

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4014803号  
(P4014803)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 11/00	
<b>B41J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B41J 3/04	1 O 1 Y
<b>B41M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B41M 5/00	E
<b>C09D 11/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 11/10	

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-506287 (P2000-506287)	(73) 特許権者	500034505
(86) (22) 出願日	平成9年8月5日 (1997.8.5)		セリコル、リミテッド
(65) 公表番号	特表2001-512777 (P2001-512777A)		イギリス国、ケント、シーティー10 2
(43) 公表日	平成13年8月28日 (2001.8.28)		エルイー、ブロードステアズ、パイソンス
(86) 国際出願番号	PCT/GB1997/002106		ロード、インダストリアル エステート
(87) 国際公開番号	W01999/007796		、パトリシア ウエイ (無番地)
(87) 国際公開日	平成11年2月18日 (1999.2.18)	(74) 代理人	100061848
審査請求日	平成15年9月2日 (2003.9.2)		弁理士 酒井 正美
前置審査		(72) 発明者	スミス、ブライアン
			イギリス国、ケント ティーエヌ25 6
			ビーゼット、アシュフォード、ブラウポー
			ン リーズ、マウントバッチンウエイ 8
		審査官	小川 知宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 少なくとも1種の水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質と、  
 b) ヘキサンジオールジアクリレートと、  
 c) 顔料、染料又は顔料と染料の両者のような少なくとも1種の着色剤と、  
 d) 少なくとも1種のUV光開始剤と、

からなるプラスチック基質に接着させることのできる水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインク。

【請求項 2】

前記水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質が、水に分散可能か又は水溶性のウレタンアクリレート系オリゴマーである、請求項 1 に記載の水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインク。

【請求項 3】

前記オリゴマーがアクリレート又はメタクリレートの共重合体である、請求項 2 に記載の水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインク。

【請求項 4】

前記インクがインクの全重量を基準として少なくとも18%の水を含んでいる、請求項 1 - 3 の何れか1つの項に記載の水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインク。

【請求項 5】

10

20

前記水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質が、全重量の5 - 15%量インク中に存在している、請求項1 - 4の何れか1つの項に記載の水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインク。

【請求項6】

- a) 少なくとも1種の水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質を選択し、
- b) ヘキサンジオールジアクリレートを選択し、
- c) 前記ヘキサンジオールジアクリレートに前記水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質を溶解し、
- d) 少なくとも1種のUV光開始剤を選択して上記混合物に添加し、
- e) 顔料、染料、又は顔料と染料との両者のような少なくとも1種の着色剤を選択して上記混合物に添加すること、

10

からなる、プラスチック基質に接着可能で、水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインクの製造方法。

【請求項7】

前記プラスチック基質上に印刷するためのインクジェットプリンター中のインクとして、請求項1 - 5の何れか1つの項に記載の水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインクの使用。

【請求項8】

請求項1 - 5の何れか1つの項に記載の水を基材とするフラッシュ硬化性のインクを、インクジェットプリンターに使用して、プラスチック基質上に印刷する工程からなる、インクジェット印刷方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

この発明は、インクジェットインクに関するものであり、とくにマット又は光沢剤未塗布のビニル表面のような接着困難な基質に接着可能な、水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインクに関するものである。

【0002】

基質上に印刷されたインクジェットインクは、現在では中圧及び高圧水銀蒸気UVランプで硬化されている。このランプを使用することに伴う1つの欠点は、ランプを長い間つけておくために大量の熱が発生するので、精巧な冷却設備を備えなければならない、ということである。その冷却設備は、強い空気流又は水冷を生じる。その冷却設備は嵩が大きく、インクジェット印刷機に冷却設備を付加することは高価につく。UVランプを冷却しないと、基質の歪みを引き起こす。標準的なUVランプを使用することに伴う別の欠点は、UVランプに露出される表面が、同様な硬化を達成するためにはランプから等距離のところに位置していることが必要であり、またUVランプが硬化表面を黄色にする、ということである。

30

【0003】

WO94/11123は、高エネルギー電子フラッシュ源の使用と、フラッシュ源から放出される放射線に対応する光開始剤との使用によって、標準UV硬化ランプの欠点を克服している。WO94/11123は、プラスチックで作られた光学製品(実施例6参照)上に印刷されているフラッシュ硬化性の保護塗料を開示している。その保護塗料は、30 - 40部の多官能性メラミンアクリレートと、70 - 60部の3官能性反応性シンナーと、0.5 - 1.5部のp-フェニルベンゾフェノンと、1.5 - 3部のメチルメチルチオフェニルホルヒロプロパンと、0.1 - 0.5部のポリエーテル、モディファイド、ジメチルポリシロキサン共重合体とからなるものである。

