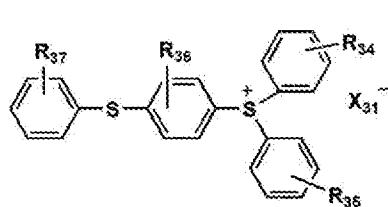
[0178] 本発明でカチオン重合開始剤として用いられるスルホニウム塩としては、下記一般式[1]～[4]で表されるスルホニウム塩化合物が好ましい。

[0179] [化27]

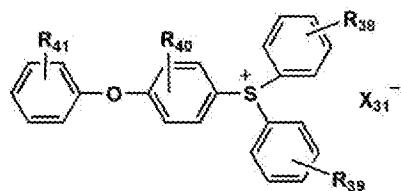
一般式 [1]



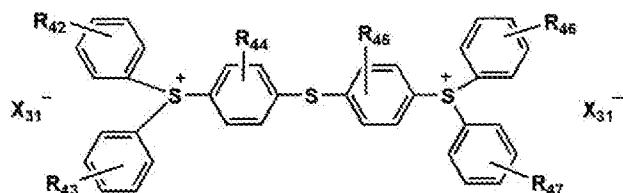
一般式 [2]



一般式 [3]



一般式 [4]



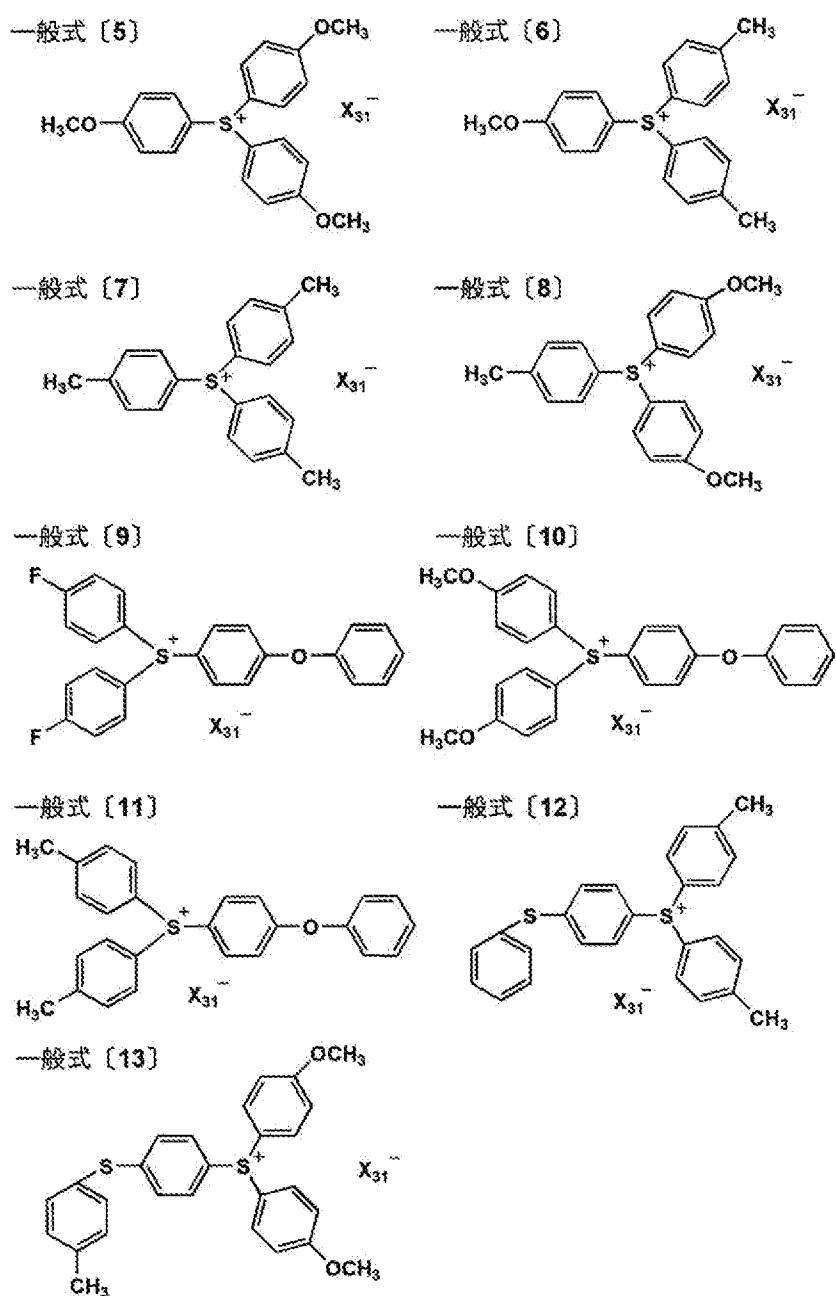
[0180] 上記一般式[1]～[4]において、 $R_{31} \sim R_{47}$ はそれぞれ水素原子、または置換基を表し、 $R_{31} \sim R_{33}$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_{34} \sim R_{37}$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_{38} \sim R_{41}$ が同時に水素原子を表すことがなく、 $R_{42} \sim R_{47}$ が同時に水素原子を表すことはない。

[0181] $R_{31} \sim R_{47}$ で表される置換基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メキシ基、エトキシ基、プロピル基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、デシルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンゾイルオキシ基等のカルボニル基、フェニルチオ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基等を挙げることができる。

[0182] X_{31} は、非求核性のアニオン残基を表し、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子、

$B(C_6F_{5\cdot4})$ 、 $R_{18}COO$ 、 $R_{19}SO_3$ 、 SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 等を挙げることができる。ただし、 R_{18} 及び R_{19} は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を表す。この中でも、安全性の観点から $B(C_6F_{5\cdot4})$ 、 PF_6 が好ましい。

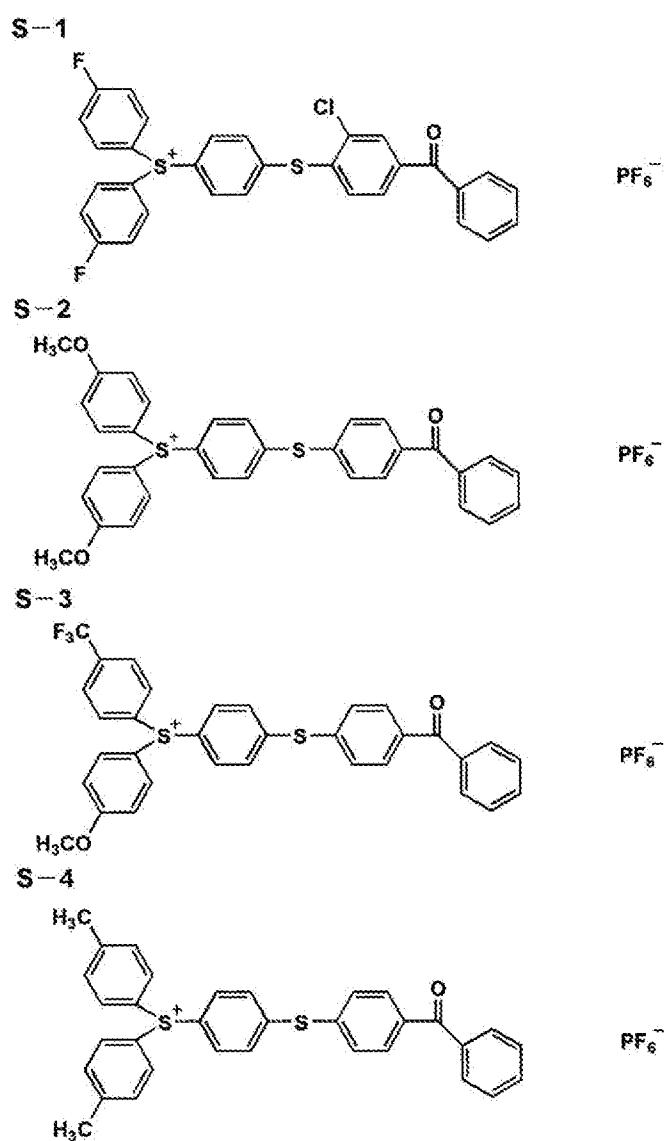
- [0183] 上記化合物は、THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN Voi. 71 No. 11, 1998年、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、に記載の光酸発生剤と同様、公知の方法にて容易に合成することができる。
- [0184] 本発明においては、前記一般式[1]～[4]で表されるスルホニウム塩が、下記一般式[5]～[13]から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることが、特に好ましい。 X_{31} は非求核性のアニオン残基を表し、前述と同様である。
- [0185] [化28]



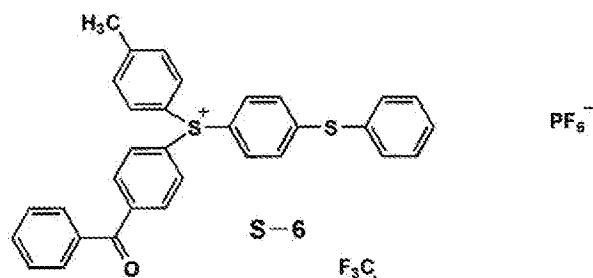
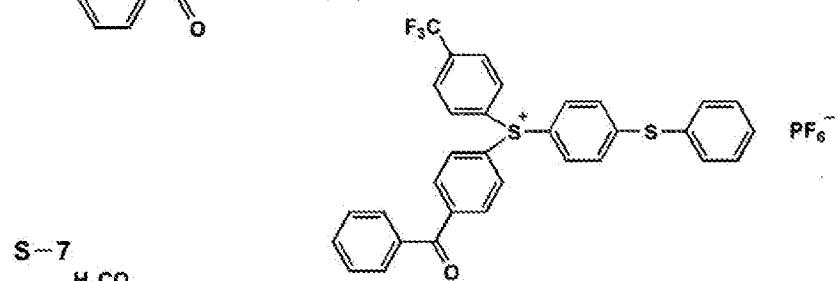
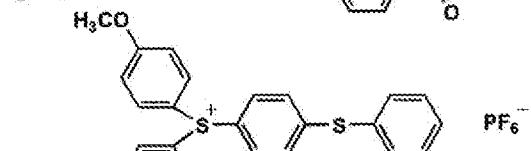
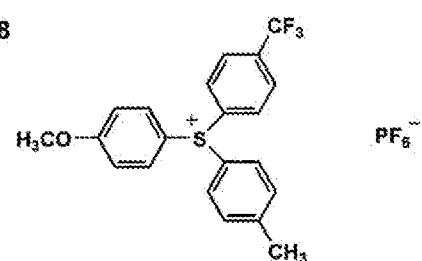
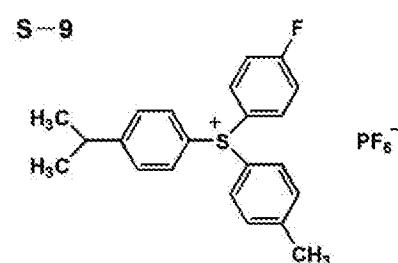
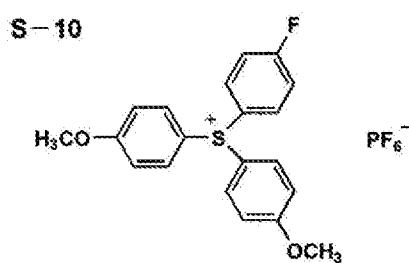
[0186] 本発明においては、一般式[1]～[4]で表されるスルホニウム塩が、前記一般式[5]～[13]から選ばれるスルホニウム塩の少なくとも1種であることが特に好ましい。Xは非求核性のアニオン残基を表し、前述と同様である。

