

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6385238号
(P6385238)

(45) 発行日 平成30年9月5日 (2018.9.5)

(24) 登録日 平成30年8月17日 (2018.8.17)

(51) Int. Cl.

F I

C09D 11/101 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
 C09D 11/322 (2014.01)

C O 9 D 11/101
 B 4 1 J 2/01 1 2 9
 B 4 1 J 2/01 5 0 1
 B 4 1 J 2/01 1 0 1
 B 4 1 M 5/00 1 2 0

請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-215200 (P2014-215200)
 (22) 出願日 平成26年10月22日 (2014.10.22)
 (65) 公開番号 特開2015-86391 (P2015-86391A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日 (2015.5.7)
 審査請求日 平成29年10月17日 (2017.10.17)
 (31) 優先権主張番号 14/067,074
 (32) 優先日 平成25年10月30日 (2013.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 596170170
 ゼロックス コーポレイション
 XEROX CORPORATION
 アメリカ合衆国 コネチカット州 068
 51-1056 ノーウォーク メリット
 7 201
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (72) 発明者 ミシェル・エヌ・クレティエン
 カナダ国 オンタリオ州 エル5エヌ 1
 ジェイ2 ミシサガ ボウ・リバー・クレ
 セント 86

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 間接的な印刷のための電子線硬化性インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

間接的な印刷プロセスに使用するための電子線硬化性インクであって：

硬化性モノマー、硬化性オリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される放射線硬化性材料と；

シリコンを含み、カルピノール、アリール、及びグリコールからなる群から選択される1つ以上の官能基を含み、前記放射線硬化性材料との混和性を有し、電子線硬化性インクの合計重量に対して0.1%～5%の量で存在する界面活性剤と、を含み、中間転写体から最終的な基材に転写される前に、線量が0.1 Mrad～1.0 Mradである第1の電子線に曝されることにより粘度が5,000～1,000,000 cp 10
になるまで部分的に硬化され、線量が1.0 Mrad～4.3 Mradである第2の電子線に曝されることにより完全な架橋が誘発されて画像を形成し、吐出温度での表面張力が15ダイン/cm～50ダイン/cmである、
電子線硬化性インク。

【請求項 2】

前記硬化性モノマーは、メタクリレートモノマー、アクリレートモノマー、ジメタクリレートモノマー、ジアクリレートモノマー、トリアクリレートモノマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 3】

前記硬化性オリゴマーは、ジアクリレートオリゴマー、脂肪族モノアクリレートオリゴマー、芳香族モノアクリレートオリゴマー、単官能アクリルオリゴマー、四官能アクリルオリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 又は請求項 2 に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 4】

前記放射線硬化性材料は電子線硬化性インクの合計重量に対して 50 ~ 95 重量 % の量で存在する、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 5】

前記界面活性剤は、アルキル、ポリエーテル、及びシロキサンからなる群から選択される 1 つ以上の官能基を更に含む、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電子線硬化性インク。

10

【請求項 6】

前記界面活性剤は電子線硬化性インクの合計重量に対して 0.1 % ~ 2 % の量で存在する、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 7】

顔料、染料、顔料と染料との混合物、顔料の混合物、および染料の混合物からなる群から選択される着色剤を更に含む、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 8】

吐出温度での粘度が 2 センチポイズ (centipoise) ~ 20 センチポイズ (centipoise) である、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電子線硬化性インク。

20

【請求項 9】

前記界面活性剤は電子線硬化性インクの合計重量に対して 0.1 % ~ 1 % の量で存在する、請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 10】

間接的な印刷プロセスに使用するための電子線硬化性インクであって：

硬化性モノマーと；

硬化性オリゴマーと；

カルピノール、アリール、及びグリコールからなる群から選択される 1 つ以上の官能基を含み、前記硬化性モノマー及び前記硬化性オリゴマーからなる群より選択される少なくとも 1 つとの混和性を有し、電子線硬化性インクの合計重量に対して 0.1 % ~ 5 % の量で存在する、シリコン界面活性剤と、

30

を含み、

中間転写体から最終的な基材に転写される前に、線量が 0.1 Mrad ~ 1.0 Mrad である第 1 の電子線に曝されることにより粘度が 5,000 ~ 1,000,000 cP になるまで部分的に硬化され、

線量が 1.0 Mrad ~ 4.3 Mrad である第 2 の電子線に曝されることにより完全な架橋が誘発されて画像を形成し、

吐出温度での表面張力が 15 ダイン / cm ~ 50 ダイン / cm である、

40

電子線硬化性インク。

【請求項 11】

前記硬化性モノマーは、メタクリレートモノマー、アクリレートモノマー、ジメタクリレートモノマー、ジアクリレートモノマー、トリアクリレートモノマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 に記載の電子線硬化性インク。

