

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7160549号
(P7160549)

(45)発行日 令和4年10月25日(2022.10.25)

(24)登録日 令和4年10月17日(2022.10.17)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/30 (2014.01)

C 0 9 D 11/30

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 5 (全14頁)

(21)出願番号	特願2018-76345(P2018-76345)	(73)特許権者	000105947
(22)出願日	平成30年4月11日(2018.4.11)		サカタインクス株式会社
(65)公開番号	特開2019-183018(P2019-183018 A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番3 7号
(43)公開日	令和1年10月24日(2019.10.24)	(74)代理人	100162396
審査請求日	令和3年2月12日(2021.2.12)		弁理士 山田 泰之
		(74)代理人	100122954
			弁理士 長谷部 善太郎
		(72)発明者	中島 興範
			大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3 7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2番3 7号 サカタインクス株式会社内
		(72)発明者	福家 和弘
			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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光重合性化合物と、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、

A．3，3，5－トリメチルシクロヘキシルアクリレートを全光重合性化合物中に15～30質量%含有し、

B．ガラス転移温度が10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーを全光重合性化合物中に1～15質量%含有し、

C．単官能モノマーを合計で全光重合性化合物中に40質量%以上含有し、

D．アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとして、分子内に2個の光重合性官能基及び2個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物と、アクリロイルモルホリン及び／又はN－ビニルカプロラクタムと、を含有し、

E．インク組成物の粘度が25℃で10mPa・s以下、

のA～Eの要件を満たし、ビヒクルとして機能する硬化性ではない樹脂を含有しない光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

【請求項2】

全光重合性化合物中の単官能モノマーとして、ホモポリマーとしたときのガラス転移温度が0～30℃の範囲となる単官能モノマーを含有できる請求項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】

アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーを全光重合性化合物中に5～45質量%含有する請求項1又は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】

ガラス転移温度40℃以上の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーの含有量が全光重合性化合物中10質量%以下である請求項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。

【請求項5】

着色剤を含有する請求項1～4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。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【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に関する。さらに詳しくは、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の保存安定性、吐出性に優れ、密着性、耐折り曲げ性（柔軟性）、タック性が良好であり硬度が高い塗膜を形成す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。

光硬化型インクは、乾燥が早いこと、揮発性溶剤を含まず、したがって環境に対して有害な成分の揮発がないこと、様々な基材に印刷できること等の優れた性能を有するために、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、凸版印刷の他、各種の塗工やインクジェット印刷等の幅広い分野で利用されている。

とりわけ、光硬化型インクジェット印刷は、基材の材質や形状を問わず、簡便・安価に画像を作成することができるため、ロゴ、図形、写真画像等の様々な印刷分野に使用されてきている。

近年、光硬化型インクジェット印刷インキ組成物を吐出するノズルヘッドとして、低粘度用のノズルヘッドが開発されてきている。

しかし、低粘度用のノズルヘッドを使用した場合、ノズルヘッド適応性と塗膜物性を両立することが難しい。

解決する方法としては、ノズルヘッド適応性と塗膜物性を両立させるために、ガラス転移温度が低いオリゴマーの使用が考えられるが、多くは粘度が高く、ノズルヘッド適応性と塗膜物性を両立することが困難である。

また、希釈性の高い低粘度モノマーを使用し、粘度を低下させる方法も考えられるが、その多くが揮発性の高い低分子化合物であり、臭気があり、タック性等の塗膜物性が低下する問題が発生する（例えば、特許文献1参照）。さらに、タック性を解決するために、ガラス転移温度が高い多官能モノマーを多く使用する方法も考えられるが、粘度が高くなり吐出性が低下し、耐折り曲げ性（柔軟性）及び密着性も低下する。

また、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物で高い耐折り曲げ性と塗膜の耐性を両立させるために、ガラス転移温度の低いオリゴマーが用いられている。

上記ガラス転移温度の低いオリゴマーの多くは粘度が高く、近年、要求されている低粘度用のヘッドに対しては、低粘度ヘッド適応性と塗膜物性を両立させることは困難であった。これを解決するための方法としては、希釈性の高い低粘度モノマーを使用することが考えられるが、その多くは揮発性の高い低分子化合物であり、臭気や塗膜耐性といった諸物性、特に塗膜のタック性に悪影響を及ぼすものであった。また、タック感を解決するためには高いガラス転移温度を有する多官能モノマーの使用量を多くする必要があるが、柔軟性や塗膜密着性が低くなる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0002】