[0187] ヨードニウム塩を含めた例示化合物としては、前記[5]～[13]式のX=PF₆の他に下記の化合物が挙げられる。

[0188] [化29]

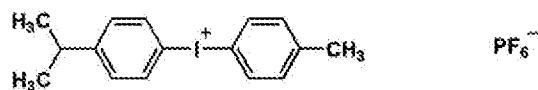


[0189] [化30]

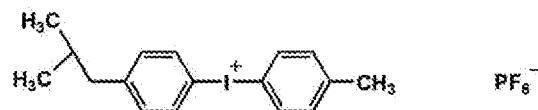
S-5**S-6****S-7****S-8****S-9****S-10**

[0190] [化31]

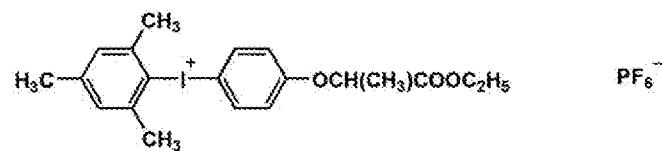
I-1



I-2



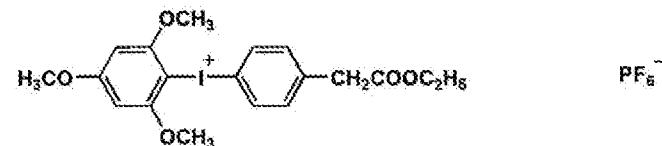
I-3



I-4



I-5



[0191] 本発明に係るカチオン重合性組成物において、光重合開始剤として、オニウム塩を1質量%以上～5質量%未満含有することが好ましい。

[0192] 《ラジカル重合性組成物》

本発明に係るラジカル重合性組成物を含有するインクは、ラジカル重合性組成物(活性光線硬化型組成物、光重合性化合物)として、ラジカル硬化性モノマー(ラジカル重合性モノマー)及び光ラジカル重合開始剤を含有する。

[0193] 《ラジカル重合性モノマー》

本発明に係るラジカル重合性モノマーは、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様なものでもよく、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。ラジカル重合性モノマーは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。

- [0194] 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、更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、ブトキシエチルアクリレート、カルビ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、ペントエリスリトールトリアクリレート、ペントエリスリトールテトラアクリレート、ジペント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、ジアセトニアクリルアミド、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テート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、更に具体的には、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ペー

ジ、(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。

[0195] (ラジカル重合開始剤)

ラジカル重合開始剤(単に光重合開始剤ともいう。)としては、特公昭59-1281号、同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号及び同61-243807号等の各公報に記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号及び同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、同37-13109号、同38-18015号、同45-9610号等の各公報に記載のオルトーキノンジアジド類、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ページ(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、同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ページ(1986年)に記載の金属アレン錯体、特開平4-213861号及び同4-255347号の各公報に記載の(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(Coordinantion Chemistry Review)」、第84巻、第85~第277ページ(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。これらの光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. 01~10質量部の範囲で含有されるのが好ましい。

[0196] 《色材》

本発明に係る光重合性化合物を含有してなるインクは色材として顔料を含有することが好ましい。本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

- [0197] C. I. Pigment Yellow—1, 3, 12, 13, 14, 17, 42, 74, 81, 83, 87, 93, 95, 109, 120, 128, 138, 139, 151, 166, 180, 185
C. I. Pigment Orange—16, 36, 38
C. I. Pigment Red—5, 22, 38, 48:1, 48:2, 48:4, 49:1, 53:1, 57:1, 6
3:1, 101, 122, 144, 146, 177, 185
C. I. Pigment Violet—19, 23
C. I. Pigment Blue—15:1, 15:3, 15:4, 18, 60, 27, 29
C. I. Pigment Green—7, 36
C. I. Pigment White—6, 18, 21
C. I. Pigment Black—7

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。分散媒体は光重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

- [0198] 顔料の分散は顔料粒子の平均粒径を0.08~0.5 μmとすることが好ましく、最大粒径は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、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によってヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

- [0199] 本発明に係る活性光線硬化型インクにおいては、色材濃度としてはインク全体の1質量%乃至10質量%であることが好ましい。

- [0200] 顔料分散剤としては、塩基性のアンカ一部を有するものを用いることが好ましく、且つ櫛形構造を有する高分子分散剤を用いることが更に好ましい。

- [0201] 本発明で用いることのできる顔料分散剤の具体例としては、Avecia社製ソルスベース9000、同17000、同18000、同19000、同20000、同24000SC、同24000

GR、同28000、同32000、味の素ファインテクノ社製アジスパーPB821、同PB822、楠本化成社製PLAAD ED214、同ED251、DISPARLON DA-325、同DA-234、EFKA社製EFKA-5207、同5244、同6220、同6225等が挙げられる。また、顔料分散剤と併せて顔料誘導体(シナジスト)を用いることができる、顔料誘導体の具体例としては、Avecia社製ソルスベース5000、同12000、同22000、EFKA社製EFKA-6746、同6750等が挙げられる。

[0202] 本発明に係るインクジェット用インクは、活性光線硬化型組成物を用い、かつ、25°Cにおける粘度が10mPas以上50mPas未満であることが好ましい。10mPas以上であることで本発明の効果を得ることができて好ましい。また、50mPas未満であると吐出性の点から好ましい。

[0203] 《記録媒体》

本発明のインクジェットプリンタにより画像形成を行う際に用いる記録媒体としては、様々な記録媒体を用いることができるが、本発明に係る活性光線硬化型のインクの特性をいかんなく發揮できる観点から、インクの吸収能を実質的に持たない記録媒体であることが好ましく、通常の非コート紙、コート紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチック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、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、延伸ポリスチレン(OPS)フィルム、延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム、延伸ナイロン(ONY)フィルム、ポリ塩化ビニル(PVC)フィルム、ポリエチレン(PE)フィルム、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム等を挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ABS、ポリアセタール、ポリビニルアルコール(PVA)、ゴム類などが使用できる。また、金属類や、ガラス類にも適用可能である。これらの記録媒体の中でも、特に熱でシュリンク可能な、PETフィルム、OPSフィルム、OPPフィルム、ONYフィルム、PVCフィルムへ画像を形成する場合に本発明の構成は、有効となる。これらの基材は、インクの硬化収縮、硬化反応時の発熱などにより、フィルムのカール、変形が生じやすいばかりでなく、インク膜が基材の収縮に追従し難い。

[0204] これらの各種プラスチックフィルムの表面エネルギーは大きく異なり、記録媒体によ

っては、インク着弾後のドット径が変わってしまうことが、従来から問題となっていた。

本発明に係るインクは、表面エネルギーの低いOPPフィルム、OPSフィルムや表面エネルギーの比較的大きいPETまでを含む、表面エネルギーが35～60mN/mの広範囲な記録媒体に良好な高精細な画像を形成できる。

[0205] 本発明において、包装の費用や生産コスト等の記録媒体のコスト、プリントの作製効率、各種のサイズのプリントに対応できる等の点で、長尺(ウェブ)な記録媒体を使用する方が有利である。

[0206] 《画像形成方法》

次に、本発明のインクジェット記録方法における画像形成方法について説明する。

[0207] 本発明に係る画像形成方法においては、上記のインクをインクジェット記録方式により記録媒体上に吐出、描画し、次いで紫外線などの活性光線を照射してインクを硬化させる方法が好ましい。

[0208] (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 μ mであることが好ましい。スクリーン印刷分野の活性光線硬化型インクジェット記録では、総インク膜厚が25 μ mを越えているのが現状であるが、記録媒体が薄いプラスチック材料であることが多い軟包装印刷分野では、前述した記録媒体のカール・皺の問題でだけでなく、印刷物全体のこし・質感が変わってしまうという問題が有るため、過剰な膜厚のインク吐出は好ましくない。

[0209] 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。

[0210] (インクの吐出条件)

インクの吐出条件としては、インクジェットヘッド及びインクを35～100°Cに加熱し、吐出することが吐出安定性の点で好ましい。活性光線硬化型インクは温度変動による粘度変動幅が大きく、粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を上げながらその温度を一定に保つこ

とが必要である。インク温度の制御幅としては、設定温度±5°C、好ましくは設定温度±2°C、更に好ましくは設定温度±1°Cである。また、本発明では、各ノズルより吐出する液滴量が2～15plであることが好ましい。

[0211] (インク着弾後の光照射条件)

本発明に係る画像形成方法においては、活性光線の照射条件として、インク着弾後0.001秒～1秒の間に活性光線が照射されることが好ましく、より好ましくは0.001秒～0.5秒である。高精細な画像を形成するためには、照射タイミングが出来るだけ早いことが特に重要となる。