40

【0004】

この発明の発明者は、軟質ポリ塩化ビニルをWO94/11123の実施例6に開示されている保護塗料で被覆し、このポリ塩化ビニルを180°折り曲げると、その塗料がひどくひび割れることを見出した。従って、WO94/11123に開示されている保護塗料

50

は、軟質ポリ塩化ビニルのような印刷困難なプラスチック基質上に印刷するには適していない。

【0005】

この発明は、ディスプレイ標識に用いられている軟質ポリ塩化ビニル積層品のような接着困難なプラスチック基質に接着することのできる、水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインクを提供するという課題に関するものである。

【0006】

この発明によると、

- a) 少なくとも1種の水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質と、
  - b) 基質を部分的又は全体的に軟化させることができ、加水分解し難い少なくとも1種の重合性物質と、
  - c) 顔料、染料又は顔料と染料との両者のような少なくとも1種の着色剤と、
  - d) 少なくとも1種のUV光開始剤と
- からなる軟質ポリ塩化ビニルのような接着困難なプラスチック基質に接着させることのできる、水を基材とするフラッシュ硬化性のインクジェットインクが提供される。

【0007】

この発明者は、上に述べたインクが、軟質ポリ塩化ビニルのような接着困難なプラスチック基質に接着できるものであることを見出した。

【0008】

「重合性物質」という用語は、「重合可能な物質」と同義であって、単量体、プレポリマー及びオリゴマーを含めたものを意味している。

【0009】

水に分散可能か又は水溶性の重合可能なアクリレート系物質は、水に分散可能か又は水溶性ウレタンアクリレートオリゴマーであることが好ましい。

【0010】

成分b)中の重合性物質は、単量体であることが好ましく、その単量体は、1、6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)であることが好ましい。HDDAは、高硬化速度を提供する2官能性アクリレートである。HDDAは、またインクに用いられている他のオリゴマーや添加剤に対して、すぐれた相溶性と溶剤性を示す。

【0011】

水に分散可能か又は水溶性のアクリレート系重合性物質は、非イオン性又はアニオン性であってもよい。水に分散可能か又は水溶性のアクリレート系重合性物質は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定したとき、400と1,500との間の分子量を持つことが好ましく、700と1,100との間の分子量を持つことがさらに好ましい。重合性物質の非揮発性含有量は、10と100%との間にあってもよい。

【0012】

光開始剤は、1種又は2種以上の光開始剤と相乗剤とを含んでいてもよい。光開始剤は、0.1から1.0の範囲内の量子収量を持つことが好ましい。光開始剤は連鎖移動剤又は停止剤として働くものであってはならない。

【0013】

好ましい光開始剤は、ルセリン(Lucerin) TPOアクリルホスフィンオキサイド(BASFから販売されている)、イルガキュア(Irgacure) 369(Ciba-Geigyから販売されている)及びダロキュア(Darocure) 1173(Ciba-Geigyから販売されている)である。ダロキュア1173は、ルセリンTPO及びイルガキュア369に対する有用な溶剤である。ルセリンTPOとイルガキュア369とは、固体オリゴマーを基準として、0.1から1.0%の範囲内の量を用いることが好ましい。イルガキュアは、固体オリゴマーを基準として0.1から3.0%の範囲内の量を用いることが好ましい。また、4-ベンゾイルピフェニルは有用な光開始剤である。

【0014】

顔料は、1ミクロンより小さい微細な大きさの粒子を作る公知方法の何れか1つの方法を

10

20

30

40

50

使用して、インク中に分散させることができる。また、顔料は分散された形でインクに添加することもできる。

【 0 0 1 5 】

適当な顔料の例は、イエロー 1 3 及び 8 3 ; レッド 9、1 8 4 及び 1 8 8 ; ブルー 1 5、3 ; グリーン 7 ; 及びブラック 7 である。適当な顔料のさらに別の例は、米国特許第 5 , 1 6 0 , 3 7 2 号に記載されている。