【文献】国際公開第2007／013368号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

そこで本発明の課題は、低粘度用のノズルヘッドを使用した場合の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物として、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレートを使用することに加えてガラス転移温度が10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーと、アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとを配合し、粘度を25℃で10mPa・s以下とすることにより、保存安定性、吐出安定性に優れ、密着性、耐折り曲げ性、タック性が良好であり、且つ臭気が少ない光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の光硬化性インクジェット用インク組成物を発明した。

1. 光重合性化合物と、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、

A. 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレートを全光重合性化合物中に5～50質量%含有し、

B. ガラス転移温度が10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーを全光重合性化合物中に1～15質量%含有し、

C. 単官能モノマーを合計で全光重合性化合物中に40質量%以上含有し、

D. アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマー、を含有し、

E. インク組成物の粘度が25℃で10mPa・s以下、

のA～Eの要件を満たす光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

2. 全光重合性化合物中の単官能モノマーは、ホモポリマーとしたときのガラス転移温度が0～30℃の範囲となる単官能モノマーである1記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

3. アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーを全光重合性化合物中に5～45質量%含有する1又は2記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

4. アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとして、分子内に2個の光重合性官能基及び2個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物とアクリロイルモルホリン及び／又はN-ビニルカプロラクタムを含有する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。

5. ガラス転移温度40℃以上の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーの含有量が全光重合性化合物中10質量%以下である1～4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。

6. 着色剤を含有する1～5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。

【0005】

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よれば、特定の光重合性成分を含有させることで、粘度が低く、低粘度ヘッド適応性を有し、塗膜の硬度（鉛筆硬度）、折り曲げ性、表面タック性に優れ、且つ臭気が少ないという顕著な効果を発揮できる。

【発明を実施するための形態】

【0006】

以下、本発明の少なくとも、光重合性化合物と、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（以下、本発明のインク組成物ともいう）について詳細に説明する。下記A～Cの化合物のカテゴリーのうち、複数のカテゴリーに含まれる化合物が存在する。そのような化合物はその複数のカテゴリーにそれぞれ属するものとして、それぞれの含有量に重複してカウントする。

<A. 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート>

本発明における 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレートの使用量としては、全光重合性化合物中に 5~50 質量%の範囲であり、好ましくは 10~35 質量%、さらに好ましくは 15~30 質量%である。含有量が 5 質量%より少ないと、タック性が低下する傾向、臭気が増加する傾向となり、一方、50 質量%より多いと、密着性、折り曲げ性が低下する傾向となる。

【0007】

< B. ガラス転移温度が 10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマー >

本発明における B. ガラス転移温度が 10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーとしては、例えば以下の化合物を採用できる。

ポリエチレングリコール (400) ジアクリレート、ポリエチレングリコール (600) ジアクリレート、アルコキシ化ヘキサンジオールジアクリレート、エトキシ化 (30) ビスフェノール A 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、エトキシ化 (3) トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化 (6) トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化 (9) トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化 (3) トリメチロールプロパントリアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラ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 (600) ジメタクリレート、エトキシ化 (10) ビスフェノール A ジメタクリレート、1, 12-ドデカンジオールジメタクリレート、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリルオリゴマー等が例示できる。

本発明におけるガラス転移温度が 10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーの使用量としては、全光重合性化合物中に 1~15 質量%の範囲であり、好ましくは 4~12 質量%であり、さらに好ましくは 6~10 質量%である。含有量が 1 質量%より少ないと、タック性、耐摩擦性が低下する傾向となり、一方、15 質量%より多いと、密着性、耐折れ曲げ性が低下する傾向となる。

【0008】

< C. 単官能モノマー >

上記 A 及び後述する D のうちのモノマーを含む単官能モノマーとしては、上記 A、後述する D の他に以下の化合物を採用できる。

ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ターシャリーブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ブチルシクロヘキシルアクリレート、トリメチルシクロヘキシルアクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレートのアクリレート類、スチレン、ベンジル (メタ) アクリレート、2-フェノキシエチル (メタ) アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシフェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコール (メタ) アクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、エチルカルビトールアクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル) メチルメタクリレート、フェノールエチレングリコール変性アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アク

リレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、ラクトン変性可とう性アクリレート、 ϵ -ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ビニロキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、等を挙げることができる。