[0212] 本発明によるインクジェット記録方法にあっては、インク組成物を記録媒体に付着させた後に、光照射を行う。光照射は可視光照射、紫外線照射であってもよく、特に紫外線照射が好ましい。紫外線照射を行う場合、紫外線照射量は100mJ/cm²以上、好ましくは500mJ/cm²以上であり、また10,000mJ/cm²以下、好ましくは5,000mJ/cm²以下の範囲で行う。かかる程度の範囲内における紫外線照射量であれば、十分硬化反応を行うことができ、また紫外線照射によって着色剤が退色してしまうことも防止できるので有利である。紫外線照射はメタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーチ灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高压水銀ランプ等のランプが挙げられる。例えば、Fusion System社製のHランプ、Dランプ、Vランプ等の市販されているものを用いて行うことができる。

[0213] メタルハライドランプは高压水銀ランプ(主波長は365nm)に比べてスペクトルが連続しており、200～450nmの範囲で発光効率が高く、且つ長波長域が豊富である。従って、本発明に係る活性光線硬化型組成物の様に顔料を使用している場合はメタルハライドランプが適している。

[0214] 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号公報に開示されている。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号明細書では、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。

- [0215] また、活性光線を照射を2段階に分け、まずインク着弾後0.001～2秒の間に前述の方法で活性光線を照射し、且つ全印字終了後、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。
- [0216] 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。
- [0217] 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。
- [0218] (インクジェットプリンタ)
- 次いで、その構成に関して詳述した本発明のインクジェットプリンタを用いた画像記録方法について、図を用いて説明する。
- [0219] 図8は、前記図1～図7に記載のインクジェットプリンタのうち、インクジェット記録ヘッド及び活性光線を照射する照射手段について示した正面図である。
- [0220] 記録装置71はヘッドキャリッジ72、インクジェットヘッド73、照射手段74、プラテン部75等を備えて構成される。この記録装置71は、記録媒体Pの下にプラテン部75が設置されている。プラテン部75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。
- [0221] 記録媒体Pはガイド部材76に案内され、搬送手段(図示せず)の作動により、図8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72を図8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72に保持されたインクジェットヘッド73の走査を行う。
- [0222] ヘッドキャリッジ72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インクジェットヘッド73を複数個、インク吐出口81を下

側に配置して収納する。ヘッドキャリッジ72は、図8におけるY方向に往復自在な形態で記録装置71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8におけるY方向に往復移動する。

- [0223] 尚、図8では、ヘッドキャリッジ72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)のインクジェットヘッド73を収納するものとして描図を行っているが、実施の際にはヘッドキャリッジ72に収納されるインクジェットヘッド73の色数は適宜決められるものである。
- [0224] インクジェットヘッド73は、インク供給手段(図示せず)により供給された活性光線硬化型インク(例えば、UV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、インク吐出口81から記録媒体Pに向けて吐出する。インクジェットヘッド73により吐出されるUVインクは色材、重合性モノマー、開始剤等を含んで組成されており、紫外線の照射を受けることで開始剤が触媒として作用することに伴なうモノマーの架橋、重合反応によって硬化する性質を有する。
- [0225] インクジェットヘッド73は記録媒体Pの一端からヘッド走査手段の駆動により、図8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UVインクをインク滴として吐出し、該着弾可能領域にインク滴を着弾させる。
- [0226] 上記走査を適宜回数行い、1領域の着弾可能領域に向けてUVインクの吐出を行った後、搬送手段で記録媒体Pを図8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いながら、インクジェットヘッド73により上記着弾可能領域に対し、図8における奥方向に隣接した次の着弾可能領域に対してUVインクの吐出を行う。
- [0227] 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インクジェットヘッド73からUVインクを吐出することにより、記録媒体P上に画像が形成される。
- [0228] 照射手段74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254nm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え、好ましい。ブラックライトを照射手段74の放射線源に用いることで、UVインクを硬化するための照射手段74を安価に作製することができる。

- [0229] 照射手段74は、インクジェットヘッド73がヘッド走査手段の駆動による1回の走査によってUVインクを吐出する着弾可能領域のうち、記録装置(UVインクジェットプリンタ)71で設定できる最大のものとほぼ同じ形状か、着弾可能領域よりも大きな形状を有する。
- [0230] 照射手段74はヘッドキャリッジ72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。
- [0231] 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、インクジェットヘッド73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74と記録媒体Pの距離 h_1 より、インクジェットヘッド73のインク吐出口81と記録媒体Pとの距離 h_2 を大きくしたり($h_1 < h_2$)、インクジェットヘッド73と照射手段74との距離dを離したり(dを大きく)することが有効である。また、インクジェットヘッド73と照射手段4の間を蛇腹構造77にすると更に好ましい。
- [0232] ここで、照射手段74で照射される紫外線の波長は、照射手段74に備えられた紫外線ランプ又はフィルタを交換することで適宜変更することができる。
- [0233] 本発明のインクジェットプリンタは、ラインヘッドタイプの記録装置を用いて画像形成することも可能である。
- [0234] 図9は、ラインヘッド方式のインクジェット記録装置の要部の構成の他の一例を示す上面図である。図9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72に、各色のインクジェットインクジェットヘッド73を、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。
- [0235] 一方、ヘッドキャリッジ72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、インク印字面全域をカバーするように配置されている照射手段74が設けられている。照明手段74に用いられる紫外線ランプは、図8に記載したのと同様のものを用いることができる。

[0236] このラインヘッド方式では、ヘッドキャリッジ72及び照射手段74は固定され、記録媒体Pのみが、搬送されて、インク出射及び硬化を行つて画像形成を行う。なお、本発明において、記録媒体Pは35～60°Cに加温することが望ましい。

実施例

[0237] 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ない。

なお、実施例における「部」あるいは「%」の表示は、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0238] 実施例1

《インクの調製》

〈カチオン重合性インク〉

分散剤(PB822、味の素ファインテクノ社製)を1質量部と、表1に記載の各光重合性化合物をステンレススピーカーに入れ、65°Cのホットプレート上で加熱しながら1時間かけて攪拌、混合して溶解させた。次いで、この溶液に表3記載の各種顔料を添加した後、直径1mmのジルコニアビーズ200gと共にポリ瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて2時間分散処理を行つた。次いで、ジルコニアビーズを取り除き、各光重合開始剤、塩基性化合物、界面活性剤、等、の各種添加剤を表1に記載の組み合わせで添加し、これをプリンタ目詰まり防止のため0.8μmメンブランフィルタで濾過して、硬化組成物インクを調製した。なお、インク粘度はオキセタン環を有する化合物とエポキシ化合物、等の添加量を調整することで、20mPa・s～30mPa・sになるようにしてインク1～5を調製した。

[0239] [表1]

インク No.	光重合性化合物		光重合開始剤 基化合物	プロピレン カーボネート	シリコン系 界面活性剤	分散剤 水	顔料	増感剤
	オキセタン環を 有する化合物	オキシラン 化合物						
1 化合物名 添 加 量 質 量 %		DYE-3	BV16932	* 1 ブロビレン カーボネート	KF-351	PB8622	各色顔料	DBA
2 化合物名 添 加 量 質 量 %	87.2		5	1 ブロビレン カーボネート	0.1	1	0.2	3 0.5
化合物名 添 加 量 質 量 %	0XT221 0XT101 0XT1212	セロキサイド 2021P	BV16932	* 1 ブロビレン カーボネート	KF-351	PB8622	各色顔料	DBA
3 化合物名 添 加 量 質 量 %	51 3 7	26.4	5	1 ブロビレン カーボネート	0.1	1	0	3 0.5
化合物名 添 加 量 質 量 %	0XT221 0XT101 0XT212	セロキサイド 2021P	S-2 * 1 ブロビレン カーボネート	KF-351	PB8622	各色顔料	DBA	
4 化合物名 添 加 量 質 量 %	50.8 3 7	26.4	5	1 ブロビレン カーボネート	0.1	1	0.2	3 0.5
化合物名 添 加 量 質 量 %	0XT221 0XT101 0XT1212	セロキサイド 3000	S-2 * 1 ブロビレン カーボネート	KF-351	PB8622	各色顔料	DBA	
化合物名 添 加 量 質 量 %	50.9 3 7	26.4	5	1 ブロビレン カーボネート	0.1	1	0.1	3 0.5
5 化合物名 添 加 量 質 量 %	0XT221 0XT101 0XT1212	EP-1	C15102 * 1 ブロビレン カーボネート	KF-351	PB8622	各色顔料	DBA	
	51 3 7	26.4	5	1 ブロビレン カーボネート	0.1	1	0	3 0.5

＊1：トリアゾンプロパンノールアルミニン

[0240] <ラジカル重合性インク>

また、下記表2に記載の各材料を用いてラジカル重合性のインク6を作製した。

[0241] [表2]

インク No.	光重合性化合物：ラジカル重合性モノマー	单官能 ラジカルモノマー	光重合開始剤	顔料	備考
6	エトロチレン カブロラクタム変性 ジベンタエリスリトール ヘキサアクリレート	エチレンオキサイド付加 トリメチロールプロパン トリアクリレート	フェノキシエチル メタクリレート	イルガキュア184	各色顔料 本発明
添加量 質量%	30	27	20	10	3

[0242] 各インクに用いた顔料を表3に示す。

[0243] [表3]

インク種 顔料	K Pigment Black 7 (三菱化学社製、#52)	C Pigment Blue 15:4 (山陽色業株式会社製、 シアニンブルーQ44)	M Lm Pigment Red 122 (大日精化社製、特注)	Y Ly Pigment Yellow 150 (LANXESS社製、 E4GN-GT CH20003)
------------	--------------------------------------	--	---	--

