

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-200424

(P2020-200424A)

(43) 公開日 令和2年12月17日(2020.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/30 (2014.01)	C09D 11/30	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 120	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01 501	4J039
	B41J 2/01 129	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2019-110078 (P2019-110078)	(71) 出願人	000105947
(22) 出願日	令和1年6月13日 (2019.6.13)		サカタインクス株式会社
			大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
		(74) 代理人	110000729
			特許業務法人 ユニাস国際特許事務所
		(72) 発明者	中島 興範
			大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号
			サカタインクス株式会社内
		(72) 発明者	明瀬 拓哉
			大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号
			サカタインクス株式会社内
		(72) 発明者	福家 和弘
			大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号
			サカタインクス株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、印刷物、およびインクジェット印刷方法

(57) 【要約】

【課題】優れた硬化性、タック性および密着性を有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を提供すること。

【解決手段】重合性化合物および光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、前記重合性化合物は、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートと、アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、ベンジル(メタ)アクリレートと、エチルカルビトール(メタ)アクリレートを含み、前記インク組成物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートの割合は3質量%以上23質量%以下であり、前記エチルカルビトール(メタ)アクリレートの割合は2質量%以上35質量%以下である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

重合性化合物および光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、

前記重合性化合物は、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートと、アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、ベンジル(メタ)アクリレートと、エチルカルビトール(メタ)アクリレートを含み、

前記インク組成物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートの割合は3質量%以上23質量%以下であり、前記エチルカルビトール(メタ)アクリレートの割合は2質量%以上35質量%以下であることを特徴とする光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

10

【請求項 2】

前記重合性化合物は、さらに、アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを含むことを特徴とする請求項1記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

【請求項 3】

着色剤を含むことを特徴とする請求項1または2記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を印刷して得られることを特徴とする印刷物。

20

【請求項 5】

請求項1～3のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット印刷方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、印刷物、およびインクジェット印刷方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

光硬化型インク組成物は、乾燥が早く、揮発性溶剤を含有しないので、環境に対して有害な成分の揮発がないこと、さらに種々の基材に印刷可能なことなどの優れた性能を有することから、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、凸版印刷、インクジェット印刷などの幅広い印刷分野で利用されている。

30

【0003】

とくに、インクジェット印刷は、印刷方式自体が基材の材質や形状を問わず、簡単かつ安価に画像が作成可能なため、ロゴ、図形、写真画像などの通常の印刷、マーキング、カラーフィルターなどの特殊印刷などの様々な分野で応用されている。

【0004】

上記のような分野で応用される光硬化型インクジェット印刷用インク組成物としては、硬化性やタック性に優れるものが知られている(特許文献1～4)。

40

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開2019-31618号公報

【特許文献2】特開2018-24758号公報

【特許文献3】特開2015-81284号公報

【特許文献4】国際公開第2013/027672号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

50

【 0 0 0 6 】

一方、上述のとおり、インクジェット印刷は、印刷方式自体が基材の材質や形状を問わず、簡単かつ安価に画像が作成可能であるが、特許文献 1 ~ 4 で開示された光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を用いた印刷物では、種々の基材に対する画像（印字）の密着性に改善の余地があることが判明した。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、優れた硬化性、タック性および密着性を有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、重合性化合物および光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、前記重合性化合物は、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートと、アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、ベンジル（メタ）アクリレートと、エチルカルビトール（メタ）アクリレートを含み、前記インク組成物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートの割合は 3 質量 % 以上 23 質量 % 以下であり、前記エチルカルビトール（メタ）アクリレートの割合は 2 質量 % 以上 35 質量 % 以下である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、に関する。

10

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を印刷して得られる印刷物、に関する。

20

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を用いるインクジェット印刷方法、に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物における効果の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。ただし、本発明は、この作用メカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、前記重合性化合物は、特定量のトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートと、アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、ベンジル（メタ）アクリレートと、特定量のエチルカルビトール（メタ）アクリレートを含む。重合性化合物として、上記のモノマー成分を使用することにより、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、優れた硬化性、タック性および密着性を有する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、重合性化合物および光重合開始剤を含有する。

