



(21)申請案號：097119674 (22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl. : C09D11/02 (2006.01) B41M5/00 (2006.01)

(30)優先權：2007/07/06 日本 2007-178738  
 2007/08/03 日本 2007-202557  
 2007/08/03 日本 2007-202558

(71)申請人：東洋油墨製造股份有限公司 (日本) TOYO INK MFG. CO., LTD (JP)  
 日本

(72)發明人：楢原曉子 NARAHARA, AKIKO (JP)；井上一哉 INOUE, KAZUYA (JP)；前田諭志 MAEDA, SATOSHI (JP)；綠川俊文 MIDORIKAWA, TOSHIFUMI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：  
 WO 2007/126103A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 0 頁

## (54)名稱

活性能量射線硬化型油墨及印刷物

ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE INK AND PRINTED ITEM

## (57)摘要

本發明之活性能量射線硬化型油墨，特徵在於含有：光裂解型光聚合起始劑(A)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol · cm)以上、不滿 100,000(l/mol · cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol · cm)以上、不滿 100,000(l/mol · cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)所構成；脫氫型光聚合起始劑(B)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol · cm)以上、不滿 1,000,000(l/mol · cm)之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成；及視需要於波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol · cm)以下之第 3 級胺化合物(C)。本發明之活性能量射線硬化型油墨，尚含有樹脂、顏料、含丙烯酸(酯)基之化合物，於單色印刷、疊印其中任一，對於紫外線照射裝置尤其發出發光峰部波長為 350 ~ 420nm 範圍之紫外線的發光二極體，均具優異之硬化特性、印刷特性，且保存安定性亦優異。

An active energy ray-curable ink of the present invention includes a photofragmentation-type photopolymerization initiator (A) containing an  $\alpha$ -aminoalkylphenone compound (A1) with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of at least 100 (l/mol · cm) but less than 100,000 (l/mol · cm) and an acylphosphine oxide-based compound (A2) with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of at least 100 (l/mol · cm) but less than 100,000 (l/mol · cm); a hydrogen abstraction-type photopolymerization initiator (B) containing a 4, 4'-dialkylaminobenzophenone with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of at least 10,000 (l/mol · cm) but less than 1,000,000 (l/mol · cm), and if required, a tertiary amine compound (C) with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of not more than 1 (l/mol · cm).

The active energy ray-curable ink of the present invention further includes a resin, a pigment, and a compound containing an acrylate group, and with respect to ultraviolet irradiation devices, and particularly light-emitting diodes that emit ultraviolet rays at a peak wavelength within a range from 350 to 420 nm, demonstrates superior curing characteristics and printing characteristics for single color printing and overprinting, as well as excellent storage stability.



## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97/119674 (090 1/2 (2006.01)

※申請日： 97.5.28. ※IPC 分類： B41M 5/00 (2006.01)

### 一、發明名稱：(中文/英文)

活性能量射線硬化型油墨及印刷物

ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE INK AND PRINTED ITEM

### 二、中文發明摘要：

本發明之活性能量射線硬化型油墨，特徵在於含有：光裂解型光聚合起始劑(A)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm) 以上、不滿 100,000(l/mol·cm) 之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm) 以上、不滿 100,000(l/mol·cm) 之醯基氧化磷系化合物(A2)所構成；脫氫型光聚合起始劑(B)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm) 以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm) 之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成；及視需要於波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm) 以下之第 3 級胺化合物(C)。本發明之活性能量射線硬化型油墨，尚含有樹脂、顏料、含丙烯酸(酯)基之化合物，於單色印刷、疊印其中任一，對於紫外線照射裝置尤其發出發光峰部波長為 350~420nm 範圍之紫外線的發光二極體，均具優異之硬化特性、印刷特性，且保存安定性亦優異。