* ライトカラーライントラック(「表示」)の顔料濃度は1/5とした

[0244] なお、各インクに用いた化合物は以下の通りである。

[0245] <光重合性化合物>

OXT101: 東亞合成社製、光重合性化合物、オキセタン環を有する化合物、単官能

OXT212: 東亞合成社製、光重合性化合物、オキセタン環を有する化合物、単官能

OXT221: 東亞合成社製、光重合性化合物、オキセタン環を有する化合物、2官能

DVE-3:JSP社製、光重合性化合物、ビニルエーテル化合物

セロキサイド2021P:ダイセル化学工業社製、光重合性化合物、オキシラン化合物、2官能

セロキサイド3000:ダイセル化学工業社製、光重合性化合物、オキシラン化合物、2官能

EP-1:例示化合物、光重合性化合物、オキシラン化合物

〈光重合開始剤〉

UV16992:ダウ・ケミカル社製、光重合開始剤、プロピオンカーボネート50%液

S-2:例示化合物、光重合開始剤

CI5102:日本曹達社製、光重合開始剤、ヨードニウム塩

イルガキュア184:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ヨードニウム塩

〈その他の添加剤〉

KF-351:信越化学株式会社製、シリコン系界面活性剤、シリコーンオイル

PB822:味の素ファインテクノ社製、分散剤

DBA:9, 10-ジブトキシアントラセン、増感剤

《インクジェットヘッド材料》

図3～7に記載のインクジェットヘッドの構成部材のうち、下記表4に記載の各部材について、金属材料を選択し、更にその表面を不動体処理及び絶縁被膜処理(樹脂コーティング)を行ったもの、行わなかつたものによりプリントA～Fを準備した。

[0246] [表4]

プリンタ	マニホールド	連結部	フィルター	整体フレーム	備考
A	アルミニウム	ステンレス	ステンレス	アルミニウム	比較
B	ステンレス	真鍮	ステンレス	アルミニウム	比較
C	アルミニウムのアルマイト処理	ステンレス	ステンレス	アルミニウムのアルマイト処理	本発明
D	アルミニウムのアルマイト処理	ステンレスの酸処理	ステンレスの酸処理	アルミニウムのアルマイト処理	本発明
E	ステンレスの酸処理	真鍮の酸処理	ステンレスの酸処理	アルミニウムのアルマイト処理	本発明
F	ステンレスの酸処理	真鍮の樹脂コーティング	ステンレスの樹脂コーティング	アルミニウムの樹脂コーティング	本発明

[0247] 表中、金属としては、アルミニウムは6061番を、ステンレスは316番を用いた。アルミニウムのアルマイト処理は、硬質アルマイト処理を行い、平均膜厚30 μmで封孔処理を行った。ステンレス及び真鍮の酸処理は、70%硝酸に3日間攪拌しながら浸漬処理を行った。樹脂コーティングはテトラフルオロエチレンを50 μm厚で各金属表面のコーティングを行った。

[0248] 《インクジェットプリンタの析出耐性及び吐出安定性の評価》

(析出耐性の評価)

上記調製した各インクを、各プリンタのインクジェットヘッド内部に充填した。上記インクを充填した状態で23°Cの環境下で3日間放置した後、ヘッドを分解し、析出物の有無を判定した。その結果を表5に示す。

[0249] (吐出安定性の評価)

各プリンタのインクジェットヘッドに、各インクを50°Cの環境下で3日間充填放置した後、ノズル数256、2~20plのマルチサイズドットを720×720dpi(dpiとは、2.54 cmあたりのドット数を表す)の解像度で吐出し、各色インクの出射状態を目視観察し、下記の基準に従って吐出安定性を評価した。

[0250] 5:ノズル欠及び出射曲がりの発生が認められない

4:出射曲がりが、わずかに認められる

3:ノズル欠の発生は認められないが、出射曲がりのあるノズルが数カ所で認められる

2:ノズル欠はないが、出射曲がりが多発

1:明らかなノズル欠及び出射曲がりが発生しており、実用に耐えない

得られた結果を表5、6に示す。

[0251] [表5]

プリンタ	カチオンインクNo.					ラジカルインクNo. 6	備 考
	1	2	3	4	5		
A	有り	有り	有り	有り	有り	有り	比 較
B	有り	有り	有り	有り	有り	有り	比 較
C	無し	無し	無し	無し	無し	無し	本発明
D	無し	無し	無し	無し	無し	無し	本発明
E	無し	無し	無し	無し	無し	無し	本発明
F	無し	無し	無し	無し	無し	無し	本発明

[0252] [表6]

プリンタ	カチオンインクNo.					ラジカルインクNo. 6	備考
	1	2	3	4	5		
A	3	2	1	1	1	3	比較
B	4	3	1	2	2	4	比較
C	4	4	3	4	4	5	本発明
D	5	5	5	5	5	5	本発明
E	5	5	5	5	5	5	本発明
F	5	5	5	5	5	5	本発明

[0253] 表5、6の結果より、ヘッド内部の接液部の金属を不動態処理或いは絶縁被膜処理(樹脂コーティング処理)したものは、析出物が認められず、吐出性も安定していることが判る。

[0254] カチオン重合性モノマーを使用したインクで、特に効果が大きいことが判る。

[0255] 実施例2

《インクセットの調製》

〔顔料分散液の調製〕

(イエロー顔料分散液の調製)

下記に示す方法に従って、イエロー顔料分散液を調製した。

[0256] 下記の2種の化合物をステンレススピーカーに入れ、ホットプレート上で、65°Cで加熱、攪拌しながら溶解した。

[0257] アジスパーPB822(味の素ファインテクノ社製分散剤) 8質量部

アロンオキセタンOXT-221(東亜合成社製オキセタン化合物) 72質量部

次いで、室温まで冷却した後、この溶液に顔料としてC. I. Pigment Yellow 150(LANXESS社製、E4GN-GT CH20015)を20質量部加えて、直径0.3mmのジルコニアビーズ200部と共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーにて4時間の分散処理を施した後、ジルコニアビーズを除去して、イエロー顔料分散液を調製した。

[0258] (マゼンタ顔料分散液の調製)

上記イエロー顔料分散液の調製において、顔料をC. I. Pigment Yellow 150に代えて、C. I. Pigment Red 122(大日精化社製、特注)に変更した以外は同様にして、マゼンタ顔料分散液を調製した。

[0259] [シアン顔料分散液の調製]

上記イエロー顔料分散液の調製において、顔料をC. I. Pigment Yellow 150に代えて、C. I. Pigment Blue 15:4(山陽色素株式会社製、シアニンブルー4044)に変更した以外は同様にして、シアン顔料分散液を調製した。

[0260] (ブラック顔料分散液の調製)

上記イエロー顔料分散液の調製において、顔料をC. I. Pigment Yellow 150に代えて、C. I. Pigment Black 7(三菱化学社製、#52)に変更した以外は同様にして、ブラック顔料分散液を調製した。

[0261] [インクセット1Aの調製]

下記の各イエローインクY1、マゼンタインクM1、シアンインクC1、ブラックインクK1、ライトイエローインクLy1、ライトマゼンタインクLm1、ライトシアンインクLc1、ライトブラックインクLk1から構成されるインクセット1Aを調製した。

[0262] (イエローインクY1の調製)

上記調製したイエロー顔料分散液(イエロー顔料:20質量%、分散剤PB822:8質量%、光重合性化合物OXT-221:72質量%含有)と下記の各添加剤とを用いて、イエローインクY1を調製した。

[0263] 具体的には、イエロー顔料分散液以外の全ての下記添加剤を混合し、十分に溶解したことを確認した後、この混合溶液をイエロー顔料分散物中に攪拌しながら少しづつ添加し、15分間攪拌した後、ロキテクノ社製PP3 μ mディスクフィルタで濾過を行った。

[0264] イエロー顔料

3. 0質量部

分散剤:PB822(味の素ファインテクノ製)

1. 0質量部

ビニルエーテル化合物:DVE-3(トリエチレングリコールジビニルエーテル(ISP社製))

86. 4質量部

光重合開始剤:UVI6992(トリフェニルスルホニウム塩、ダウ・ケミカル社製)

5. 0質量部

重合禁止剤(トリイソプロパノールアミン)

0. 1質量部

プロピレンカーボネート

2. 0質量部

シリコン系界面活性剤:KF-351(信越化学株式会社製) 0.1質量部

増感剤:DBA(9, 10-ジブトキシアントラセン) 0.5質量部

水 1.0質量部

次いで、上記インク液を調製した後、25°Cにおける表面張力値を27mN/mに調整し、次いで、中空糸膜を用いた脱気モジュール(大日本インキ化学工業(株)製、S EPAREL PF-004D)を用いて脱気して、顔料濃度が3.0質量%のイエローインクY1を調製した。

[0265] (マゼンタインクM1、シアンインクC1、ブラックインクK1の調製)

上記イエローインクY1の調製において、イエロー顔料分散液に代えて、それぞれマゼンタ顔料分散液、シアン顔料分散液、ブラック顔料分散液に変更した以外は同様にして、顔料濃度が3.0質量%のマゼンタインクM1、シアンインクC1、ブラックインクK1を調製した。

[0266] (ライトイエローインクLy1、ライトマゼンタインクLm1、ライトシアンインクLc1、ライトブラックインクLk1の調製)

上記イエローインクY1、マゼンタインクM1、シアンインクC1、ブラックインクK1の調製において、それぞれの顔料濃度を0.6質量%に変更した以外は同様にして、ライトイエローインクLy1、ライトマゼンタインクLm1、ライトシアンインクLc1、ライトブラックインクLk1を調製した。

[0267] [インクセット2Aの調製]

下記の各イエローインクY2、マゼンタインクM2、シアンインクC2、ブラックインクK2、ライトイエローインクLy2、ライトマゼンタインクLm2、ライトシアンインクLc2、ライトブラックインクLk2から構成されるインクセット2Aを調製した。

[0268] (イエローインクY2の調製)

上記調製したイエロー顔料分散液(イエロー顔料:20質量%、分散剤PB822:8質量%、光重合性化合物OXT-221:72質量%含有)と下記の各添加剤とを用いて、イエローインクY2を調製した。

[0269] 具体的には、イエロー顔料分散液以外の全ての下記添加剤を混合し、十分に溶解したことを確認した後、この混合溶液をイエロー顔料分散物中に攪拌しながら少しず