【 0 0 1 6 】

染料はインクジェット系で用いられている公知の染料から選ぶことができる。適当な染料の例は米国特許第 5 , 1 6 0 , 3 7 2 号に記載されている。

【 0 0 1 7 】

インクは、表面活性剤、UV 安定剤、ワックス及びレオロジーモディファイアのような、どのような有用な添加剤でも含むことができる。

【 0 0 1 8 】

この発明を以下の実施例によって説明する。

【 0 0 1 9 】

実施例

ポリ塩化ビニルのようなプラスチック基質を軟化させることができ、加水分解し難い重合性物質を見出すためのテスト

以下に列挙する単量体を選択する場合、ポリ塩化ビニルのようなプラスチック基質を軟化することができることになるかどうかをテストするために、各単量体の小滴をポリ塩化ビニル基質上に乗せた。5 分間放置したのちに、柔らかい布を使って単量体をポリ塩化ビニルから取り除き、ポリ塩化ビニルの表面が軟化され、また印を付けられているかどうかを調べた。結果は次のとおりである。

単量体	結 果
トリプロピレングリコールジアクリレート	印なし
エトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート	印なし
トリメチロールプロパントリアクリレート	印なし
2-フェノキシエチルアクリレート	印なし
ジプロピレングリコールジアクリレート	印なし
N-ビニルカプロラクタム*	基質軟化される
N、N-ジビニルイミダゾール*	基質軟化される
N-ビニルピロリドン	基質軟化される
ヘキサンジオールジアクリレート	基質軟化される
N-ビニルホルムアミド	基質軟化される
ネオペンチルグリコールジアクリレート	印なし
オクチルデシルアクリレート	基質軟化される
イソボルニルアクリレート	印なし
ラウリルアクリレート	印なし

\* これらは外界温度で固体であるから、TPGDA の 5 0 % 溶液とされた。

【 0 0 2 0 】

この結果は、テストした 1 5 種類の単量体の中で、僅か 6 種類だけがポリ塩化ビニル表面を軟化させることができた、ということを示している。

【 0 0 2 1 】

単量体の加水分解抵抗性のテスト

単量体が水を基材とするインク中で使用されるためには、単量体は加水分解に抵抗性を持つものでなければならない。ポリ塩化ビニルを軟化させることができた 6 種類の単量体が、加水分解に対する抵抗性を持つかどうかをテストした。単量体が酸性及び塩基性下で加水分解安定性を持つかどうかをテストした。脱イオン水中の単量体 1 0 % 分散物を作り、希薄な H C l と N a O H とを使用して、pH をそれぞれ 5 と 9 とに調整した。試料を 4 0 に 1 週間貯蔵し、その後 H P L C を使用して分解をチェックした。テストした単量体の中

10

20

30

40

50

では、ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）が最良の抵抗性を示した。

【0022】

#### インク中の他成分との単量体の相溶性テスト

インク中の他成分との単量体の相溶性は、インクを作り貯蔵中の分離というような一般の問題をチェックすることによって、これをテストした。テストはHDDAを用いて行い、HDDAがインク中の他成分と相溶性のあることが判明した。

【0023】

#### 水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系

##### 物質を見付けるためのテスト

##### 溶解度テスト

この発明のインク中では、水に分散可能か又は水溶性の重合性アクリレート系物質が、基質を軟化させる重合性物質に溶解することが好ましく、従ってアクリレート系物質が重合体分散物に安定性を与えることが好ましい。そこで、或る範囲のオリゴマーをHDDAへ溶解して固形分25%溶液を作って、選択したアクリレート系オリゴマーがHDDA中に溶解するかどうか、またその溶液が透明であるかどうか、また分離に対して安定であるかどうかをテストした。溶解性は、1つのグループの同様なオリゴマーの中では分子量に関連しており、低分子量のものが最良の溶解性を持っている。しかし、高分子量のものが良好な柔軟性を与えるので、高分子のものと低分子のものとの組み合わせを用いると、最適の性能が得られる。

【0024】

そのテストは、アクリレートとメタクリレートの共重合体が好ましいオリゴマーであることを示した。

【0025】

##### 加水分解安定性

アクリレート系オリゴマーについては、独立してその加水分解安定性をテストしなかった。前のテストで用いたオリゴマーの加水分解安定性では、格別な問題に遭遇しなかった。メタクリレート共重合体は、他の特性が適当であり、加水分解安定性がよく知られているということに基づいて選択した。しかし、実験に供するインク試料は、貯蔵中のpH変化をチェックした。pHの低下は、加水分解の問題を示している。

【0026】

##### 適当な光開始剤を発見するためのテスト

開始剤の効果を最大にするためには、開始剤と顔料との吸収特性をエネルギー源からの出力と調和させることが必要である。光源の波長と放射エネルギーはスペクトル放射計で測定することができる。光開始剤の吸収は、走査UV/可視分光計を使用して決定できる。