【請求項 12】

前記硬化性オリゴマーは、ジアクリレートオリゴマー、脂肪族モノアクリレートオリゴマー、芳香族モノアクリレートオリゴマー、単官能アクリルオリゴマー、四官能アクリルオリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 又は請求項 11 に記載の電子線硬化性インク。

50

【請求項 13】

電子線硬化性インクを用いて印刷する方法であって：

(a) 硬化性モノマー、硬化性オリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される放射線硬化性材料と、

シリコンを含み、カルピノール、アリール、及びグリコールからなる群から選択される 1 つ以上の官能基を含み、前記放射線硬化性材料との混和性を有し、電子線硬化性インクの合計重量に対して 0.1% ~ 5% の量で存在する界面活性剤と、

を含む電子線硬化性インクを与えることと；

(b) 前記電子線硬化性インクを中間基材に塗布することと；

(c) 前記電子線硬化性インクに対して第 1 の電子線を照射して、前記放射線硬化性材料を部分的に重合させることと；

(d) 前記電子線硬化性インクを前記中間基材から最終的な基材に転写することと；

(e) 前記電子線硬化性インクに対して第 2 の電子線を照射して、完全な架橋を誘発させて画像を形成することと、

を含み、

前記電子線硬化性インクは、中間転写体から最終的な基材に転写する前に、線量が 0.1 Mrad ~ 1.0 Mrad である第 1 の電子線に曝されることにより粘度が 5,000 ~ 1,000,000 cP になるまで部分的に硬化され、

前記電子線硬化性インクは、線量が 1.0 Mrad ~ 4.3 Mrad である第 2 の電子線に曝されることにより完全な架橋が誘発されて画像を形成し、

前記電子線硬化性インクは、吐出温度での表面張力が 15 ダイン / cm ~ 50 ダイン / cm である、

方法。

【請求項 14】

前記硬化性モノマーは、メタクリレートモノマー、アクリレートモノマー、ジメタクリレートモノマー、ジアクリレートモノマー、トリアクリレートモノマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記硬化性オリゴマーは、ジアクリレートオリゴマー、脂肪族モノアクリレートオリゴマー、芳香族モノアクリレートオリゴマー、単官能アクリルオリゴマー、四官能アクリルオリゴマー、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 13 又は請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ここに開示する実施形態は、一般的に、間接的な印刷方法のための電子線硬化性インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

間接的な印刷プロセスは、まず、インクジェット印刷ヘッドを用い、中間受け入れ部材（ドラム、ベルトなど）に対し、インクを画像の状態に塗布する 2 工程印刷プロセスである。このインクは、中間受け入れ部材を濡らし、広がり、一時的な画像を生成する。次いで、一時的な画像は、特性の変化を受け（例えば、部分的または完全な乾燥、熱または光による硬化、ゲル化など）、次いで、得られた一時的な画像が基材に転写される。

【0003】

このような間接的な印刷プロセスに適したインクを、高速で高品質の印刷を可能にする異なるサブシステム（例えば、吐出、転写など）と適合するように設計し、最適化してもよい。典型的には、良好な濡れ性を示すインクは、最終的な基材に転写されず、または逆に、基材に効果的に転写するインクは、中間受け入れ部材を濡らさない。今日まで、濡れ機能および転写機能の両方を可能にする既知の市販インクは存在しない。

10

20

30

40

50

【0004】

したがって、間接的な印刷プロセスに適したインクを現像する必要性が存在し、特に、中間受け入れ部材の良好な濡れ性を示し、最終的な基材に効率的に転写することができるインクを現像する必要性が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書に示す実施形態によれば、間接的な印刷プロセスで使用するための電子線硬化性インクであって、硬化性モノマー、硬化性オリゴマーおよびこれらの混合物からなる群から選択される放射線硬化性材料と；界面活性剤とを含み、中間転写体から最終的な基材に転写する前に、このインクを約5,000～約1,000,000cPの粘度になるまで部分的に硬化させる、電子線硬化性インクを提供する。

10

【0006】

特に、本発明の実施形態は、硬化性モノマーと、硬化性オリゴマーと、カルピノール、アルキル、アリアル、グリコール、ポリエーテル、シロキサンおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の官能基を含むシリコン界面活性剤とを含み、中間転写体から最終的な基材に転写する前に、このインクを約5,000～約1,000,000cPの粘度になるまで部分的に硬化させる、間接的な印刷プロセスで使用するための電子線硬化性インクを提供する。