つ添加し、15分間攪拌した後、ロキテクノ社製PP3 μ mディスクフィルタで濾過を行った。

- [0270] イエロー顔料 3. 0質量部
 分散剤:PB822(味の素ファインテクノ製) 1. 0質量部
 オキセタン環を有する化合物:オキセタンOXT221(東亞合成製、2官能)
 50. 0質量部
 オキセタン環を有する化合物:オキセタンOXT212(東亞合成製、単官能)
 7. 0質量部
 オキセタン環を有する化合物:オキセタンOXT101(東亞合成製、単官能)
 3. 0質量部
 脂環式エポキシ化合物:セロキサイド2021P(ダイセル化学工業社製、2官能)
 26. 4質量部
 光重合開始剤:例示化合物S-2 5. 0質量部
 重合禁止剤(トリイソプロパノールアミン) 0. 1質量部
 プロピレンカーボネート 2. 0質量部
 シリコン系界面活性剤:KF-351(信越化学株式会社製) 0. 1質量部
 増感剤:DBA(9, 10-ジブトキシアントラセン) 0. 5質量部
 水 0. 6質量部
 次いで、上記インク液を調製した後、25°Cにおける表面張力値を27mN/mに調整し、次いで、中空糸膜を用いた脱気モジュール(大日本インキ化学工業(株)製、SEPAREL PF-004D)を用いて脱気して、顔料濃度が3. 0質量%のイエローインクY2を調製した。
- [0271] (マゼンタインクM2、シアンインクC2、ブラックインクK2の調製)
 上記イエローインクY2の調製において、イエロー顔料分散液に代えて、それぞれマゼンタ顔料分散液、シアン顔料分散液、ブラック顔料分散液に変更した以外は同様にして、顔料濃度が3. 0質量%のマゼンタインクM2、シアンインクC2、ブラックインクK2を調製した。
- [0272] (ライトイエローインクLy2、ライトマゼンタインクLm2、ライトシアンインクLc2、ライト

ブラックインクLk2の調製)

上記イエローインクY2、マゼンタインクM2、シアンインクC2、ブラックインクK2の調製において、それぞれの顔料濃度を0.6質量%に変更した以外は同様にして、ライトイエローインクLy2、ライトマゼンタインクLm2、ライトシアンインクLc2、ライトブラックインクLk2を調製した。

[0273] (インクセット3Aの調製)

上記インクセット2Aの調製において、各添加剤の種類及び添加量を表7に記載のように変更した以外は同様にして、インクセット3Aを調製した。

[0274] [表7]

インク セット 番号	カチオン重合性モノマー			光重合開始剤			塩基性 化合物 PC	シリコン系 界面活性剤 KF-351	分散剤 PB822	水 顔料	増感剤 UVA
	* 1	* 2	* 3	OXT OXT 221	OXT OXT 101	DVE -3	添加量 (部)	種類	添加量 (部)		
1	-	-	86.4	-	-	UVI6992	5	1	2	0.1	1
2	50	3	7	-	S2021P	26.4	S-2	5	1	2	0.1
3	50	3	7	-	EP-1	26.4	C15102	5	1	2	0.1

* 1 : オキセタン環を有する化合物

* 2 : ビニルエーテル化合物

* 3 : 脂環式エポキシ化合物

* 4 : 濃インク=3質量部、ライトイシング=0.6質量部

[0275] なお、表7に略称で記載した各化合物の詳細は、以下の通りである。また、表7に記載の数値は、質量部を表す。

[0276] (カチオン重合性モノマー)

〈オキセタン環を有する化合物〉

OXT221:オキセタンOXT221(東亞合成製、2官能)

OXT101:オキセタンOXT101(東亞合成製、单官能)

OXT212:オキセタンOXT212(東亞合成製、単官能)

〈ビニルエーテル化合物〉

DVE-3:トリエチレングリコールジビニルエーテル(ISP社製)

〈脂環式エポキシ化合物〉

S2021P:セロキサイド2021P(ダイセル化学工業社製、2官能)

EP-1:例示化合物EP-1

(光重合開始剤)

UVI6992:トリフェニルスルホニウム塩、ダウ・ケミカル社製

S-2:例示化合物S-2

CI5102:ヨードニウム塩、日本曹達社製

(塩基性化合物)

TPA:トリイソプロパノールアミン

(界面活性剤)

KF-351:信越化学社製、シリコン系界面活性剤

(分散剤)

PB822:味の素ファインテクノ社製、高分子分散剤

(増感剤)

DBA:9, 10-ジブトキシアントラセン

(その他)

PC:プロピレンカーボネート

《インクジェットプリンタ》

[インクジェットプリンタ1]

図2の(b)に記載のインク供給ラインを有するインクジェットプリンタを用い、インクタンク101、ジョイントJ1～J4はSUS316(ステンレススチール:クロム18%、ニッケル12%、モリブデン2.5%)製で作製し、インク供給路102A、102Bは、絶縁部材で、熱伝導度が0.2W/m·kの耐インク性テフロン(登録商標)チューブを黒色のポリオレフィンチューブで被覆したものを用いた。また、インクジェットヘッドは、図3に記載の構成からなるインクジェットヘッドを用いた。

[0277] 中間ユニットタンク105、図3に記載のマニホールド部(図3に記載のマニホールド48a、48b)及びインクジェットヘッド内部も、SUS316製とした。

[0278] 中間ユニットタンク105、マニホールド部及びインクジェットヘッドに加熱部材を装着し、外部より50°Cの加熱を行った。

[0279] [インクジェットプリンタ2～30の作製]

上記インクジェットプリンタ1の作製において、中間ユニットタンク、マニホールド部(図3に記載のマニホールド48a、48b)及びインクジェットヘッドのインク接液部を構成する部材を、表8に記載のように変更した以外は同様にして、インクジェットプリンタ2～25を作製した。

[0280] [表8]

インクジェット プリンター 番号	構成部材		
	中間ユニットタンク 部材	マニホールド 部材	記録ヘッド 部材
1	SUS316	SUS316	SUS316
2	SUS316	A310MX04	SUS316
3	SUS316	AL2011	SUS316
4	SUS316	AL4032	SUS316
5	SUS316	DISPAL	SUS316
6	SUS316	アルマイト1	SUS316
7	SUS316	アルマイト2	SUS316
8	SUS316	アルマイト3	SUS316
9	SUS316	アルマイト4	SUS316
10	SUS316	アルマイト5	SUS316
11	SUS316	SUS316	AL2011
12	SUS316	SUS316	AL4032
13	SUS316	SUS316	DISPAL
14	SUS316	SUS316	アルマイト2
15	SUS316	SUS316	アルマイト4
16	SUS316	SUS316	アルマイト5
17	A310MX04	A310MX04	A310MX04
18	AL2011	AL2011	AL2011
19	AL4032	AL4032	AL4032
20	DISPAL	DISPAL	DISPAL
21	アルマイト1	アルマイト1	アルマイト1
22	アルマイト2	アルマイト2	アルマイト2
23	アルマイト3	アルマイト3	アルマイト3
24	アルマイト4	アルマイト4	アルマイト4
25	アルマイト5	アルマイト5	アルマイト5

[0281] なお、表8に略称で記載した各構成部材の詳細は、以下の通りである。

[0282] SUS316:ステンレススチール(クロム18%、ニッケル12%、モリブデン2.5%)

A310MX04:熱可塑性樹脂(東レ社製、熱伝導度0.2W/m·k、体積抵抗率 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$)

AL2011:Aluminium Alloy 2011(Si含有量:~0.4%、Cu含有率:5~6%)

AL4032:Aluminium Alloy 4032(Si含有量:11~13.5%)

DISPAL:Si含有量12~40%のアルミニウム合金

アルマイト1:AL2011に $5 \mu \text{m}$ のアルマイト膜を全面に付与

アルマイト2:AL2011に10 μ mのアルマイト膜を全面に付与

アルマイト3:AL4032に10 μ mのアルマイト膜を全面に付与

アルマイト4:AL4032に50 μ mのアルマイト膜を全面に付与

アルマイト5:DISPALに80 μ mのアルマイト膜を全面に付与

《評価》

表9～表11に記載の様に、インクジェットプリンタとインクセットとの組み合わせとした記録方法1～75について、下記の各評価を行った。

[0283] [析出耐性の評価]

上記作製した各インクジェットプリンタに、表9～表11に記載の組み合わせでインクセットをインクタンクからマニホールドを含むインクジェットヘッドまで充填した。この充填した状態で23°Cの環境下で3日間放置した後、中間ユニットタンク、マニホールド内、インクジェットヘッド内での析出物の有無を目視観察し、下記の基準に従って析出耐性の評価を行った。

[0284] 5:対象部材内壁に、析出物の発生が全く認められない

4:対象部材内壁に、微細な析出物の発生が、僅かに認められるが、全く問題がない

3:対象部材内壁に、析出物の発生が、やや認められるが、出射性への影響はないレベル

2:対象部材内壁の広い範囲に析出物の発生が認められるが、出射性への影響が懸念されるレベル

1:対象部材内壁の広い範囲に、粗大な析出物の発生が認められ、実用に耐えないレベル

〔吐出安定性の評価〕

上記作製した各インクジェットプリンタに、表9～表11に記載の組み合わせでインクセットをインクタンクからマニホールドを含むインクジェットヘッドまで充填した。インクジェットヘッドとして、ノズル数256、2～20plのマルチサイズドットを720×720dpi(dpiとは、2.54cmあたりのドット数を表す)の解像度で吐出可能な構成とし、中間ユニットタンクとインクジェットヘッドとに加熱部材を装着し、外部より50°Cの加熱を行いな

がら、3時間の連続吐出を行った。次いで、各色インクの出射状態を目視観察し、各色インクの平均出射状態を求め、下記の基準に従って吐出安定性を評価した。

- [0285] 5:全てのノズルで、ノズル欠や出射曲がりの発生が認められない
4:全てのノズルでノズル欠の発生は認められないが、ごく一部のノズルで弱い出射曲がりの発生が認められる
3:全てのノズルでノズル欠の発生は認められないが、出射曲がりのあるノズルが1～3カ所で認められる
2:一部のノズルでノズル欠の発生は認めら、明らかに出射曲がりのあるノズルが4カ所以上で認められる
1:明らかなノズル欠及び出射曲がりが多発しており、実用に耐えない
以上により得られた結果を、表9～表11に示す。