単官能モノマーは、合計で全光重合性化合物中に40質量%以上含有させることが好ましく、さらに好ましくは50～95質量%、より好ましくは60～90質量%である。単官能モノマーの含有量が40質量%より少ないと、粘度が高くなる、耐折れ曲げ性が低下する傾向となる。

また、全光重合性化合物中の単官能モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、塗膜の硬度（鉛筆硬度）、折り曲げ性、表面タック性の点から0～30℃の範囲であることが好ましい。

【0009】

<D. アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマー>

本発明におけるアミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーとしては、例えば以下の化合物を採用できる。

アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の各種（メタ）アクリルアミド系モノマー、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニルアミド系モノマー、であるCN371、CN373、CN386、CN501、CN550、CN551（サートマー社製）等のアクリル化アミン化合物である。なかでも、分子内に2個の光重合性官能基及び2個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物とアクリロイルモルホリン及び／又はN-ビニルカプロラクタムとを併用することが好ましい。

アミノ基及び／又はアミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの含有量は、任意に決定できる。しかしながら、硬化性の点から、光重合性化合物中に5～45質量%であることが好ましい。含有量が5質量%未満であると、硬化性及びタック性が低下する可能性がある。

【0010】

<E. インク組成物の粘度が25℃で10mPa・s以下>

上記A～Cの光重合性化合物を含有し、必要に応じて下記Fの光重合性化合物や、重合開始剤、光増感剤、着色剤、界面活性剤、各種添加剤等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は、25℃における粘度が10mPa・s以下であることが必要である。10mPa・sを超えるとインクジェット印刷用ノズルからのインク組成物の吐出が困難になる可能性がある。

なお、本発明における粘度の値は、E型粘度計（商品名：RE100L型粘度計、東機産業社製）を用いて、25℃、20rpmの条件で測定した粘度である。

【0011】

<F. 併用可能な光重合性化合物>

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、上記A～Dの化合物に対して併用可能な光重合性化合物としては、D.アミノ基及び／アミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマー以外の、下記のガラス転移温度が10℃を超える多官能の光重合性化合物を利用できる。

折れ曲げ性の点からは、中でもガラス転移温度40℃以上の多官能の光重合性化合物の使用量は、光重合性化合物中に10質量%以下、好ましくは5質量%以下とすることが好ましい。

そのような多単官能の光重合性化合物としては、分子中の複数の炭素-炭素不飽和結合を有する化合物であり、例えば以下の化合物を採用できる。

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アル

10

20

30

40

50

キレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を挙げることができる。

10

【0012】

<光重合開始剤>

光重合開始剤としては、2，4，6－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイドや、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等を使用できる。

光重合開始剤の含有量は、好ましくは光重合性成分の総質量に対して3～25質量%の範囲であり、より好ましくは5～15質量%の範囲である。

この3～25質量%の範囲とすることにより、インク組成物の吐出性、硬化性及び保存安定性をバランス良く維持することができる。

20

【0013】

<光増感剤>

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、さらに、発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線に対する硬化性を促進するために、主に400nm以上の紫外線の波長域で光吸収特性を有し、その範囲の波長の光により硬化反応の増感機能が発現する光増感剤（化合物）を、重合開始剤と共に使用することができる。

そのような光増感剤としては、アントラセン系光増感剤、チオキサントン系光増感剤等であり、好ましくは、チオキサントン系光増感剤である。これらは単独又は2種以上を用いることができる。

30

具体的には、9，10－ジブ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）アントラセン等のアントラセン系光増感剤、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等のチオキサントン系光増感剤を挙げることができる。市販品の代表例としては、アントラセン系光増感剤では、DBA、DEA（川崎化成工業社製）、チオキサントン系光増感剤では、DET X、IT X（Lambson社製）等が例示できる。

光増感剤の含有量は、好ましくは光重合性成分の総質量に対して0～8質量%の範囲である。8質量%を超えても、効果の向上が見られず、過剰添加となり好ましくない。

なお、光増感剤として、チオキサントン系光増感剤を使用した場合は、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、顔料に基づく色（本来の色相）より黄味がかかった色相になるので、色毎に、チオキサントン系光増感剤の含有量を適宜決めることが好ましい。