40

【 0 0 1 4 】

< 重合性化合物 >

本発明の重合性化合物は、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートと、アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、ベンジル（メタ）アクリレートと、エチルカルビトール（メタ）アクリレートを含む。なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび/またはメタアクリレートを意味する。

【 0 0 1 5 】

前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリロイルモルフォリン、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルピロリドン、（メタ）ア

50

クリロイルピロリジン、(メタ)アクリロイルピペリジンなどが挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリロイルモルフォリン、N-ビニルカプロラクタムが好ましい。前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーは単独で、または2種以上を組み合わせることができる。

【0016】

本発明の重合性化合物は、さらに、硬化性を向上させる観点から、重合性化合物として、アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを含むことが好ましい。前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーは単独で、または2種以上を組み合わせることができる。

【0017】

前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーは、分子中に、少なくとも1つのアミノ基と、少なくとも1つの(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーであれば特に制限されない。一方、前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーが分子中に有する(メタ)アクリロイル基の数は、1つ以上であれば特に制限されないが、1つ以上6つ以下であることが好ましく、2つ以上4つ以下であることが好ましい。(メタ)アクリロイル基の数が上記範囲であると、アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーが重合性化合物と反応しやすくなり、また、インク組成物の粘度が適度な範囲になりやすい。

【0018】

前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーは、所望のモノマーを重合した合成品であってもよく、市販品であってもよい。前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーの市販品としては、例えば、商品名「GENOMER 5161」、「GENOMER 5275」(以上、RAHN社製);商品名「CN371」、「CN373」、「CN383」、「CN384」、「CN386」、「CN501」、「CN550」、「CN551」(以上、アルケマ社製);商品名「EBECRYL 7100」、「EBECRYL 80」、「EBECRYL 81」、「EBECRYL 83」、「EBECRYL 84」、「EBECRYLP 115」(以上、ダイセル・サイテック社製);商品名「Laromer PO77F(LR8946)」、「Laromer LR8956」、「Laromer LR8996」、「Laromer PO94F(LR8894)」(以上、BASF社製);商品名「Photomer 4771」、「Photomer 4775」、「Photomer 4967」、「Photomer 5096」、「Photomer 5662」、「Photomer 5930」(以上、コグニス社製);商品名「Doublecure EPD」、「Doublecure OPD」、「Doublecure 115」、「Doublecure 225」、「Doublecure 645」、「Poly Q 222」、「Poly Q 226」、「Poly Q 224」、「Poly Q 101」(以上、Double Bond Chemicals社製)などが挙げられる。

【0019】

本発明の重合性化合物は、前記トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートと、前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、前記ベンジル(メタ)アクリレートと、前記エチルカルビトール(メタ)アクリレートと、前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマー以外の、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に使用される公知の重合性化合物(その他の重合性化合物)を、本発明の効果を損なわない範囲で含むことができる。

【0020】

前記その他の重合性化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート;イソボニル(メタ)アクリレートなどの脂環構造を有する(メタ)アクリレート;エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアルコキシアルキル(メタ)アクリレート;トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル;ヘキサエチレングリコールモノフェニ

10

20

30

40

50

ルエーテルなどのポリアルキレングリコールモノアリアルエーテルの(メタ)アクリル酸エステル;グリセロール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど水酸基を有する(メタ)アクリレートなどの単官能モノマーが挙げられる。

【0021】

また、前記その他の重合性化合物としては、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオ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、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチル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、テトラ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、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、アクリレートエステル(ジオキサングリコールジアクリレート)、アルコキシ化ヘキサジオールジアクリレート、アルコキシ化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ジアクリレート、プロボキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、アルコキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、アルコキシ化脂肪族ジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロボキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロボキシ化グリセリルトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの多官能モノマーが挙げられる。また、前記その他の重合性化合物としては、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有するウレタンオリゴマーなどの光重合性オリゴマーなどが挙げられる。