### 三、英文發明摘要：

An active energy ray-curable ink of the present invention includes a photofragmentation-type photopolymerization initiator (A) containing an  $\alpha$ -aminoalkylphenone compound (A1) with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of at least 100 (l/mol·cm) but less than 100,000 (l/mol·cm) and an acylphosphine

oxide-based compound (A2) with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of at least 100 (l/mol·cm) but less than 100,000 (l/mol·cm); a hydrogen abstraction-type photopolymerization initiator (B) containing a 4, 4'-dialkylaminobenzophenone with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of at least 10,000 (l/mol·cm) but less than 1,000,000 (l/mol·cm), and if required, a tertiary amine compound (C) with a molar extinction coefficient at a 365 nm wavelength of not more than 1 (l/mol·cm).

The active energy ray-curable ink of the present invention further includes a resin, a pigment, and a compound containing an acrylate group, and with respect to ultraviolet irradiation devices, and particularly light-emitting diodes that emit ultraviolet rays at a peak wavelength within a range from 350 to 420 nm, demonstrates superior curing characteristics and printing characteristics for single color printing and overprinting, as well as excellent storage stability.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無圖式。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於活性能量射線硬化型油墨、該活性能量射線硬化型油墨之硬化物之製造方法及印刷物。再者，本發明係關於單色或多色印刷後再以印刷機印刷之透明覆蓋印刷清漆(通稱 OP 清漆)等油墨，或黃、紅、藍、黑等彩色印刷用油墨之多色組。更詳言之，本發明係關於尤其適於利用發出發光峰部波長 350~420nm 之範圍的紫外線的發光二極體(以下稱為 UV-LED)而硬化之活性能量射線硬化型油墨、由此油墨所構成之多色組、油墨硬化物之製造方法及印刷物。

### 【先前技術】

以往，為了得到商用書表用印刷物、各種書籍用印刷物、紙箱紙等各種包裝用印刷物、各種塑膠印刷物、封印紙、貼標用印刷物、美術印刷物、金屬印刷物(美術印刷物、飲料罐印刷物、罐頭等的食品印刷物)等各種印刷物，採用平版(使用濕水之通常平版及不使用濕水之無水平板)、凸版、凹版、孔版印刷等各種印刷方式，此等印刷使用適於各別印刷方式的油墨。如此種油墨之一，已知有活性能量射線硬化型油墨。習知的活性能量射線硬化型油墨，係以水銀燈或金屬鹵化物燈這些光源進行硬化，並使用配合於油墨硬化之發光波長的光聚合起始劑。前述紫外線照射光源具有跨廣波長領域之發光區域，因此習知之活性能量射線硬化型油墨，因應油墨色或使硬化之光源種類，組合使用吸收波長不同的數種光聚合起始劑(參照專利文獻 1)。如此，由於習知的活性能量射線硬化型油墨使用吸收波長不同的光聚合起始劑，雖能夠應付利用水銀燈或金屬鹵化物燈等之油墨硬化，但是，於使用像 UV-LED 之單色光源將油墨硬化之情形，無法充分地硬化。又，該等習知的活性能量射線硬化型油墨，當以 UV-LED 使硬化之情形，必需使用在波長 350~420nm 具吸收之光聚合起始劑，但使用於油墨之顏料，其吸收有或多或少的差異，多在波長 350~420nm 會有

光吸收，就油墨之光聚合起始劑而言，僅是使用在波長 350~420nm 具吸收之光聚合起始劑仍無法充分硬化。尤其，黑色、藍色油墨，相較於黃色油墨或紅色油墨，由於在波長 365nm 附近顏料之光吸收大，因此，即使使用在波長 350~420nm 附近有吸收之光聚合起始劑，仍無法對於光聚合起始劑提供足夠光能量射線，硬化性差。通常，彩色印刷時，係以黑、藍、紅、黃之順序進行油墨之多色疊印，但是，於印刷物之色濃度高的部分或色重疊部分，由於油墨膜厚變厚，因此，朝著深度方向，光透過率愈來愈降低，油墨之內部硬化性降低。尤其，於 4 色疊印部分，必需以通過黑油墨，藍油墨、黃油墨或紅油墨部分之光來進行硬化，內部硬化性顯著降低。而就利用 UV-LED 賦予硬化性之方法而言，有人提案使用三吡起始劑之油墨組成物(參照專利文獻 2)。