40

具体的には、色味の変化の影響を受けやすいホワイトインク組成物及びクリアーインク組成物では、光増感剤として、チオキサントン化合物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、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、及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、光増感剤として、チオキサントン系化合物を使用することが好ましい。

50

【0014】

＜着色剤＞

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、各色相の着色剤を含有させて、各色の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得ることもできる。

このような着色剤としては、通常の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物で従来から使用されている顔料、染料を特に制限なく使用できるが、耐光性を考慮すると、有機顔料又は無機顔料等の顔料が好ましい。

有機顔料としては、例えば、染料レーキ顔料、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、フタロシアン系、キナクリドン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系の顔料等が挙げられる。無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、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等が挙げられる。

また、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の代表的な色相ごとの顔料の具体例としては以下のものが挙げられる。

まず、光硬化型インクジェット印刷用イエローインク組成物として使用するための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等が挙げられ、好ましくは、C. I. Pigment Yellow 150、155、180、213等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用マゼンタインク組成物として使用するための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等が挙げられ、好ましくは、C. I. Pigment Red 122、202、Pigment Violet 19等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用シアンインク組成物として使用するための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等で、好ましくは、C. I. Pigment Blue 15：4等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用ブラックインク組成物として使用するための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）等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用ホワイトインク組成物として使用するためのホワイト顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム等が挙げられ、好ましくは、アルミナ、シリカ等の種々の材料で表面処理された酸化チタンが挙げられる。

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顔料の含有量は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の全量に対して1～20質量%であることが好ましい。顔料の含有量が1質量%未満では、得られる印刷物の画像品質が低下する傾向がある。一方、20質量%を超えると、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の粘度特性に悪影響を与える傾向がある。

【0015】

＜顔料分散剤＞

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、必要に応じて顔料分散剤を含有していてもよい。

顔料分散剤は、顔料の分散性、本発明の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、その中でも高分子分散剤を使用することが好ましい。このような顔料分散剤としては、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等が挙げられる。これら顔料分散剤は単独で又は2種以上を混合して使用できる。

上記顔料分散剤は、使用する顔料の合計量を100質量部としたときに、1～200質量部含有することが好ましい。顔料分散剤の含有量が1質量部未満では、顔料分散性、本発明のインク組成物の貯蔵安定性が低下する場合がある。一方、200質量部を超えて含有させることもできるが効果に差がでない場合もある。顔料分散剤の含有量のより好ましい下限は5質量部、より好ましい上限は60質量部である。

10

【0016】

<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は、使用するインクジェットヘッドに応じて、界面活性剤として従来から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ているシリコン系界面活性剤等の界面活性剤を、吐出安定性を改良するために含有することが好ましい。

シリコン系界面活性剤の具体例としては、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等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を併用して用いることができる。例えばレベリング剤であるBYK-315NやBYK-331を使用することができる。

20

本発明のインク組成物における界面活性剤の含有量は、好ましくは0.005～1.0質量%である。0.005質量%未満であると、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の表面張力が高くなり、インクジェットヘッドからの吐出安定性が低下する。一方、1.0質量%を超えると、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に泡が増加し吐出安定性が低下する。

【0017】

<添加剤>

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、必要に応じて種々の機能性を発現させるため、各種の添加剤を添加することができる。具体的には、重合禁止剤、光安定化剤、表面処理剤、酸化防止剤、老化防止剤、架橋促進剤、可塑剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、保湿剤等が挙げられる。また、ビヒクルとして機能する硬化性ではない樹脂を配合しても良く、配合しなくても良い。

30

【0018】

本発明のインク組成物を調製する方法としては特に限定されず、上記した材料を全て添加してビーズミルや3本ロールミル等で混合して調製することができる。

なお、顔料、顔料分散剤及び光重合性成分を混合することにより、予めコンクベースインクを得ておき、そのコンクベースインクに所望の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の組成となるように、光重合性成分、光重合開始剤、必要に応じて界面活性剤等の添加剤を添加して調製することもできる。

本発明のインク組成物を印字する基材としては、床材、塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等からなる基材が好ましいが、従来から光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が印字される基材（紙、プラスチックフィルム、カプセル、ジェル、金属箔、ガラス、布等）であれば問題なく印字できる。

40

【0019】

本発明のインク組成物を印字、硬化する方法として、具体的には、本発明のインク組成物を低粘度用のインクジェットヘッドにより基材に吐出した後、基材に着弾した本発明のインク組成物の塗膜を光で露光し硬化させる方法が挙げられる。