10

20

【0022】

前記重合性化合物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートと、前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、前記ベンジル(メタ)アクリレートと、前記エチルカルビトール(メタ)アクリレートの合計の割合は、塗膜のガラス転移温度と架橋密度のバランスをとり、密着性および鉛筆硬度を向上させる観点から、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、85質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることがよりさらに好ましく、95質量%以上であることがよりさらに好ましい。

30

40

【0023】

また、前記重合性化合物として、前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを使用する場合、前記重合性化合物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートと、前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、前記ベンジル(メタ)アクリレートと、前記エチルカルビトール(メタ)アクリレートと、前記アミン変性(メタ)アクリレートオリゴマーの合計の割合は、塗膜のガラス転移温度と架橋密度のバランスをとり、密着性および鉛筆硬度を向上させる観点から、75質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることがよりさらに好ましく、98質量%以上であることがよりさらに好ましい。

【0024】

<光重合開始剤>

本発明の光重合開始剤は、光重合を開始するものであれば特に制限されず、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に使用される光重合開始剤を用いることができる。前記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、トリアジン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤などが挙

50

げられる。これらの中でも、発光ダイオード（ＬＥＤ）光に対する硬化性が良好である観点から、トリアジン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤が好ましい。前記光重合開始剤は単独で、または２種以上を組み合わせ使用することができる。

【００２５】

前記トリアジン系光重合開始剤としては、例えば、２，４，６－トリクロロ－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ピペニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－スチリル－ｓ－トリアジン、２－（ナフト－１－イル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシ－ナフト－１－イル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４－トリクロロメチル－（ピペロニル）－６－トリアジン、２，４－トリクロロメチル（４’－メトキシスチリル）－６－トリアジンなどが挙げられ、市販品としては、例えば、商品名「ＴＡＺ－２０４」（みどり化学社製）などが挙げられる。

10

【００２６】

前記アシルフォスフィンオキシド系光重合開始剤としては、例えば、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド（商品名「ＴＰＯ」、Ｌambert社製）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ ８１９」、チバ・スペシャルティケミカルズ社製）などが挙げられる。

20

【００２７】

前記インク組成物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートの割合は３質量％以上２３質量％以下である。前記インク組成物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートの割合は、タック性を向上させる観点から、５質量％以上であることが好ましく、そして、密着性を向上させる観点から、２０質量％以下であることが好ましい。

【００２８】

前記インク組成物中、前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーの割合は、感光性を向上させる観点から、１５質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、そして、密着性を向上させる観点から、３５質量％以下であることが好ましく、３０質量％以下であることがより好ましい。

30

【００２９】

前記インク組成物中、前記ベンジル（メタ）アクリレートの割合は、インクジェットヘッドからの吐出安定性を高める観点から、１０質量％以上であることが好ましく、１５質量％以上であることがより好ましく、そして、タック性を向上させる観点から、５５質量％以下であることが好ましく、５０質量％以下であることがより好ましい。

【００３０】

前記インク組成物中、前記エチルカルビトール（メタ）アクリレートの割合は２質量％以上３５質量％以下である。前記インク組成物中、前記エチルカルビトール（メタ）アクリレートの割合は、密着性を向上させる観点から、３質量％以上であることが好ましく、そして、タック性を向上させる観点から、３０質量％以下であることが好ましい。

40

【００３１】

前記インク組成物中、前記トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートと、前記アミド結合および環構造を有する単官能モノマーと、前記ベンジル（メタ）アクリレートと、前記エチルカルビトール（メタ）アクリレートの合計の割合は、密着性および鉛筆硬度を向上させる観点から、７５質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、そして、インクジェットヘッドからの吐出安定性を高める観点から、９５質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましい

50

。

【0032】

前記インク組成物中、前記アミン変性（メタ）アクリレートオリゴマーの割合は、硬化性を向上させる観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、そして、8質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましい。

【0033】

前記インク組成物中、前記光重合開始剤の割合は、硬化性を向上させる観点から、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、そして、過剰添加を防止する観点から、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