20

【0007】

他の実施形態では、電子線硬化性インクで印刷する方法であって、硬化性モノマー、硬化性オリゴマーおよびこれらの混合物からなる群から選択される放射線硬化性材料と、界面活性剤とを含む電子線硬化性インクを与えることと；このインクを中間基材に塗布することと；このインクに対し、第1の電子線を照射し、放射線硬化性材料を部分的に重合させることと；このインクを中間基材から最終的な基材に転写することと；このインクに対し、第2の電子線を照射し、完全な架橋を誘発して画像を作成することとを含む方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、間接的な印刷システムで2工程の転写硬化プロセスを適用するための本発明の実施形態の画像化部材の模式図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

「硬化性」という用語は、例えば、遊離ラジカル経路を含む重合によって硬化させ得る材料を記載する。「放射線硬化性」という用語は、例えば、光源および熱源を含む放射線源に露光したときに、開始剤の存在下または非存在下で硬化するすべての形態を指す。例示的な放射線硬化技術としては、限定されないが、場合により光開始剤非存在下での電子ビーム（すなわち、電子線）による照射を用いた硬化、場合により光開始剤および/または感作剤の存在下での紫外（UV）光（例えば、200～400nmの波長を有する紫外光）またはもっとまれな可視光を用いた硬化、高温熱開始剤存在下または非存在下で熱硬化を用いた硬化（吐出温度で主に不活性であってもよい）、および適切なこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0010】

本明細書で使用する場合、「粘度」という用語は、サンプルに一定の剪断歪みを加えるか、または小さな振幅の正弦波変形を加えることが可能な機械的なレオメーターによって与えられる典型的な測定値である複素粘度を指す。この種の装置では、剪断歪みは、操作者によってモーターに加えられ、サンプルの変形（トルク）をトランスデューサによって測定する。このような装置の例は、Rheometrics Fluid Rheometer RFS3またはARESレオメーターであり、両方ともTA Instrumentsの一部門であるRheometrics製である。本明細書は、間接的な印刷プロ

50

セス、または間接的な印刷インクジェット用途のための電子線硬化性インクおよびその使用を開示する。本発明の実施形態は、電子線硬化性インクで印刷する方法も開示し、電子線硬化性インクは、電子線を照射すると硬化する。

【0011】

本発明の実施形態の電子線硬化性インクは、インクジェット（例えば、圧電）印刷ヘッドで使用するのに必要な表面張力（15～50 mN/mの範囲）、粘度（3～20 cPの範囲）および顔料粒径（<600 nm）を有していてもよい。

【0012】

いくつかの実施形態では、電子線硬化性インクは、吐出温度での表面張力が、約15 mN/m～約50 mN/m、例えば、約20 mN/m～約40 mN/m、または約20 mN/m～約30 mN/mである。

10

【0013】

いくつかの実施形態では、電子線硬化性インクは、吐出温度での粘度が、約2 cP～約20 cP、例えば、約3 cP～約15 cP、または約4 cP～約12 cPである。具体的な実施形態では、電子線硬化性インク組成物は、約100 未満、例えば、約25 ～約100 、または約30 ～約95 、例えば、約30 ～約90 の温度で吐出される。

【0014】

いくつかの実施形態では、電子線硬化性インクは、平均顔料粒径が、約600 nm未満、例えば、約25 nm～約500 nm、または約50 nm～約300 nmである。

20

【0015】

図1は、2工程の転写硬化プロセスを適用するための本発明の実施形態の画像化システムの模式図を開示し、それによって、本開示のインクが、その後受け入れ基材に転写するために中間転写表面に印刷される。間接的な印刷プロセス中、本発明の実施形態のインクが吐出され、インクジェット1を介して中間受け入れ部材5に広げられ、一時的な画像2が生成する。中間受け入れ部材5は、図1に示すように、ドラムの形態で与えられてもよいが、ウェブ、平板、ベルト、帯状物または任意の他の適切な設計として与えられてもよい。

【0016】

図1を再び参照すると、低線量（例えば、0.1～1.0 Mrad）での電子線照射4によってインク2を部分的に硬化（前硬化）させ、「粘着性」の状態を誘発し、このとき、このインクは、粘度が約5,000～約1,000,000 cP、約50,000～約200,000 cP、または約50,000～約150,000 cPである。得られたインク膜は、部分的に硬化したモノマーおよび/またはオリゴマー、添加剤および任意要素の着色剤を含む。次いで、「粘着性」膜（すなわち、インク画像8）を制御された温度および圧力の下で中間受け入れ部材5から最終的な受け入れ基材10に転写してもよい。インク画像の転写は、加圧状態および/または高温で接触させることによって行われてもよい。次いで、転写された画像9に、さらに電子線照射6を高線量（例えば、1～4 Mrad）で行い、完全な架橋を誘発することによって、堅牢性の高い画像11を得る。得られた画像は、堅牢性が高く、光開始剤による光生成物を含まず、本開示の電子線および印刷プロセスは、食品包装用途に（食品との接触を必要とする食品包装用途であっても）適している。画像堅牢性は、特に、包装用途（例えば、折り畳みカートン）にとって重要である。