例えば、基材への吐出（画像の印字）は、本発明のインク組成物をインクジェット記録用プリンターの低粘度対応のプリンタヘッドに供給し、基材に対して塗膜の膜厚が、例えば、1～60μmとなるように該インク組成物をプリンタヘッドから吐出することにより

50

行うことができる。また、光での露光、硬化（画像の硬化）は、画像として基材に塗布された本発明のインク組成物の塗膜に光を照射することにより行うことができる。

本発明のインク組成物を印字するインクジェット記録方式用プリンター装置としては、低粘度用のインクジェットヘッドを備えるインクジェット記録方式用プリンター装置が利用できる。なお、コンティニュアスタイプのインクジェット記録方式用プリンター装置を用いる場合は、本発明のインク組成物にさらに導電性付与剤を加え電導度の調節をする。

上記塗膜の硬化における光源としては、紫外線（UV）、紫外線（発光ダイオード（LED））、電子線、可視光線等を挙げることができ、環境面から好ましくは発光ピーク波長が350～420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオード（LED）である。

発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線とは、「発光ピーク波長が350～420nmの範囲である紫外線を発生する、発光ダイオードから照射される光」とする。

【0020】

（実施例）

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」を意味する。

<ガラス転移温度 T_g >

ここで、ガラス転移温度 T_g は、下記のWoodの式により求めた理論ガラス転移温度である。

Woodの式： $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$

（式中、 $T_{g1} \sim T_{gx}$ は共重合体を構成する重合性単量体1、2、3・・・xのそれぞれの単独重合体のガラス転移温度、 $W_1 \sim W_x$ は単量体1、2、3・・・xのそれぞれの質量分率、 T_g は理論ガラス転移温度を表す。ただし、Woodの式におけるガラス転移温度は絶対温度である）。

以下の実施例、比較例で使用した材料は次の通りである。

【0021】

<A. 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート（日本触媒（株）社製）、 T_g ：43℃>

<B. ガラス転移温度が10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマー>

エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート(サートマー社製、 T_g ：-45℃)

プロポキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート(サートマー社製、 T_g ：-15℃)

<C. 単官能モノマー>

イソボルニルアクリレート（ T_g ：88℃）

ベンジルアクリレート（ T_g ：6℃）

エチルカルビトールアクリレート（ T_g ：-67℃）

フェノキシエチルアクリレート（ T_g ：5℃）

ブチルシクロヘキシルアクリレート（4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート）

トリメチルシクロヘキシルアクリレート（3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート）（上記Aにも重複して該当する）

<D. アミノ基及び／アミド基を有するモノマー及び／又はオリゴマー>

アクリロイルモルホリン（ T_g ：145℃）

ビニルカプロラクタム（ T_g ：90℃）

分子内に2個の光重合性官能基及び2個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物のオリゴマー（CN371：サートマー社製）

<F. 併用可能な光重合性化合物>

ヘキサンジオールジアクリレート（ T_g ：105℃）

10

20

30

40

50

<光重合開始剤>

TPO：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

SBPI719：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

<光増感剤>

DET X：2，4-ジエチルチオキサントン

<重合禁止剤>

UV-5：マレイン酸ジオクチル

UV-22：キノン類重合禁止剤（クロマケム社製）

<シリコン系レベリング剤>

BYK-315N（ビッケミー社製）

BYK-331（ビッケミー社製）

<顔料分散剤>

SS32000（ソルスパス32000）（日本ルーブリゾール（株）製）

【0022】

<ベース組成物の調製>

顔料と顔料分散剤と光重合性成分とを、配合比率（質量比率）が16／6／78となるように配合した混合物を、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、ベース組成物を得た。

得られたベース組成物に、表1に記載の配合組成（質量％）となるように各成分を配合し、攪拌混合して、実施例及び比較例の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得た。

<インク組成物の粘度の測定>

実施例及び比較例で得られた各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。結果を表1及び表2に示す。

【0023】

<保存安定性>

実施例及び比較例で得られた各光硬化型インクジェット印刷用インク組成物をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して70℃で7日間保存した後の状態を、下記評価基準に従って評価した。