10

【0034】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、硬化性を向上させる観点から、増感剤を含んでいてもよい。前記増感剤は単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0035】

前記増感剤としては、例えば、9,10-ジプトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ビス（2-エチルヘキシルオキシ）アントラセンなどのアントラセン系増感剤；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系増感剤などが挙げられ、これらの中でも、チオキサントン系増感剤が好ましい。前記増感剤の市販品としては、アントラセン系増感剤では、商品名「DBA」、「DEA」（以上、川崎化成工業社製）、チオキサントン系増感剤では、商品名「DETX」、「ITX」（Lambson社製）などが挙げられる。

20

【0036】

前記インク組成物中、前記増感剤の割合は、過剰添加を防止する観点から、5質量%以下であることが好ましい。なお、増感剤として、チオキサントン系増感剤を使用する場合、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を黄色に変色させる傾向があるため、色相毎に、チオキサントン系増感剤の含有量を適宜決めることが好ましい。例えば、色味の変化の影響を受けやすいホワイトインク組成物およびクリアーインク組成物では、増感剤として、チオキサントン系増感剤は含まないようにすることが好ましい。また、マゼンタインク組成物およびシアンインク組成物では、色相の変化が問題となるので、色相に問題が生じない範囲で使用する事が好ましい。また、ブラックインク組成物およびイエローインク組成物は、変色があっても色相に影響しないのと、光重合性が他の色相より乏しいことから、増感剤として、チオキサントン系増感剤を使用することが好ましい。

30

【0037】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、必要に応じて、着色剤を含むことができる。前記着色剤は単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0038】

前記着色剤は、インクジェット用インク組成物に使用される、有機顔料、無機顔料などの顔料；染料を特に制限なく使用することができるが、耐光性を向上させる観点から、顔料が好ましい。前記有機顔料としては、例えば、染料レーキ顔料、アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料、ニトロソ系顔料、アンスラキノン系顔料、フラバンスロン系顔料、キノフタロン系顔料、ピランスロン系顔料、インダンスロン系顔料などが挙げられる。また、前記無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、黒鉛、鉄黒、酸化クロムグリーン、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。前記顔料は、公知の表面処理剤により

40

50

表面処理されたものであってもよい。

【0039】

前記顔料の代表的な色相ごとの具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0040】

イエロー顔料としては、例えば、C.I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、42、73、74、75、81、83、87、93、95、97、98、108、109、114、120、128、129、138、139、150、151、155、166、180、184、185、213などが挙げられる。

【0041】

マゼンタ顔料としては、例えば、C.I. Pigment Red 5、7、12、22、38、48：1、48：2、48：4、49：1、53：1、57、57：1、63：1、101、102、112、122、123、144、146、149、168、177、178、179、180、184、185、190、202、209、224、242、254、255、270、C.I. Pigment Violet 19などが挙げられる。

10

【0042】

シアン顔料としては、例えば、C.I. Pigment Blue 1、2、3、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、18、22、27、29、60などが挙げられる。

20

【0043】

ブラック顔料としては、例えば、カーボンブラック(C.I. Pigment Black 7)などが挙げられる。

【0044】

ホワイト顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウムなどが挙げられ、アルミナ、シリカなどの種々の材料で表面処理されていてもよい。

【0045】

前記インク組成物中、前記着色剤の割合は、印刷物の印画濃度を向上させる観点から、1質量%以上であることが好ましく、1.2質量%以上であることがより好ましく、そして、吐出安定性を向上させる観点から、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましい。ただし、前記顔料がホワイト顔料である場合、前記インク組成物中、前記ホワイト顔料の割合は、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、そして、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

30

【0046】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物において、前記顔料を使用する場合、顔料分散剤を使用することが好ましい。

【0047】

前記顔料分散剤は、顔料の分散性、インク組成物の保存安定性を向上させるために使用するもので、従来から使用されているものを特に制限なく使用できるが、その中でも高分子顔料分散剤を使用することが好ましい。前記顔料分散剤は単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