30

40

【0017】

間接的な印刷プロセスに適したインクは、中間受け入れ部材5を濡らし、一時的な画像2を作成することができ、刺激によって誘発される特性変化を受け、転写工程で、中間受け入れ部材5から剥離することができるものでなければならないことを注記することが重要である。

【0018】

（放射線硬化性のモノマーおよびオリゴマー）

50

いくつかの実施形態では、電子線硬化性インクは、放射線硬化性材料を含む。放射線硬化性材料の例としては、任意の適切な硬化性モノマー、および/またはオリゴマーが挙げられる。いくつかの実施形態では、硬化性モノマーは、一官能アクリレートモノマー、多官能アクリレートモノマー、一官能メタクリレートモノマー、多官能メタクリレートモノマー、またはこれらの混合物である。いくつかの実施形態では、硬化性モノマーは、メタクリレートモノマー、アクリレートモノマー、ジメタクリレートモノマー、ジアクリレートモノマー、トリアクリレートモノマーおよびこれらの混合物である。硬化性モノマーの具体例としては、例えば、3, 3, 5, トリメチルシクロヘキシルメタクリレート（例えば、CD 4 2 1（登録商標））、ジシクロペンタジエニルメタクリレート（例えば、CD 5 3 5（登録商標））、ジエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート（例えば、CD 5 4 5（登録商標））、メトキシポリエチレングリコール（5 5 0）モノアクリレートモノマー（CD 5 5 3（登録商標））、アルコキシル化テトラヒドロフルフリルアクリレート（例えば、CD 6 1 1（登録商標））、エトキシル化（4）ノニルフェノールメタクリレート（例えば、CD 6 1 2（登録商標））、エトキシル化ノニルフェノールアクリレート（例えば、CD 6 1 3（登録商標））、トリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート（例えば、CD 7 3 0（登録商標））、一官能酸エステル（例えば、CD 9 0 5 0（登録商標））、アルコキシル化ラウリルアクリレート（例えば、CD 9 0 7 5（登録商標））、アルコキシル化フェノールアクリレート（例えば、CD 9 0 8 7（登録商標））、テトラヒドロフルフリルメタクリレート（例えば、SR 2 0 3）、メタクリル酸イソデシル（例えば、SR 2 4 2）、2（2 - エトキシエトキシ）エチルアクリレート（例えば、SR 2 5 6）、アクリル酸ステアリル（例えば、SR 2 5 7）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（例えば、SR 2 8 5（登録商標））、メタクリル酸ラウリル（例えば、SR 3 1 3 A（登録商標））、メタクリル酸ステアリル（例えば、SR 3 2 4（登録商標））、アクリル酸ラウリル（例えば、SR 3 3 5（登録商標））、2 - フェノキシエチルアクリレート（例えば、SR 3 3 9（登録商標））、2 - フェノキシエチルメタクリレート（例えば、SR 3 4 0（登録商標））、アクリル酸イソデシル（例えば、SR 3 9 5（登録商標））、メタクリル酸イソボルニル（例えば、SR 4 2 3 A（登録商標））、アクリル酸イソオクチル（例えば、SR 4 4 0（登録商標））、アクリル酸オクタデシル（SR 4 8 4（登録商標））、アクリル酸トリデシル（SR 4 8 9（登録商標））、メタクリル酸トリデシル（SR 4 9 3（登録商標））、カプロラクトンアクリレート（例えば、SR 4 9 5（登録商標））、エトキシル化（4）ノニルフェノールアクリレート（例えば、SR 5 0 4（登録商標））、アクリル酸イソボルニル（例えば、SR 5 0 6 A（登録商標））、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（例えば、SR 5 3 1（登録商標））、メトキシポリエチレングリコール（3 5 0）モノメタクリレート（例えば、SR 5 5 0（登録商標））、ポリエチレングリコール（4 0 0）ジメタクリレート（SR 6 0 3（登録商標））、ポリエチレングリコール（6 0 0）ジアクリレート（例えば、SR 6 1 0（登録商標））、ポリプロピレングリコール（4 0 0）ジメタクリレート（例えば、SR 6 4 4（登録商標））、ポリエチレングリコール（1 0 0 0）ジメタクリレート（例えば、SR 7 4 0 A（登録商標））、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（例えば、SR 8 3 3 S（登録商標））、プロポキシル化（2）ネオペンチルグリコールジアクリレート（例えば、SR 9 0 0 3（登録商標））、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート（例えば、SR 9 0 4 5（登録商標））、アルコキシル化脂肪族ジアクリレート（例えば、SR 9 2 0 9 A（登録商標））、ジプロピレングリコールジアクリレート（例えば、SR 5 0 8（登録商標））など、およびこれらの混合物が挙げられる。上に開示するすべてのモノマーは、S a r t o m e r C o . I n c . から市販されている。