○：増粘、沈降物が共に認められない

△：軽く振ると元に戻る程度の増粘や沈降物が認められる

×：強く振っても元に戻らない程度の増粘や沈降物が認められる

【0024】

<吐出安定性>

25℃の雰囲気温度下に、低粘度インク用のインクジェットノズルを備えたインクジェット印刷（記録）装置と、実施例及び比較例で得られた光硬化型インクジェット印刷用インク組成物とを24時間置き、インクジェット印刷装置及び各インク組成物の温度を25℃とした。その後25℃で、各インク組成物を用いてPVC80（塩化ビニル樹脂シート（12cm×18cm）、リンテック社製）上に、連続的に印刷（印字）して、吐出安定性の評価を行い、以下の基準で評価した。

○：印刷の乱れがなく、安定して吐出できる

△：印刷の乱れが若干あり、ほぼ安定して吐出できる

×：印刷の乱れがある、又は安定して吐出できない

【0025】

<タック性>

25℃の雰囲気温度下に、低粘度インク用のインクジェットノズルを備えたインクジェット印刷（記録）装置と、実施例及び比較例で得られた光硬化型インクジェット印刷用インク組成物とを24時間置き、インクジェット印刷装置及び各インク組成物の温度を25

10

20

30

40

50

℃とした。その後25℃で、各インク組成物を用いてPVC80（塩化ビニル樹脂シート（12cm×18cm）、リンテック社製）上に、連続的に印刷（印字）した後、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下で、UV積算光量180m²で硬化させた。この塗膜表面を指触し、その後の塗膜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。

- ：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

【0026】

（密着性）

タック性の評価で得られた各塗膜をカッターナイフでクロスカットし、カットした部分にセロハンテープ（製品名：セロテープ（登録商標）、会社名：ニチバン）を貼り、これを引き剥がすことにより塩化ビニル樹脂シートからの硬化膜の剥離具合を以下の基準で評価した。

- ：硬化膜の剥離なし
- △：硬化膜の剥離があったが剥離面積が20%未満
- ×：硬化膜の剥離面積が20%以上

【0027】

（耐折り曲げ性）

タック性の評価で得られた各塗膜を、山側、谷側それぞれ180度に折り曲げ、印刷後ににおける折り曲げ性を下記評価基準に従って評価した。

- ：折り曲げた際に、塗膜に罫線割れや細かなクラックが生じない
- △：折り曲げた際に、細かなクラックが生じる
- ×：折り曲げた際に、罫線割れを生じる

【0028】

（硬度）

タック性の評価で得られた各塗膜に対して、JIS K5600-5-4に準じて鉛筆引っかき試験（鉛筆硬度）の評価を行った。

- ：硬度がH以上のもの
- △：硬度がB～HBのもの
- ×：硬度が2B以下のもの

【0029】

（臭気）

実施例及び比較例で得られた各光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の臭気を評価した。

- ：臭気が少ない
- ×：臭が多い

【0030】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
3,3,5-トリメチルヘキシルアクリレート		15	15	15	15	8	25	40	15	15
EO(3)変性トリメチロールプロパン トリアクリレート(-45℃)		8	8	8	8	8	8	8	8	8
プロポキシ化(3)トリメチロールプロパン トリアクリレート(-15℃)		-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヘキサンジオールジアクリレート		-	-	-	-	-	-	-	-	-
アミン変性オリゴマー		4	4	4	4	4	4	4	4	4
アクリロイルモルホリン(145℃)		-	-	-	-	-	-	-	-	-
ビニルカプロラクタム(90℃)		14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	10	5	14.5	14.5
フェノキシエチルアクリレート(5℃)		-	-	-	-	-	-	-		12
イソボルニルアクリレート(88℃)		2	2	2	2	2	2	2	2	2
ベンジルアクリレート(6℃)		26.15	20.3	21.24	23.52	33.15	25.65	11.15	16.15	16.15
エチルカルビトール アクリレート(-67℃)		11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	6.5	6	21.5	9.5
TPO		7	9	8.5	7	7	7	7	7	7
SBPI719		2	-	-	-	2	2	7	2	2
DETX		0.1	0.2	1	4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
UV-5		2	2	2	3	2	2	2	2	2
UV-22		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
BYK-315N		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-331		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散体	PB15:4	1.35	-	-	-	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
	PR122	-	2	-	-	-	-	-	-	-
	PY155	-	-	2	-	-	-	-	-	-
	PB7	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-
	ベンジルアクリレート	4.86	9.7	7.76	4.66	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86
	SS32000	0.54	0.8	1.5	0.52	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
A以外の単官能モノマーの重合体の理論T _g		12	12	12	12	9	19	24	-2	14
光重合性化合物中の 単官能モノマーの割合		86	86	86	86	86	86	85	86	86
粘度		6.8	7.8	7.7	8.0	6.0	9.3	9.8	8.9	9.1
臭気		○	○	○	○	○~×	○	○	○	○
吐出安定性		○	○	○	○	○	○	△	○	○
タック性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐折り曲げ性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬度		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0031】