40

【0048】

前記高分子顔料分散剤としては、例えば、カルボジイミド系分散剤、ポリエステルアミン系分散剤、脂肪酸アミン系分散剤、変性ポリアクリレート系分散剤、変性ポリウレタン系分散剤、多鎖型高分子非イオン系分散剤、高分子イオン活性剤などが挙げられる。

【0049】

前記顔料分散剤の含有量は、顔料の分散性およびインク組成物の貯蔵安定性を高める観点から、前記顔料100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、また、100質量部以下であることが好ましく、60質

50

量部以下であることがより好ましい。

【0050】

<界面活性剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、使用するインクジェットヘッドに応じて、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に使用される公知の界面活性剤が特に制限なく使用でき、例えば、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ベタイン界面活性剤が挙げられる。前記界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリエーテル変性シリコンオイル、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサンなどのシリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤などが挙げられる。前記界面活性剤は単独で、また

10

【0051】

前記シリコン系界面活性剤としては、例えば、商品名「BYK-307」、「BYK-315N」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-345」、「BYK-378」、「BYK-3455」（以上、ビックケミー社製）などが挙げられる。

【0052】

前記フッ素系界面活性剤としては、例えば、商品名「F-410」、「F-444」、「F-553」（以上、DIC社製）；商品名「FS-65」、「FS-34」、「FS-35」、「FS-31」、「FS-30」（以上、デュボン社製）などが挙げられる。

20

【0053】

前記アセチレン系界面活性剤としては、例えば、商品名「ダイノール607」、「ダイノール609」、「オルフィンE1004」、「オルフィンE1010」、「オルフィンE1020」、「オルフィンPD-001」、「オルフィンPD-002W」、「オルフィンPD-004」、「オルフィンPD-005」、「オルフィンEXP-4001」、「オルフィンEXP-4200」、「オルフィンEXP-4123」、「オルフィンEXP-4300」（以上、日信化学社製）；商品名「サーフィノール104E」、「サーフィノール104H」、「サーフィノール104A」、「サーフィノール104BC」、「サーフィノール104DPM」、「サーフィノール104PA」、「サーフィノール104PG-50」、「サーフィノール420」、「サーフィノール440」、「サーフィノール465」（以上、EVONIK社製）などが挙げられる。

30

【0054】

前記インク組成物中、前記界面活性剤の割合は、インク組成物の表面張力を低下させ、インクジェットヘッドからの吐出安定性を高める観点から、0.005質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましく、そして、配合中に発生するインク組成物中の泡を抑制し、吐出安定性を高める観点から、1.5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。

【0055】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、必要に応じ、溶剤を配合することができる。前記溶剤としては、エステル系有機溶剤、エーテル系有機溶剤、エーテルエステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、芳香族炭化水素溶剤、含窒素系有機溶剤などが挙げられる。また、前記溶剤としては、1気圧下における沸点が150～220であるものが挙げられる。前記溶剤は、インク組成物の硬化性、環境問題などの観点から、極力使用されないことが好ましい観点から、前記溶剤の割合は、インク組成物中、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

40

【0056】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、必要に応じて種々の機能性を発現させるため、各種の添加剤を含有することができる。各種の添加剤としては、例えば、光安定化剤、表面処理剤、粘度低下剤、酸化防止剤、老化防止剤、架橋促進剤、重合禁止剤、可塑剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、保湿剤などが挙げられる。

50

【 0 0 5 7 】

< 光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の調製方法 >

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を調製（製造）する方法は、特に限定されず、例えば、上記の成分を添加してピーズミルや3本ロールミルなどで混合して調製することができる。なお、前記顔料を用いる場合、例えば、重合性化合物、顔料、および顔料分散剤を混合して、予め顔料分散体（コンクベースインク）を得た後、得られた顔料分散体（コンクベースインク）に、光重合開始剤などの他の成分を添加して調製することができる。

【 0 0 5 8 】

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、良好なインク吐出性能、厚膜の印刷塗膜を得るなどの観点から、25における粘度が10 mPa・s以下であることが好ましい。なお、前記25における粘度は、B型粘度計（商品名：RE100L型粘度計、東機産業社製）を用いて測定できる。