【0019】

硬化性アクリレートモノマーの粘度は、典型的には、25 で約1 ~ 150 cP、約2 ~ 145 cP、または約3 ~ 140 cPである。

【0020】

10

20

30

40

50

硬化性オリゴマーの具体例としては、例えば、ジアクリレートオリゴマー（例えば、CN 1 3 2（登録商標））、脂肪族モノアクリレートオリゴマー（例えば、CN 1 5 2（登録商標））、芳香族モノアクリレートオリゴマー（例えば、CN 1 3 1（登録商標））、アクリルオリゴマー（例えば、CN 2 2 8 5（登録商標））、四官能アクリルオリゴマー（例えば、CN 5 4 9（登録商標））など、およびこれらの混合物が挙げられる。上に開示するすべてのモノマーは、Sartomer Co. Inc. から市販されている。

【0021】

硬化性アクリレートオリゴマーの粘度は、典型的には、25 で約50～約1200 cP、または約75～1100 cP、または約100～1000 cPである。

【0022】

モノマー、オリゴマー、またはこれらの混合物は、任意の適切な量で存在していてもよい。いくつかの実施形態では、モノマー、オリゴマー、またはこれらの混合物は、インクの合計重量を基準として、約50～約95重量%、または約60～約90重量%、または約70～約85重量%の量で存在する。

【0023】

（界面活性剤）

必要な場合、硬化前に、組成物の表面張力を下げ、基材表面を濡らし、平滑化するために、界面活性剤を一般的に使用する。疎水性および親水性の両方の特性によって、界面活性剤を選択することができる。いくつかの実施形態では、本開示のインクは、シリコーンを含む界面活性剤を含む。これらのシリコーン界面活性剤は、1つ以上の官能基、例えば、カルピノール、アルキル、アリール、グリコール、ポリエーテル、シロキサンおよびこれらの混合物を含んでいてもよい。適切な界面活性剤としては、限定されないが、ポリジメチルシロキサンコポリマー（Siltech（登録商標）C-20、C-42、C-468）、アルキルおよびアリールで修飾されたポリジメチルシロキサン（Siltech（登録商標）C-32）、シリコーンポリエーテル（Siltech（登録商標）C-101、442）、ジメチルシロキサンとポリオキシアルキレンのブロックコポリマー（Siltech（登録商標）C-241）など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0024】

界面活性剤が、インクの合計重量を基準として、約0.1～約5重量%、約0.1～約3重量%、0.1～約2重量%、または約0.1～約1.0重量%の量で本開示のインクに含まれてもよい。

【0025】

界面活性剤は、放射線硬化性材料と混和性であってもよい（すなわち、アクリレートまたはメタクリレートと混和性）。

【0026】

（着色剤）

インク組成物は、場合により、着色剤を含んでいてもよい。着色剤をインク媒剤に溶解または分散させることができる限り、染料、顔料、これらの混合物などを含め、任意の望ましい着色剤または効果的な着色剤をインク組成物に使用してもよい。顔料は、典型的には、染料よりも安価であり、堅牢性が高く、特定の実施形態に含まれてもよい。多くの染料の色は、おそらく遊離ラジカルがその分子構造に攻撃することから、硬化段階中に起こる重合プロセスによって変わってしまうことがある。組成物を、例えば、Color Index (C.I.) Solvent Dye、Disperse Dye、改変したAcid and Direct Dye、Basic Dye、Sulphur Dye、Vat Dyeなどの従来のインク着色材料と組み合わせて使用してもよい。

【0027】

適切な染料の例としては、Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW

10

20

30

40

50

(Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bernachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanon Yellow 2GN (Ciba); Orasol Black CN (Ciba); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Orasol Blue GN (Ciba); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF)、Neozapon Black X51 (BASF)、Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs)、Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF)、Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF)、Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF)、C.I. Disperse Yellow 238、Neptune Red Base NB543 (BASF、C.I. Solvent Red 49)、BASF製のNeopen Blue FF-4012、ICI製のLampronol Black BR (C.I. Solvent Black 35)、Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172)、金属フタロシアニン着色剤が挙げられる。ポリマー染料を使用することもでき、例えば、Milliken & CompanyからMilliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactant Orange X-38、uncut Reactant Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44およびuncut Reactant Violet X-80として市販される。