10

20

30

40

50

【表 2】

		実施例					比較例				
		10	11	12	13	14	1	2	3	4	5
3,3,5-トリメチルヘキシルアクリレート		15	15	11	15	15	4	55	15	15	11
EO(3)変性トリメチロールプロパン トリアクリレート(-45℃)		8	-	8	2	14	10	10	0.5	20	20
プロボキシ化(3)トリメチロールプロパン トリアクリレート(-15℃)		-	8	-	-	-	-	-	-	-	-
ヘキサジオールジアクリレート		-	-	-	5	-	-	-	-	-	20
アミン変性オリゴマー		4	4	4	4	4	4	4	4	4	12
アクリロイルモルホリン(145℃)		14.5	-	34	-	-	-	-	-	-	-
ビニルカプロラクタム(90℃)		-	14.5	-	14.5	14.5	14.5	10	14.5	14.5	7.5
フェノキシエチルアクリレート(5℃)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
イソボルニルアクリレート(88℃)		2	2	2	2	2	2	-	2	2	1
ベンジルアクリレート(6℃)		28.15	28.15	5.15	29.15	19.15	37.15	-	35.65	16.15	2.15
エチルカルビトール アクリレート(-67℃)		9.5	9.5	17	9.5	12.5	9.5	2.15	9.5	9.5	7.5
TPO		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SBPI719		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
DETX		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
UV-5		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
UV-22		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
BYK-315N		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-331		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
顔料分散体	PB15:4	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
	PR122	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PY155	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PB7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ベンジルアクリレート	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86	4.86
	SS32000	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A以外の単官能モノマーの重合体の理論T _g		21	15	35	14	11	7	41	14	16	11
光重合性化合物中の 単官能モノマーの割合		86	86	86	87	81	84	84	95	72	39.5
粘度		8.9	7.1	8.7	6.9	8.3	6.3	11.5	7.3	9.2	9.6
臭気		○	○	○	○	○	×	○	×	○	○
吐出安定性		○	○	○	○	○	○	×	○	○	△
タック性		○	○	○	△	○	△	○	×	○	○
密着性		○	○	○	○	△	○	○	○	×	×
耐折り曲げ性		○	○	○	○	△	○	○	○	×	×
硬度		○	○	○	△	○	○	○	×	○	○

【0032】

各実施例の結果によれば、適切な粘度を有し、かつ、臭気が少ないことに加えて、吐出安定性、タック性、密着性、耐折り曲げ性及び硬度に優れる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得ることができる。

これに対して、A．3，3，5-トリメチルシクロヘキシルアクリレートの含有量が少ない比較例1によれば、臭気が強くなることに加えて、タック性が若干劣る結果となり、A．3，3，5-トリメチルシクロヘキシルアクリレートの含有量が多い比較例2によれば、粘度が高く、吐出安定性に劣っていた。またB．ガラス転移温度が10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーの含有量が少ない比較例3によれば、臭気が強くなり、タック性に劣り、さらに硬化後の硬度が低くなり、B．ガラス転移温度が10℃以下の多官能モノマー及び／又は多官能オリゴマーの含有量が多い比較例4によれば、密着性及び耐折り曲げ性に劣る結果となった。

さらにC．単官能モノマーの含有量が40質量%未満であるときには、吐出安定性が若干悪化することに加えて、密着性と耐折り曲げ性が劣る結果となった。

なお、保存安定性については、各実施例及び各比較例共に○であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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 吉田 佑貴

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

審査官 川嶋 宏毅

(56)参考文献 特開2015-048387 (JP, A)

特開2017-019939 (JP, A)

特開2009-120834 (JP, A)

特開2012-140491 (JP, A)

国際公開第2013/027672 (WO, A1)

欧州特許出願公開第02666832 (EP, A1)

特開2014-173039 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D 11/00-11/30

B41M 5/00

B41J 2/01

CAplus/REGISTRY (STN)