[0286] [表9]

記録方法	インクセット	インクジェット プリンター	析出耐性	吐出安定性	備 考
1	1 A	1	2	3	比較例
2	1 A	2	4	1	比較例
3	1 A	3	1	3	比較例
4	1 A	4	1	3	比較例
5	1 A	5	1	3	比較例
6	1 A	6	3	3	本発明
7	1 A	7	4	3	本発明
8	1 A	8	4	3	本発明
9	1 A	9	5	5	本発明
10	1 A	10	5	5	本発明
11	1 A	11	1	3	比較例
12	1 A	12	1	3	比較例
13	1 A	13	1	3	比較例
14	1 A	14	4	3	本発明
15	1 A	15	5	5	本発明
16	1 A	16	5	5	本発明
17	1 A	17	3	1	比較例
18	1 A	18	1	2	比較例
19	1 A	19	1	3	比較例
20	1 A	20	1	3	比較例
21	1 A	21	3	3	本発明
22	1 A	22	4	3	本発明
23	1 A	23	4	4	本発明
24	1 A	24	5	5	本発明
25	1 A	25	5	5	本発明

[0287] [表10]

記録方法	インクセット	インクジェット プリンター	析出耐性	吐出安定性	備 考
26	2 A	1	2	3	比較例
27	2 A	2	4	1	比較例
28	2 A	3	1	2	比較例
29	2 A	4	1	2	比較例
30	2 A	5	1	3	比較例
31	2 A	6	3	3	本発明
32	2 A	7	4	3	本発明
33	2 A	8	4	4	本発明
34	2 A	9	5	5	本発明
35	2 A	10	5	5	本発明
36	2 A	11	1	2	比較例
37	2 A	12	1	2	比較例
38	2 A	13	1	2	比較例
39	2 A	14	4	3	本発明
40	2 A	15	5	5	本発明
41	2 A	16	5	5	本発明
42	2 A	17	3	1	比較例
43	2 A	18	1	2	比較例
44	2 A	19	1	2	比較例
45	2 A	20	1	2	比較例
46	2 A	21	3	3	本発明
47	2 A	22	4	4	本発明
48	2 A	23	4	5	本発明
49	2 A	24	5	5	本発明
50	2 A	25	5	5	本発明

[0288] [表11]

記録方法	インクセット	インクジェット プリンター	析出耐性	吐出安定性	備 考
51	3 A	1	2	3	比較例
52	3 A	2	4	1	比較例
53	3 A	3	1	2	比較例
54	3 A	4	1	2	比較例
55	3 A	5	1	3	比較例
56	3 A	6	3	3	本発明
57	3 A	7	4	3	本発明
58	3 A	8	4	4	本発明
59	3 A	9	5	5	本発明
60	3 A	10	5	5	本発明
61	3 A	11	1	2	比較例
62	3 A	12	1	2	比較例
63	3 A	13	1	2	比較例
64	3 A	14	4	3	本発明
65	3 A	15	5	5	本発明
66	3 A	16	5	5	本発明
67	3 A	17	3	1	比較例
68	3 A	18	1	2	比較例
69	3 A	19	1	2	比較例
70	3 A	20	1	2	比較例
71	3 A	21	3	3	本発明
72	3 A	22	4	4	本発明
73	3 A	23	4	5	本発明
74	3 A	24	5	5	本発明
75	3 A	25	5	5	本発明

[0289] 表9～表11に記載の結果より明らかなように、マニホールドを含むインクジェットヘッドを、アルマイト処理されたアルミニウム部材で構成したインクジェットプリンタを用いた記録方法は、比較例に対し、析出耐性が良好で、マニホールド及びインクジェットヘッドとを加熱しながら連續出射を行った際の吐出安定性に優れていることが分かる。

請求の範囲

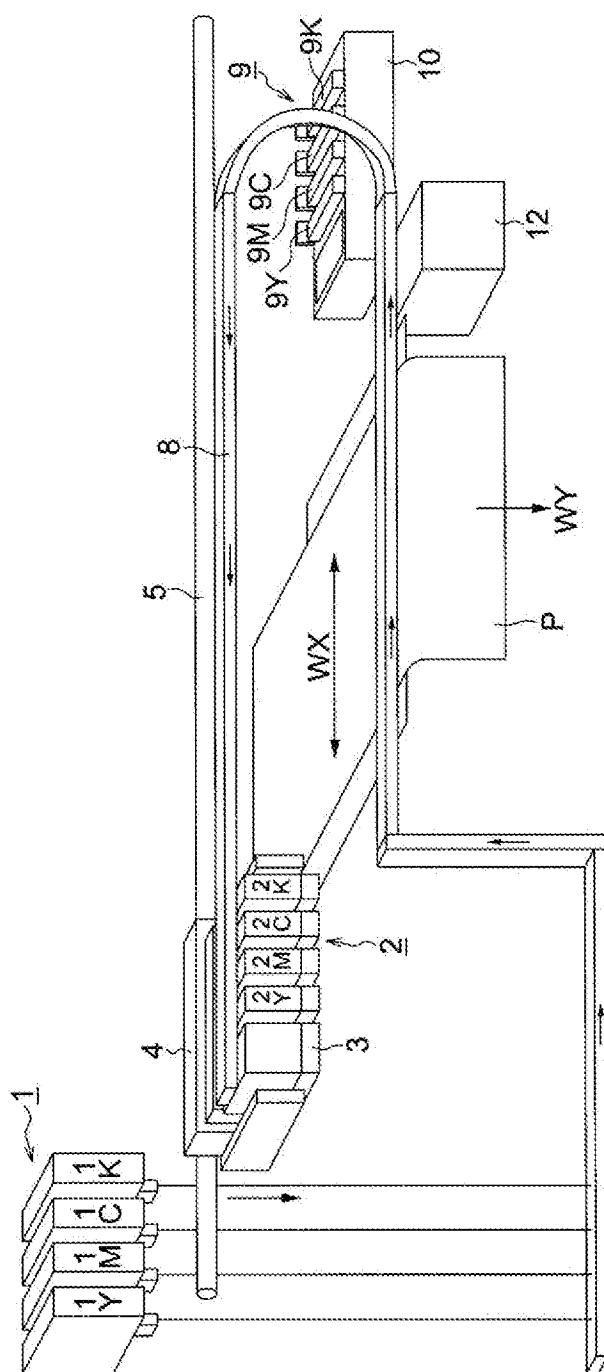
- [1] 少なくとも光重合性化合物を含有してなるインクジェットインクを用いて、ノズルより該インクジェットインクを噴射し、記録媒体上に画像を形成するのに用いるインクジェットヘッドにおいて、該インクジェットヘッド内部の該インクジェットインクと接する接液部材を構成する少なくとも1部の金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とするインクジェットヘッド。
- [2] 前記インクジェットインクと接する接液部材を構成する全ての金属の表面が、不動態処理または絶縁皮膜処理が施されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェットヘッド。
- [3] 前記金属が、アルミニウム、ステンレス、ジルコニア、銅及び真鍮から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のインクジェットヘッド。
- [4] 前記接液部材が、マニホールド、フィルタ、連結部及び筐体から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [5] 前記不動態処理または絶縁皮膜処理された金属が、アルマイト処理されたアルミニウム部材であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [6] 前記不動態処理または絶縁皮膜処理された金属が、アルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [7] 前記アルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材は、シリコン含有率が10%以上であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のインクジェットヘッド。
- [8] 前記アルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材は、下記の評価方法で評価したときに、それぞれ気泡の発生及び溶液の色変化が無い部材であることを特徴とする請求の範囲第5項乃至第7項のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。

評価方法: NaClの0.2質量%溶液に、フェノールフタレンの1質量%溶液を数滴

滴下して調製した25°Cの試験溶液に、評価部材(アルマイト処理したアルミニウム部材)を浸漬する。次いで、該評価部材を陰極とし、陽極にステンレス板を設置し、電極間に2.0Vの電圧を90秒間印加して、該評価部材表面からの気泡の発生および試験溶液の色変化を目視評価する。

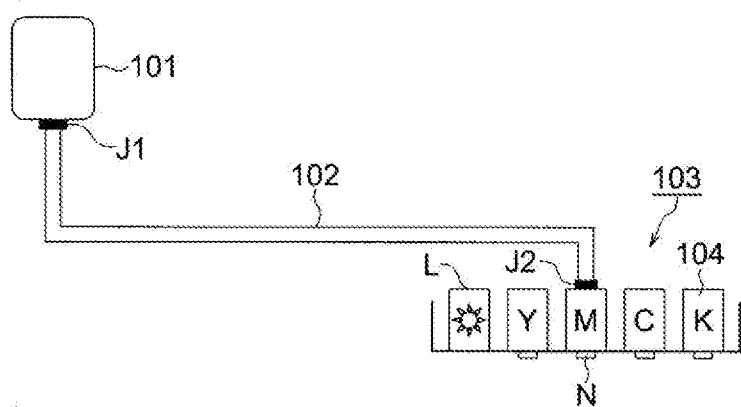
- [9] 前記アルマイト処理されたアルミニウム部材及びアルマイト処理されたシリコン含有アルミニウム部材におけるアルマイト膜厚が、それぞれ9μm以上であることを特徴とする請求の範囲第5項乃至第8項のいずれか1項に記載のインクジェットヘッド。
- [10] 少なくとも光重合性化合物を含有するインクジェットインクを用いて、該インクジェットインクをインクジェットヘッドのノズルより噴射して、記録媒体上に画像を形成するインクジェットプリンタにおいて、該インクジェットヘッドが、請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項に記載のインクジェットヘッドであることを特徴とするインクジェットプリンタ。
- [11] 請求の範囲第10項に記載のインクジェットプリンタを用いて、少なくとも光重合性化合物を含有するインクジェットインクをインクジェットヘッドのノズルより噴射して、記録媒体上に画像を記録するインクジェット記録方法において、該インクジェットインクが含有する光重合性化合物がカチオン重合性モノマーであり、該カチオン重合性モノマーが、オキセタン環を有する化合物又はエポキシ化合物あることを特徴とするインクジェット記録方法。
- [12] 前記インクジェットインクが、カチオン重合性モノマーとしてビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第11項に記載のインクジェット記録方法。
- [13] 前記インクジェットインクが、光酸発生剤を含有することを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載のインクジェット記録方法。