【0028】

硬化性相変化インクにとって、顔料も適切な着色剤である。適切な顔料の例としては、PALIOGEN Violet 5100 (BASFから市販); PALIOGEN Violet 5890 (BASFから市販); HELIOGEN Green L8730 (BASFから市販); LITHOL Scarlet D3700 (BASFから市販); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemicalから市販); Hostaperm Blue B2G-D (Clariantから市販); Hostaperm Blue B4G (Clariantから市販); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariantから市販); LITHOL Scarlet 4440 (BASFから市販); Bon Red C (Dominion Color Companyから市販); ORACET Pink RF (Cibaから市販); PALIOGEN Red 3871 K (BASFから市販); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemicalから市販); PALIOGEN Red 3340 (BASFから市販); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemicalから市販); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASFから市販); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemicalから市販); HELIOGEN Blue L6900、L7020 (BASFから市販); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemicalから市販); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemicalから市販); HELIOGEN Blue K6

902、K6910 (BASFから市販) ; SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemicalから市販) ; HELIOGEN Blue D6840、D7080 (BASFから市販) ; Sudan Blue OS (BASFから市販) ; NEOPEN Blue FF4012 (BASFから市販) ; PV Fast Blue B2G01 (Clariantから市販) ; IRGALITE Blue BCA (BASFから市販) ; PALIOGEN Blue 6470 (BASFから市販) ; Sudan Orange G (Aldrichから市販) 、 Sudan Orange 220 (BASFから市販) ; PALIOGEN Orange 3040 (BASF) ; PALIOGEN Yellow 152、1560 (BASFから市販) ; LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASFから市販) ; PALIOTOL Yellow 1840 (BASFから市販) ; NOVOPERM Yellow FGL (Clariantから市販) ; Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariantから市販) ; Toner Yellow HG (Clariantから市販) ; Lumogen Yellow D0790 (BASFから市販) ; Suco - Yellow L1250 (BASFから市販) ; Suco - Yellow D1355 (BASFから市販) ; Suco Fast Yellow D1355、D1351 (BASFから市販) ; HOSTAPERM Pink E 02 (Clariantから市販) ; Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariantから市販) ; Permanent Yellow GRL 02 (Clariantから市販) ; Permanent Rubine L6B 05 (Clariantから市販) ; FANAL Pink D4830 (BASFから市販) ; CINQUASIA Magenta (DU PONTから市販) ; PALIOGEN Black L0084 (BASFから市販) ; Pigment Black K801 (BASFから市販) ; およびカーボンブラック、例えば、REGAL 330 (商標) (Cabotから市販) 、 Nipex 150 (Degussaから市販) 、 Carbon Black 5250およびCarbon Black 5750 (Columbia Chemicalから市販) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0029】

インクは、インクセットの着色インクで使用される種々の顔料に対し、優れた接着親和性を有する部分または基を含む、顔料を安定化させる界面活性剤または分散剤も含んでいてもよく、さらに、インク媒剤の中で分散させることができる部分または基も含むことが望ましい。インクセットのすべての着色インクに適切な分散剤の選択は、分散剤/顔料の組み合わせの予測できない性質に起因して、当業者によって可能なような試行錯誤による評価が必要な場合がある。

【0030】

例となる分散剤として、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマーが適切な場合がある。特に望ましいブロックコポリマーは、例えば、アミノまたはアミノアクリレートブロックAおよびアクリレートブロックBを含むアミノアクリレートブロックコポリマーであり、アクリレート部分によって、分散剤を安定化し、アミノ部分が顔料表面に十分に付着しつつ、インク媒剤に十分に分散する。本発明で使用するのに適することがわかっているブロックコポリマー分散剤の市販例は、DISPERBYK-2001 (BYK Chemie GmbH) およびEFKA 4340 (Ciba Specialty Chemicals) である。

【0031】

着色剤は、インク組成物中に、例えば、インク組成物の約0.1～約15重量%、例えば、約2～約9重量%の量で含まれていてもよい。

【0032】

(インク組成物の調製および使用)

実施形態のインク組成物を任意の適切な技術によって調製してもよい。一例として、モノマー、オリゴマー、安定化剤および界面活性剤を合わせ、均質な溶液が生成するまで3

10

20

30

40

50

0 ~ 90 の温度で攪拌することによってインクを調製してもよい。この溶液に、顔料分散物を加え、攪拌および均質化を含む任意の適切な方法によって組み込んでもよい。次いで、インク組成物を場合により高温で濾過し、外来粒子を除去してもよい。インク調製法のさらなる例を以下の実施例に記載する。