專利文獻 1:日本特開平 6-157962

專利文獻 2:日本特開 2007-23151

## 【發明內容】

(發明欲解決之問題)

但是，即便是三吡起始劑，仍不算能得到在各種印刷態樣均能充分令人滿意、發出活性能量射線尤其對於發出是發光峰部波長 350~420nm 之範圍之紫外線之 UV-LED 具有硬化特性之油墨。

因此，本發明目的在於提供一種活性能量射線硬化型油墨，具利用活性能量射線之硬化性，尤其設計以 UV-LED 發出之紫外線作為硬化波長，利用發出發光峰部波長 350~420nm 範圍之紫外線的 UV-LED 的紫外線照射，具優異光聚合性、硬化性，且使用在包含平版印刷等上述各種印刷方式時，具極為優異的硬化特性，再者，印刷適性、保存安定性等特性亦優異。

又，本發明目的亦在於提供一種由前述特性優異之活性能量射線硬化型油墨所構成之多色組、油墨硬化物之製造方法，及印刷物。

## (解決問題之方式)

本案發明人等發現，若就光聚合起始劑而言，使用 365nm 之莫耳吸光係數( $l/mol \cdot cm$ )為 100( $l/mol \cdot cm$ )以上之光裂解型聚合起始劑，較佳為波長 365nm 之莫耳吸光係數 100( $l/mol \cdot cm$ )以上，不滿 100,000( $l/mol \cdot cm$ )之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物體(A1)及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數為 100( $l/mol \cdot cm$ )以上、不滿 100,000( $l/mol \cdot cm$ )之醯基氧化膦系化合物(A2)所構成之光裂解型聚合起始劑(A)，及於波長 365nm 之莫耳吸光係數為 10,000( $l/mol \cdot cm$ )以上，較佳為波長 365nm 之莫耳吸光係數為 10,000( $l/mol \cdot cm$ )以上、不滿 1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型聚合起始劑，並視需要組合使用波長 365nm 之莫耳吸光係數  $l/mol \cdot cm$ )以下之第 3 級胺化合物，則能得到對於 365nm 之紫外線具優異光聚合成性，且內部硬化性亦優異之活性能量射線硬化型油墨，藉使用該油墨，可得到對於色油墨之疊印亦具優異硬化性之印刷物。

又，本案發明人等發現：當使用多色印刷時最具活性能量射線照射源側之油墨中含有之 365nm 之莫耳吸光係數為 10,000 以上、不滿 1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )之活性能量射線用光聚合起始劑之重量濃度，相對於多色印刷時非最具活性能量射線照射源側之油墨中含有之 365nm 之莫耳吸光係數為 10,000 以上、不滿 1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )之活性能量射線光聚合起始劑之重量濃度為 0%~80%之活性能量射線硬化型油墨之多色組，能得到即使於色油墨之多色疊印部分，對於 365nm 附近之紫外線具優異光聚合成性，且內部硬化性亦優異之活性能量射線硬化型油墨。

再者，通常彩色印刷之情形，係以黑、藍、紅、黃之順序進行油墨之多色疊印。因此，藉由使用黃色油墨中所含莫耳吸光係數 10,000 以上、不滿 1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )之活性能量射線用光聚合起始劑之重量濃度，相對於黑色油墨及藍色油墨中所含 365nm 之莫耳吸光係數為 10,000 以上、不滿 1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )之活性能量射線光聚合起始劑重量濃度，為 0%~80%之多色組進行多色