[図1]

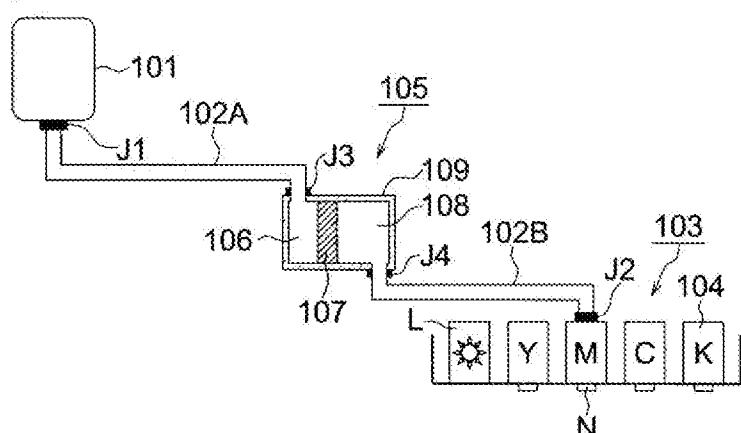


[図2]

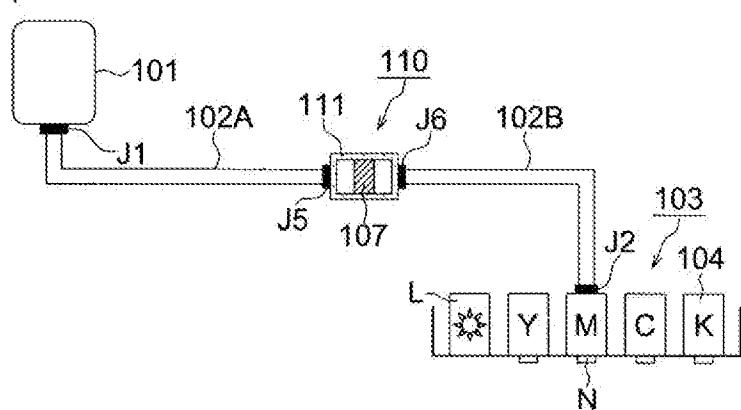
(a)



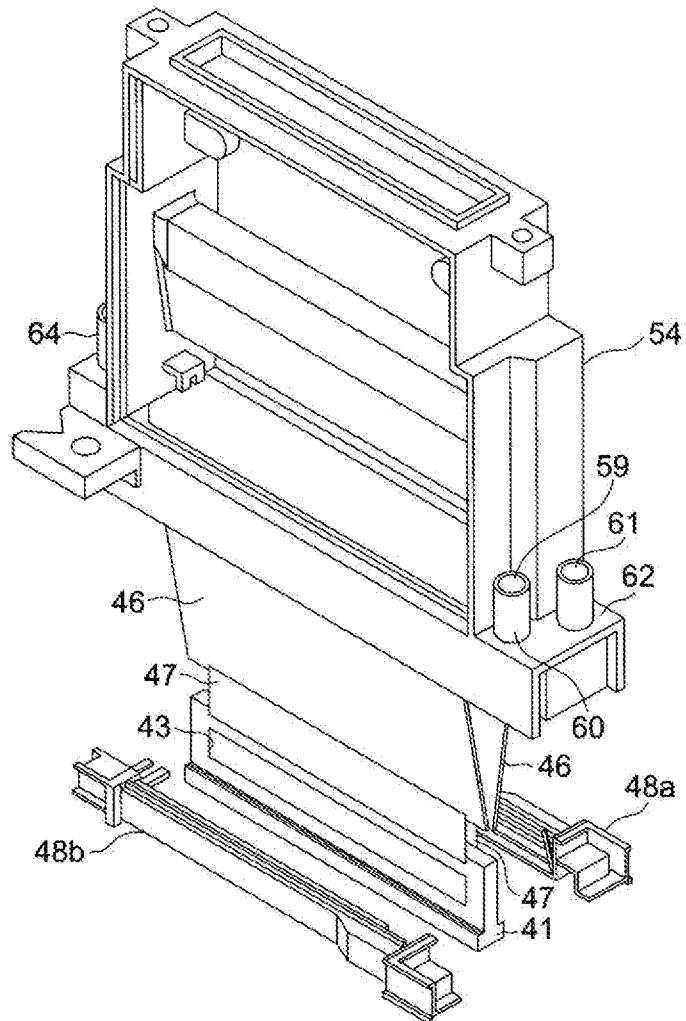
(b)



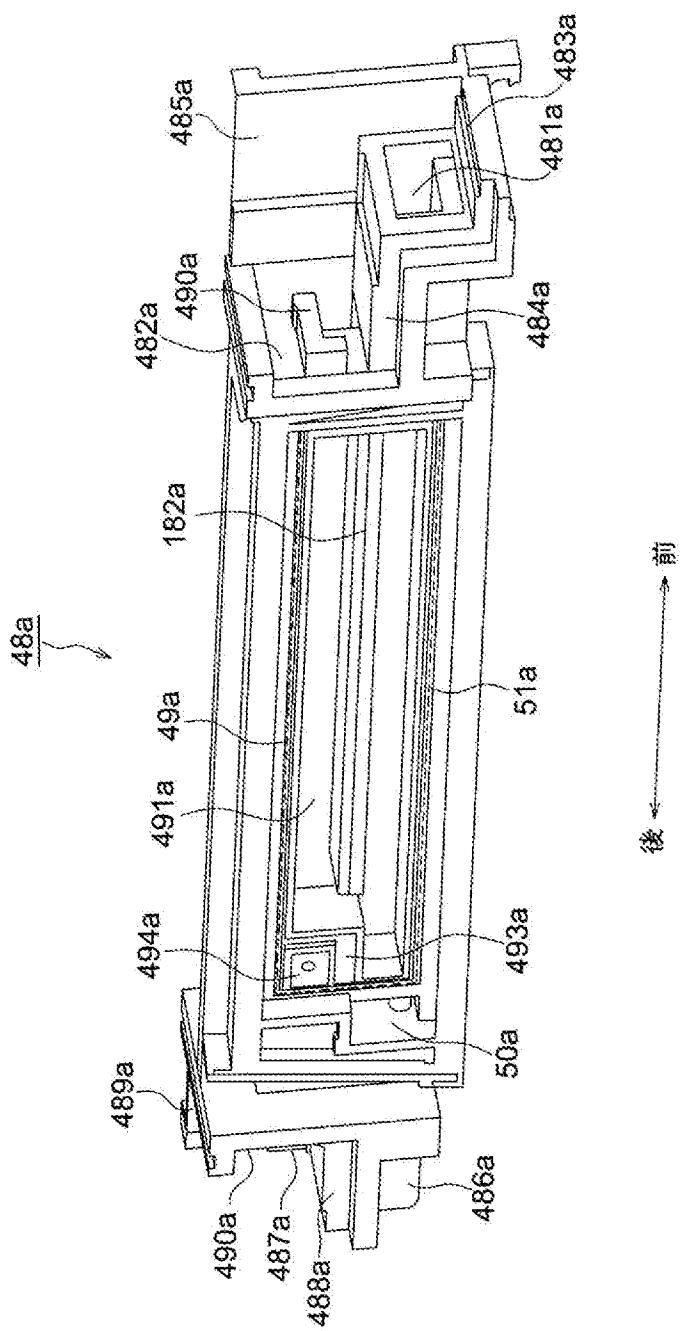
(c)



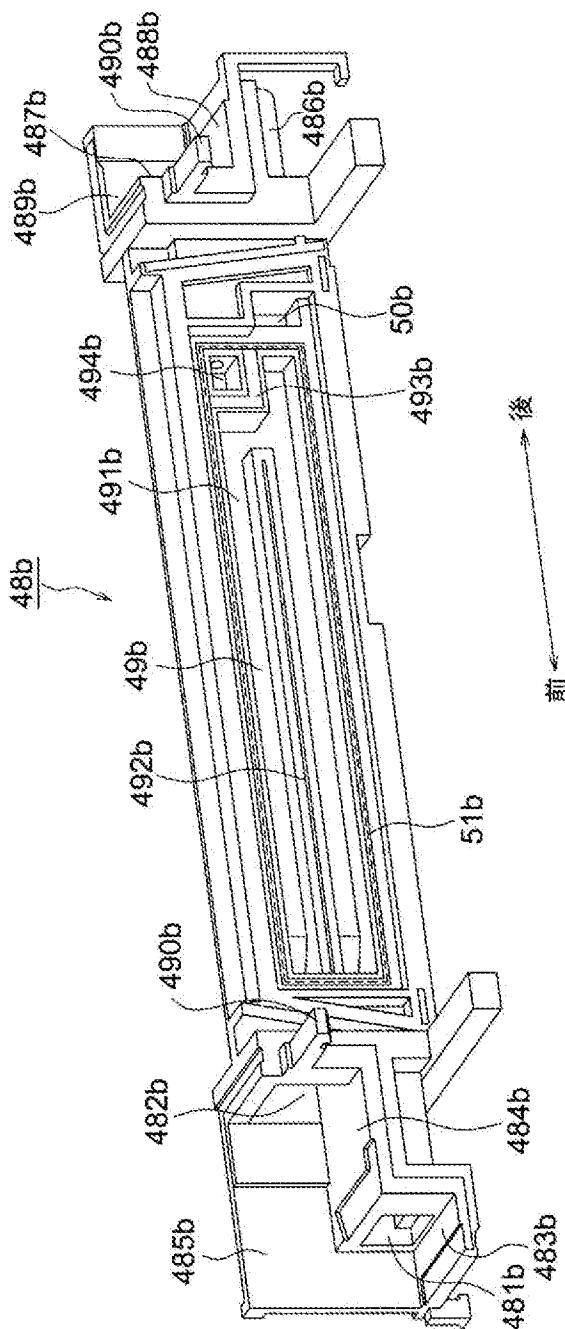
[図3]