【 0 0 5 9 】

< 印刷物 >

本発明の印刷物は、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を印刷して得られる。具体的には、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を、基材にインクジェット印刷機を用いて塗工（印刷）して得られる。

【 0 0 6 0 】

前記基材としては、従来公知の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が適用可能な基材であれば特に限定されず、前記基材としては、例えば、プラスチック、紙、カプセル、ジェル、金属箔、ガラス、木材、布などが挙げられる。また、前記プラスチックとしては、例えば、ポリカーボネート、硬質塩化ビニル、軟質塩化ビニル、ABS、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、アクリル、スチレンなどが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

< インクジェット印刷方法 >

本発明のインクジェット印刷方法は、従来公知の条件が適宜採用できるが、例えば、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物をインクジェット記録方式用プリンター装置のプリンターヘッドに供給し、このプリンターヘッドからインク組成物を前記基材に吐出した後、基材に着弾したインク組成物を光で露光し硬化させる方法などが挙げられる。光の光源としては、例えば、紫外線、電子線、可視光線、発光ダイオード（LED）などが挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 6 2 】

以下に本発明を実施例などによって説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。

【 0 0 6 3 】

< 顔料分散体（シアンコンクベース）の製造 >

重合性化合物としてベンジルアクリレート（57.6質量部、シアン顔料としてピグメントブルー15：4（商品名「ヘリオゲンブルーD7110F」、BASFジャパン社製）を16質量部、顔料分散剤としてポリエステルアミン系分散剤（商品名「アジスパーPB822」、味の素ファインケミカル社製）を6.4質量部配合した混合物を、アイガーミル（メディアとして直径0.5mmのジルコニアビーズを使用）を用いて分散させて、顔料分散体（シアンコンクベース）を製造した。

【 0 0 6 4 】

< 顔料分散体（マゼンタコンクベース）の製造 >

重合性化合物としてベンジルアクリレート（116.4質量部、マゼンタ顔料としてピグメントレッド122（商品名「Fastogen Super Magenta RGT」、DIC社製）を24質量部、顔料分散剤としてポリエステルアミン系分散剤（商品名「アジスパーPB822」、味の素ファインケミカル社製）を9.6質量部配合した混合物を、アイガーミル（メディアとして直径0.5mmのジルコニアビーズを使用）を用いて

分散させて、顔料分散体（マゼンタコンクベース）を製造した。

【0065】

< 顔料分散体（イエローコンクベース）の製造 >

重合性化合物としてベンジルアクリレート（103.7質量部、イエロー顔料としてピグメントイエロー150（商品名「レバスクリーンイエローG01」、ランクセス社製）を28.8質量部、顔料分散剤としてポリエステルアミン系分散剤（商品名「アジスパーPB822」、味の素ファインケミカル社製）を11.5質量部配合した混合物を、アイガーミル（メディアとして直径0.5mmのジルコニアビーズを使用）を用いて分散させて、顔料分散体（イエローコンクベース）を製造した。

【0066】

< 顔料分散体（ブラックコンクベース）の製造 >

重合性化合物としてベンジルアクリレート（64.8質量部、ブラック顔料としてピグメントブラック7（商品名「三菱カーボンブラックMA-7」、三菱ケミカル社製）を18質量部、顔料分散剤としてポリエステルアミン系分散剤（商品名「アジスパーPB822」、味の素ファインケミカル社製）を7.2質量部配合した混合物を、アイガーミル（メディアとして直径0.5mmのジルコニアビーズを使用）を用いて分散させて、顔料分散体（ブラックコンクベース）を製造した。

【0067】

< 実施例1 >

< 光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の製造 >

表1に示す各原料を表1の質量割合になるように配合し、攪拌混合後、実施例1の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を製造した。

【0068】

< 実施例2～8、比較例1～6 >

< 光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の製造 >

各実施例および各比較例において、使用する原料およびその量を、表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により、実施例2～8、および比較例1～6の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を製造した。