【0033】

本明細書に記載する電子線硬化性インク組成物を、約100未満、例えば、約25 ~ 約100、または約30 ~ 約95 の温度で吐出してもよい。したがって、インク組成物は、圧電インクジェットデバイスに使用するのに理想的に適している。

【0034】

このインク組成物を、間接的な（オフセット）印刷インクジェット用途でも使用することができ、インク液滴を画像状のパターンになるように記録基材に放出し、この記録基材が中間転写体であるとき、画像状のパターンのインクを、その後、中間転写体から最終的な記録基材に転写する。

10

【0035】

中間転写体表面に存在すると、吐出したインク組成物が、中間転写体表面でインクが制限された状態で硬化するように、放射線に限定された程度まで露光する。この中間体の硬化は、インク組成物を完全な程度まで硬化しないが、単に、転写前にインク画像に望ましい粘度および/または粘着性を付与するのに役立つ。この中間硬化工程によって、インクを受け入れ基材に転写することができ、転写体に残渣がほとんど残らない。中間体の硬化が行われる場合、硬化の程度を制御するには、同時係属中の出願番号第11/034,850号および第11/005,991号（それぞれ本明細書に参考として組み込まれる）に言及がなされる。この中間転写体に吐出し、中間硬化させた後、インク組成物をその後画像受け入れ基材に転写する。基材は、任意の適切な材料、例えば、紙、柔軟性のある食品包装基材、食品包装紙のための接着剤、箔が積層した布地、プラスチック、ガラス、金属などであってもよい。基材に転写した後、次いで、基材上にある画像に電子線を照射することによって、インク組成物を硬化させる。例えば、適切な線量を有する放射線を使用してもよい。これにより、インク組成物の硬化反応が始まる。インク組成物の硬化性要素が反応し、適切な粘度の硬化または架橋した網目構造を生成する。いくつかの実施形態では、最終的な硬化工程の後（図1の6を参照）、硬化は、実質的に完全であり、すなわち、硬化性要素の少なくとも75%が硬化する（反応しているか、および/または架橋している）。これにより、インク組成物が実質的に硬くなり、それによって、耐引っ掻き性

20

30

【0036】

間接的な印刷プロセスを使用する場合、中間転写体は、任意の望ましい構造または適切な構造、例えば、ドラムまたはローラー、ベルトまたはウェブ、平坦な表面または平板などであってもよい。例えば、中間転写体の内部または付近に加熱部を配置することによって、転写体を冷却するための空気流を用いることなどによって、中間転写体の温度を任意の望ましい方法または適切な方法によって制御することができる。中間転写体から最終的な記録基材への転写は、任意の望ましい方法または適切な方法によって、例えば、中間転写体と背面部材（任意の望ましい構造または効果的な構造、例えば、ドラムまたはローラー、ベルトまたはウェブ、平坦な表面または平板などであってもよい）によって作られる爪によって最終的な記録基材を通過させることによって行うことができる。任意の望ましい爪圧または効果的な爪圧（例えば、約5ポンド/平方インチ ~ 約2,000ポンド/平方インチ、例えば、約10 ~ 約200ポンド/平方インチ）で転写が行われてもよい。転写表面は、硬質または軟質であってもよく、弾性であってもよい。転写の後、電子線を照射することによって、基材の上の画像を硬化させる。

40

【0037】

インクを電子線で硬化させる場合、従来の電子線発生器、例えば、Electron Crosslinking AB (Sweden) または Energy Science

50

s, Inc. (ESI) から入手可能な電子線発生器を用い、サンプルを電子線に露光させる。この方法は、本発明の実施形態の電子線硬化性インクを提供することと；このインクを中間体基材に塗布することと；このインクに対し、第1の電子線を照射し、放射線硬化性材料を部分的に重合させることと；このインクを中間基材から最終的な基材に転写することと；このインクに対し、第2の電子線を照射し、完全な架橋を誘発して画像を作成することとを含む。放射線硬化性材料の前硬化のために、第1の電子線の照射を使用する。前硬化工程の間、モノマー/オリゴマーを部分的に重合させ、中間転写基材の上にインク膜を生成してもよい。一時的な画像の前硬化によって、インク膜の凝集を増やしてもよく、これによって、中間体基材から最終的な基材へのインクの転写がもっと効率的になる。典型的には、第1の電子線の照射は、第2の電子線照射よりも低い線量を伝える。いくつかの実施形態では、第1の電子線の照射は、約0.1 Mrad ~ 約1.3 Mrad、0.1 Mrad ~ 1.2 Mrad、0.1 Mrad ~ 1.1 Mrad、または0.1 ~ 1.0 Mradの線量を伝える。第2の電子線の照射を使用し、放射線硬化性材料の完全な架橋を誘発し、それによって画像を作成してもよい。いくつかの実施形態では、第1の電子線の照射は、1 Mradより高い線量、例えば、約1 Mrad ~ 約10 Mrad、1.0 Mrad ~ 8 Mrad、または1.0 Mrad ~ 5 Mradまでの線量を伝える。