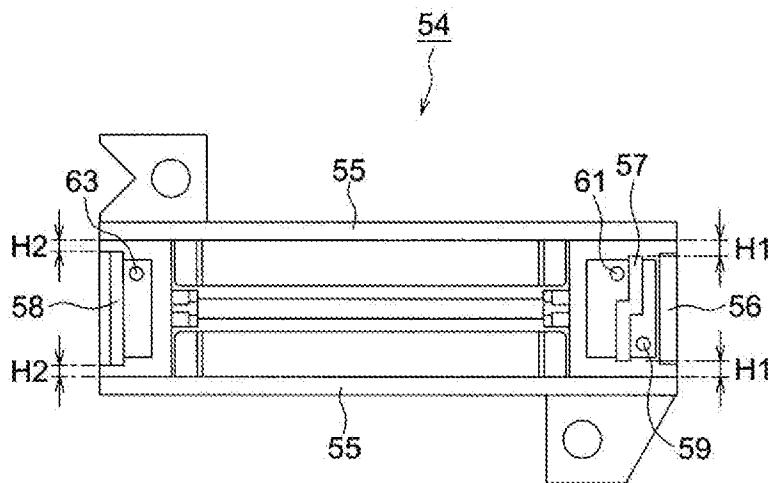
[図4]



[図5]

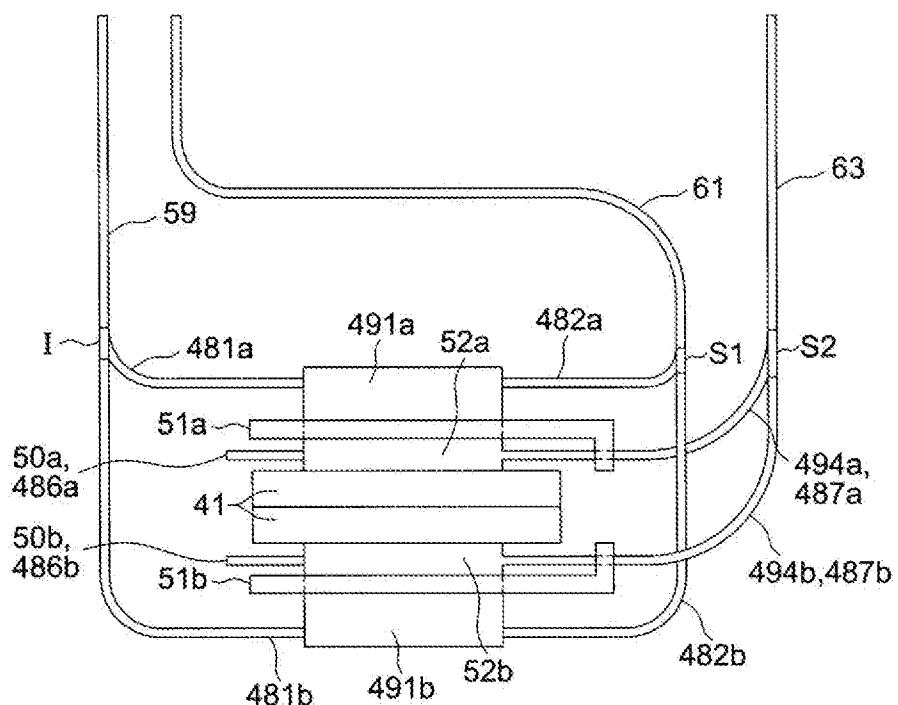


[図6]

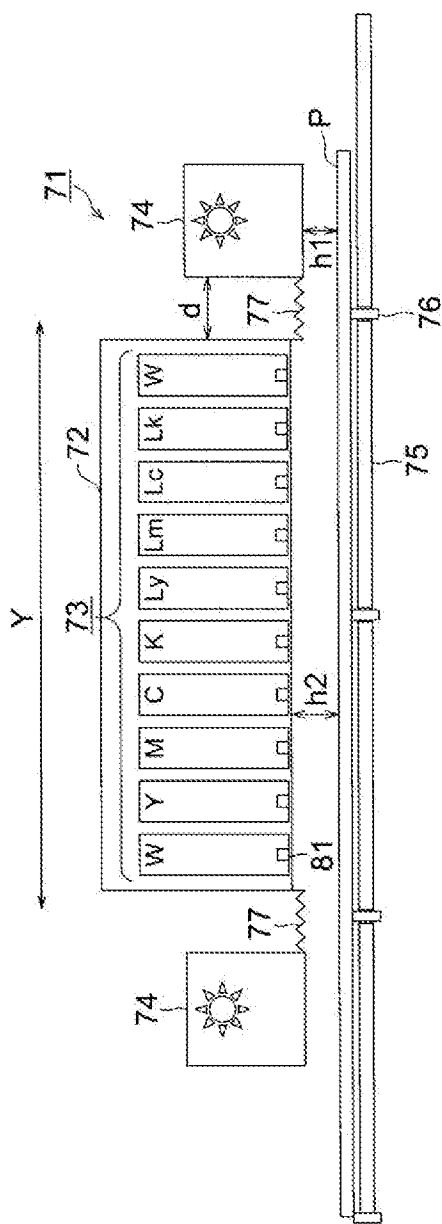


後 ← → 前

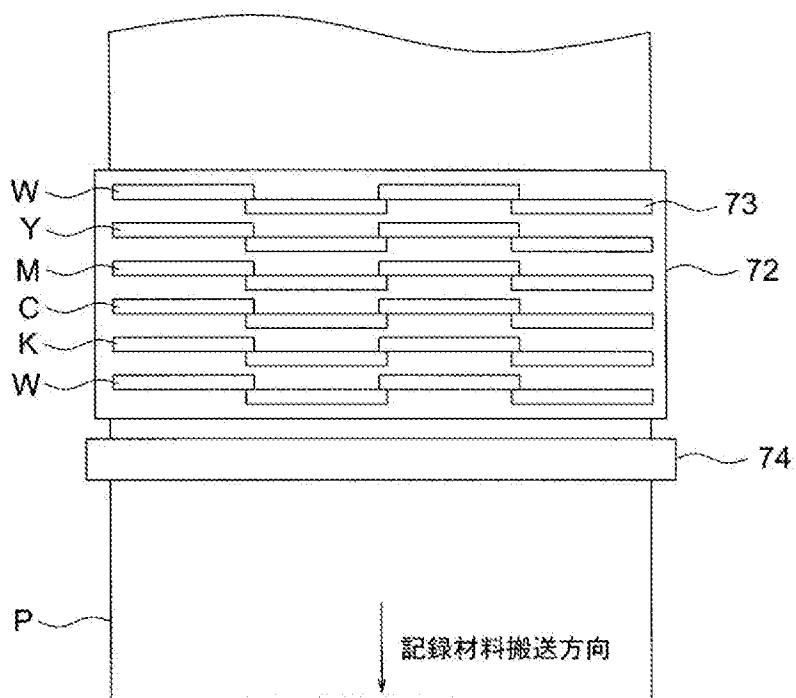
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41J2/175 (2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C22C21/02 (2006.01)i, C25D11/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41J2/175, B41J2/01, C22C21/02, C25D11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2008</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2008</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2008</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-67330 A (Canon Inc.), 05 March, 2002 (05.03.02), Par. Nos. [0002] to [0004]; Fig. 8 & US 2002/15081 A1 & EP 1164017 A1 & DE 60111123 D & DE 60111123 T	1-13
Y	JP 61-167566 A (Fujitsu Ltd.), 29 July, 1986 (29.07.86), Page 2, upper right column, lines 7 to 15; lower right column, lines 8 to 12; Fig. 1 (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2008 (20.02.08)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2008 (04.03.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/051063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-100463 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 May, 1986 (19.05.86), Page 2, upper left column, line 8 to upper right column, line 3; page 3, lower left column, lines 12 to 18 (Family: none)	1-13
Y	JP 2004-255614 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 September, 2004 (16.09.04), Par. Nos. [0044] to [0045]; Fig. 1 (Family: none)	1, 10-13
Y	JP 2005-7574 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 13 January, 2005 (13.01.05), Par. Nos. [0001] to [0004], [0032] to [0033], [0041], [0078] (Family: none)	1-13
Y	JIS H 5302 Aluminum Gokin Die-cast, Japanese Standards Association, 20 July, 2006 (20.07.06), pages 2, 4, tables 1, 2	6-8
Y	JP 62-247044 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 October, 1987 (28.10.87), Page 2, upper left column, lines 1 to 13; page 3, upper left column, lines 9 to 14 (Family: none)	6-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41J2/175(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)i, C25D11/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41J2/175, B41J2/01, C22C21/02, C25D11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-67330 A (キヤノン株式会社) 2002.03.05, 【0002】-【0004】、第8図 & US 2002/15081 A1 & EP 1164017 A1 & DE 60111123 D & DE 60111123 T	1-13
Y	JP 61-167566 A (富士通株式会社) 1986.07.29, 公報第2頁右上欄第7-15行、同頁右下欄第8-12行、第1図 (ファミリーなし)	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20.02.2008	国際調査報告の発送日 04.03.2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藏田 敦之 電話番号 03-3581-1101 内線 3261 2P 9510

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 61-100463 A (富士ゼロックス株式会社) 1986.05.19, 公報第2頁左上欄第8行—同頁右上欄第3行、第3頁左下欄第12—18行(ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2004-255614 A (株式会社リコー) 2004.09.16, 【0044】—【0045】、第1図 (ファミリーなし)	1, 10—13
Y	JP 2005-7574 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2005.01.13, 【0001】—【0004】、【0032】—【0033】、【0041】、【0078】 (ファミリーなし)	1-13
Y	JIS H 5302 アルミニウム合金ダイカスト, 財団法人日本規格協会, 2006.07.20, 第2、第4頁, 表1、表2	6-8
Y	JP 62-247044 A (住友電気工業株式会社) 1987.10.28, 公報第2頁左上欄第1—13行、第3頁左上欄第9—14行 (ファミリーなし)	6-8