【0069】

< 光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の評価 >

以下の方法により評価し、それらの結果を表1に示す。

【0070】

< 粘度 >

実施例および比較例で得た光硬化型インクジェット印刷用インク組成物について、E型粘度計（商品名：RE100L型粘度計、東機産業社製）を使用して、温度25℃、ローター回転速度20rpmの条件で、粘度を測定した。

【0071】

< 硬化性 >

実施例および比較例で得た光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を、塩化ビニル樹脂シート（「PVC80」、12cm×18cm、リンテック社製）に、#4のバーコーターで塗布した。次いで、フォセオン・テクノロジー社製UV-LED光ランプにて、ランプとインクの塗布面との距離2cm、1回当たりの照射時間1秒の照射条件（1秒間当たりのUV積算光量60mJ/cm²）下で、インクの塗布面を綿棒で擦って、インクが付着しなくなるまでの照射回数にて評価し、硬化膜を形成した。

【0072】

< タック性 >

実施例および比較例で得た光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を、アクリル板（「アクリライトL」、三菱レイヨン社製）に、#4のバーコーターで塗布した。次いで、フォセオン・テクノロジー社製UV-LED光ランプにて、ランプとインクの塗布面との距離2cm、1回当たりの照射時間1秒の照射条件（1秒間当たりのUV積算光量60

10

20

30

40

50

mJ/cm^2) 下で、2回の照射をして、硬化膜を形成した。得られた硬化膜を指触して、その塗膜表面の状態を目視で確認することにより、タック性を評価した。

[タック性の評価基準]

- : 塗膜に指紋が付着しない。
- : 塗膜に僅かに指紋が付着する。
- × : 塗膜に指紋が付着する。

【 0 0 7 3 】

< 鉛筆硬度 >

上記の < タック性 > で作製した硬化膜を用い、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に従って測定した。

10

【 0 0 7 4 】

< 密着性 >

実施例および比較例で得た光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を、各種基材（塩化ビニル樹脂シート（「PVC80」、リンテック社製）、ABS板（「ABSN-051001」、東レプラスチック精工社製）、ポリカーボネート（PC）板（「NF2000白」、三菱ガス化学社製）、アクリル板（「アクリライトL」、三菱レイヨン社製）、またはPETフィルム（「E-5100」、東洋紡社製））に、#4のバーコーターを用いて塗布し、フォセオン・テクノロジー社製UV-LED光ランプにて、ランプとインクの塗布面との距離2cm、1回当たりの照射時間1秒の照射条件（1秒間当たりのUV積算光量 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）下で、2回の照射をして、硬化膜を形成した。硬化膜を形成した。得られた硬化膜表面に、ニチバン製セロハンテープを張り付けた後、そのセロハンテープを剥がしたときのインキ硬化膜表面の剥離の程度を目視にて評価した。

20

[密着性の評価基準]