10

【0038】

本開示のインクが非水性であるため、この印刷工程には乾燥工程を必要としないことも注記しておく。

20

【実施例】

【0039】

(実施例1)

(予想実施例：インク配合物A)

50 mLの褐色ガラスバイアルに、SR9003、SR399LV、CN132、Irgastab UV10およびSiltech C-101界面活性剤を加え、この混合物を30~90 で30分間攪拌し、UV安定化剤を確実に溶解させる。次いで、顔料分散物を加え、2,000~3,000 RPMで10~20分間、インクを均質化する。顔料分散物は、任意の適切なプロセスによって、例えば、分散剤および反応性希釈剤中でボールミルによって粉碎することによって調製されるシアン、マゼンタ、イエローまたはブラックの濃縮物であってもよい。

30

【0040】

以下の表1は、インク配合物Aの要素を示す。

【表1】

表1

要素	機能	w t %
SR9003	モノマー	68-78
SR399LV	モノマー	1.0-5.0
CN132	オリゴマー	1.0-5.0
Siltech C-101	湿潤剤	0.5-1.0
Irgastab UV10 (BASF)	UV安定化剤	0.02
顔料分散物 (SR9003中、15 wt %顔料/E F KA 4340)	顔料分散物	20

40

【0041】

配合物Aをインクジェット1(図1を参照)によって、液体インクの表面張力よりも高い表面エネルギーを有する中間受け入れ部材5(例えば、ドラム)に塗布する。

【0042】

50

インクを中間体基材 5 に吐出した後、低線量（例えば、 $0.1 \sim 1.0 \text{ Mrad}$ ）の電子線照射 4 に対する第 1 の露光によってインクを部分的に硬化させる。前硬化工程中に、モノマー／オリゴマーを部分的に重合させ、中間体転写基材 5 の上に粘着性の膜を作製する。一時的な画像の前硬化によって、インク膜の凝集が増え、中間体基材 5 から最終的な基材 10 へのインクの転写がもっと効率的になる。次いで、部分的に硬化した膜 8 を、特定の温度および圧力で接触させることによって、基材 10 に転写する。次いで、転写した画像 9 に対し、もっと高線量（例えば、 $1.0 \sim 4.3 \text{ Mrad}$ ）の電子線照射 6 を行い、完全な架橋を誘発することによって、きわめて堅牢性の高い画像が得られる。画像堅牢性は、特に、包装用途にとって重要である。

【図 1】

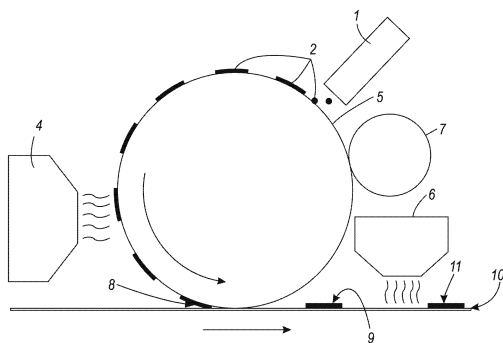


図 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 B 4 1 M 5/00 1 0 0
 C 0 9 D 11/322

(72)発明者 ジェニファー・エル・ベレリー
 カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 4エイ5 オークビル リッジバンク・ドライブ 1320

(72)発明者 ナヴィーン・チョブラ
 カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 5ダブリュ4 オークビル スプルースデイル・ドライブ 2071

(72)発明者 バーケフ・コシュケリアン
 カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセント 40

(72)発明者 マーセル・ピー・ブレトン
 カナダ国 オンタリオ州 エル5ケー 2エス6 ミシサガ リーン・ブルバード 53-2080

審査官 南 宏樹

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0234041(US,A1)
 米国特許出願公開第2009/0099277(US,A1)
 特開2013-184342(JP,A)
 特開2013-184453(JP,A)
 特開2006-176782(JP,A)
 特開2008-105377(JP,A)
 特開2008-068429(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 D 1 1 / 0 0
 B 4 1 J 2 / 0 1
 B 4 1 M 5 / 0 0