【0027】

##### テスト結果

下記の光開始剤が適当であることが判明した。

	UV吸収範囲
ルセリンTPOアクリルホスフィンオキサイド	355から410 nm
イルガキュア369	280から440 nm (340 nmにピーク)
ダラキュア1173	225から275 nm (245 nmにピーク)
4-ベンゾイルピフェニル	225から325 nm (290 nmにピーク)

【0028】

##### インクの製造

下記のインクを作った。

##### 実施例 1

10

20

30

40

成分A	部W/W
アクチレーン (Actilane) SP061	10
HDDA	89
イゲパール (Igepal) CA897 (乳化剤)	1
水	100

成分B	部W/W
アクチレーン640 (水に分散可能な ウレタンアクリレート)	200
ルセリンTPO	2
顔料分散物	10
フルオラド (Fluorad) FC129 (界面活性剤)	0.6
メチルジエタノールアミン (pH調整剤)	1

10

## 【0029】

実施例 2

成分A	部W/W
アクチレーンSP061	10
HDDA	89
イゲパールCA897 (乳化剤)	1
水	100
成分B	部W/W
ハルウェドール (Halwedol) 14/40w	200
ルセリンTPO	2
顔料分散物	10
フルオラドFC129 (界面活性剤)	0.6
メチルジエタノールアミン	1

20

## 【0030】

実施例 3

成分A	部W/W
アクチレーンSP061	10
HDDA (単量体)	89
イゲパールCA897 (乳化剤)	1
水	100
成分B	部W/W
アクチレーン640	200
ルセリンTPO	1.4
ダロキュアIM3	8
顔料分散物	8
フルオラドFC129 (界面活性剤)	0.6

30

## 【0031】

上記の実施例では、40から60重量%の成分Aと、60から40重量%の成分Bを使用して、最良の結果が得られた。

40

## 【0032】

比較例 1

## 成分A

アクチレンSP061	10
TPGDA	89
イゲパールCA897	1
水	100

## 成分B

アクチレン640	200
ルセリンTPO	0.8
ベンゾフェノン	0.5
ダロキュア1173	0.5
イルゴキュア	1
顔料分散物	8
フルオラドFC129	0.6

10

## 【0034】

## インクの製造方法

下記の工程によってインクを製造した。

- a) アクチレンSP061をHDDAに溶解した。
- b) 乳化剤を水に溶解した。
- c) 高速度で回転し、乳化ヘッドを付設したシルバーソン分散機を使用して上記の溶解されたアクチレンSP061を上記の溶解された乳化剤に加えた。エマルジョンを約30分間攪拌した。
- d) 低速度で回転するシルバーソン分散機を使用して、水に分散可能なウレタンアクリレートを上記エマルジョンに加えた。
- e) 光開始剤をエマルジョンに加え、エマルジョンを攪拌した。
- f) シルバーソン分散機のスピードを増し、顔料分散物を加えた。
- g) エマルジョンをゆっくりと攪拌している間に、界面活性剤とpH調整剤とをエマルジョンに加えた。

20

## 【0035】

インク中の粒子は、直径が5ミクロンより小さく、さらに好ましくは1ミクロンより小さいものでなければならない、ということに注意することが重要である。これは、インクジェットヘッドが直径50ミクロンのノズルを持つので、インク中の大きな粒子がノズルの閉塞を引き起こすからである。

30

## 【0036】

## テスト方法

下記のテスト方法を使用して、接着困難なプラスチック基質へのインクの接着をテストした。

## 【0037】

マックタック マックスクリーン又はインターコート ピーの商品名で販売されているような、プラスチックラミネートに上記インクを67グラムの塗布量(600×600dpiと同等)で塗布した。基質に上記インクを塗布した後、600ジュール/フラッシュで10フラッシュ使用してインクを硬化させた。

40

## 【0038】

フィルムの基質への接着性をテストするために、

- 1) フィルムを指の爪で引き掻き、その後フィルムの損傷をチェックした。
- 2) 基質を180°折り曲げ、折曲線でのフィルムの損傷をチェックした。
- 3) セロテープをフィルム上に乗せ押圧した。その後、セロテープをフィルムから剥ぎ取り、フィルムの損傷をチェックした。

## 【0039】

## テスト結果

実施例1、2及び3で製造したインクは、光沢剤未塗布のポリ塩化ビニル表面への良好

50

な接着性を示した。比較例 1 で製造したインクは、光沢剤未塗布のポリ塩化ビニル表面に貧弱な接着性を示した。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-041712(JP,A)  
特開平07-170054(JP,A)  
特開平05-202331(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00- 11/20,  
B41J 2/01- 2/21,  
B41M 5/00- 5/52