- : 剥離はみられない。
- × : 塗膜が完全に剥離する。

【 0 0 7 5 】

【表 1】

		実施例										比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3	4	5	6
重合性 化合物	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	12.5	15	6	12	5	20	12.5	12.5			2	25	12.5	12.5		
	1,6-ヘキサジジオールジアクリレート															12.5	
	トリメチロールプロパンジアクリレート																12.5
	アミド結合および環構造 を有する単官能モノマー	11	7	15	13	11	11	11	11			11	11	11	11	11	11
	N-ビニルプロラクタム	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5			14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
	ベンジルアクリレート	36.7	26.2	29	30.4	44.2	29.2	38.7	11.7			47.2	24.2	40.7	1.7	36.7	36.7
	エチルカルビトールアクリレート	5	10	5	5	5	5	3	30			5	5	1	40	5	5
光重合 開始剤	アミン変性 (メタ) アクリレートオリゴマー	1	1	2.5	3.5	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1
	TPO	2.8	2.8	4.8	4	2.8	2.8	2.8	2.8			2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	Ir819	5	5	3	3	5	5	5	5			5	5	5	5	5	5
	DET	0.5	0.5	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MEHQ	2.5	2.5	2.3	4.6	2.5	2.5	2.5	2.5			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
重合禁止剤	BYK-315N	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	BYK-331	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		1.6	-	-	-	1.6	1.6	1.6	1.6			1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
顔料分散体	着色剤	-	2.4	-	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-
	PR122	-	-	2.88	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-
	PY150	-	-	-	-	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-
	PB7	-	-	-	1.8	-	-	-	-			-	-	-	-	-	-
	ベンジルアクリレート	5.76	11.64	10.37	6.48	5.76	5.76	5.76	5.76			5.76	5.76	5.76	5.76	5.76	5.76
顔料分散剤	重合性化合物	0.64	0.96	1.15	0.72	0.64	0.64	0.64	0.64			0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
	PB822	100	100	100	100	100	100	100	100			100	100	100	100	100	100
	合計	8.2	8.4	8.9	8.8	7.2	9.7	9.5	10.2			5.5	9.9	7.1	10.2	7.0	11.5
評価	粘度 (cps, 25℃)	2	2	2	2	2	2	2	2			2	2	2	2	2	2
	硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○			×	○	○	×	○	○
	タック性	2H	2H	2H	2H	H	3H	2H	H			2B	3H	3H	5B	2H	4H
	鉛筆硬度	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	○	○
	塩化ビニル	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	×	×
	ABS	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	×	×
	PC	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	×	×
	アクリル	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	×	×
	PET	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	×	×
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○			○	×	×	○	×	×

表 1 中、重合性化合物として、

トリシクロデカンジメタノールジアクリレートは、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（商品名「Sartomer M262」、アルケマ社製）；

1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレートは、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート（商品名「Sartomer SR238」、アルケマ社製）；

トリメチロールプロパントリアクリレートは、トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名「Miramer M300」、Miwon社製）；

アクリロイルモルフォリンは、アクリロイルモルフォリン（商品名「ACMO」、KJケミカルズ社製）；

N - ビニルカプロラクタムは、N - ビニルカプロラクタム（商品名「VCAP」、Ashland社製）；

ベンジルアクリレートは、ベンジルアクリレート（商品名「ビスコート#160」、大阪有機化学社製）；

エチルカルビトールアクリレートは、エチルカルビトールアクリレート（商品名「ビスコート#190」、大阪有機化学社製）；を示す。

【0077】

表 1 中、

アミン変性（メタ）アクリレートオリゴマーは、アミン変性（メタ）アクリレートオリゴマー（商品名「Sartomer CN371」、アルケマ社製）；

TPOは、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキシド（商品名「Speedcure TPO」、LAMBSON社製）；

Ir819：ビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル） - フェニルフォスフィンオキシド（商品名「Irgacure 819」、BASFジャパン社製）；

DETXは、チオキサントン系増感剤（商品名「Speedcure DETX」、LAMBSON社製）；

MEHQは、メトキノン（精工化学社製）；

BYK - 315Nは、シリコーン系界面活性剤（商品名「BYK - 315N」、ビッケミー社製）；

BYK - 331は、シリコーン系界面活性剤（商品名「BYK - 331」、ビッケミー社製）；

PB15：4は、シアン顔料（商品名「ヘリオゲンブルーD7110F」、BASFジャパン社製）；

PR122は、マゼンタ顔料（商品名「Fastogen SuperMagenta RGT」、DIC社製）；

PY150は、イエロー顔料（商品名「レバスクリーンイエローG01」、ランクセス社製）；

PB7は、ブラック顔料（商品名「三菱カーボンブラックMA - 7」、三菱ケミカル社製）；

PB822は、ポリエステルアミン系分散剤（商品名「アジスパーPB822」、味の素ファインケミカル社製）；を示す。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 新田 良一

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目 2 3 番 3 7 号 サカティンクス株式会社内

F ターム(参考) 2C056 FC01 FD20

2H186	AB11	BA08	DA08	DA09	DA10	FA18	FB04	FB07	FB11	FB15
	FB32	FB35	FB36	FB38	FB39	FB48	FB54	FB57		
4J039	AD21	AF07	BE01	BE22	BE27	BE28	EA06	EA15	EA16	EA17
	EA19	EA43	EA46	FA02	GA24					