印刷，能將光能量射線提供至達黑色部分，在多色疊印部分，得到優異之硬化性。

又，發現藉由將活性能量射線硬化型油墨之多色組中使用之黃、紅油墨中，顏料溶液之吸收光譜於波長 365nm 之吸光度 A 與波長 430nm 之吸光度 B 的相對強度予以特定，能即使於疊印亦得到硬化性優異之印刷物。

本發明係基於以上見解完成。

亦即，本發明係關於以下活性能量射線硬化型油墨、由該活性能量射線硬化型油墨所構成之多色組、油墨硬化物之製造方法、及印刷物。

(1) 一種活性能量射線硬化型油墨，其特徵在於包含：之光裂解型光聚合起始劑(A)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數  $100(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $100,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1) 及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數  $100(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $100,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之醯基氧化膦系化合物(A2)所構成；及脫氫型光聚合起始劑(B)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數為  $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成。

(2) 如(1)之活性能量射線硬化型油墨，其中，波長 365nm 之莫耳吸光係數  $100(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $100,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮系化合物(A1)，為 2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁-1-酮或 2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-(4-嗎啉苯基)-丁-1-酮。

(3) 如(1)之活性能量射線硬化型油墨，其中，波長 365nm 之莫耳吸光係數  $100(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $100,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之醯基氧化膦系化合物(A2)，為 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦或雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦。

(4) 如(1)之活性能量射線硬化型油墨，其中，更包含 365nm 之莫耳吸光係數  $1(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以下之第 3 級胺化合物(C)。

(5) 如(1)之活性能量射線硬化型油墨，其中，前述波長 365nm

之莫耳吸光係數  $1(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以下之第 3 級胺化合物(C)，為芳香族第 3 級胺化合物。

(6) 如(5)之活性能量射線硬化型油墨，其中，前述芳香族第 3 級胺化合物(C)，為對二甲胺基苯甲酸乙酯。

(7) 如(1)或(4)之活性能量射線硬化型油墨，其中，該活性能量射線硬化型油墨係發出  $350\sim 420\text{nm}$  亮線之發光二極體硬化用。

(8) 如(1)或(4)之活性能量射線硬化型油墨，其中，該活性能量射線硬化型油墨更包含顏料、樹脂及含丙烯酸基之化合物。

(9) 如(1)或(4)之活性能量射線硬化型油墨，其中，前述活性能量射線硬化型油墨為平版、凸版、凹版或孔版印刷用油墨。

(10) 一種活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該多色組之各活性能量射線硬化型油墨由上述(1)或(4)之活性能量射線硬化型油墨所構成，且前述多色組之活性能量射線硬化型油墨，當多色印刷時，最具活性能量射線照射源側之活性能量射線硬化型油墨所含  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度，為非最具活性能量射線照射源側之活性能量射線硬化型油墨於  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度的  $0\%\sim 80\%$ 。

(11) 如(10)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，前述活性能量射線硬化型油墨所構成之多色組，至少包含黃色油墨、紅色油墨、藍色油墨，及黑色油墨。

(12) 如(11)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，黃色油墨中所含  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度，為黑色油墨及藍色油墨中所含  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度之中較多一方之  $0\%\sim 80\%$ 。

(13) 如(11)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，黑色油墨及藍色油墨中所含 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol · cm) 以上、不滿 1,000,000(l/mol · cm) 之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度為 0.5%~5%。

(14) 如(11)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，前述黃色油墨中所含黃色顏料，當將該顏料溶解於 N,N-二甲基甲醯胺時該溶液之吸收光譜於波長 365nm 之吸光度 A 與波長 430nm 之吸光度 B 的相對強度(吸光度 A/吸光度 B)，為 0.50 以下。

(15) 如(14)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，前述黃色顏料為擇自於 C.I Pigment Yellow 74、C.I Pigment Yellow 12、C.I Pigment Yellow 13 及 C.I Pigment Yellow 83 中至少 1 種。

(16) 如(11)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，前述紅色油墨中所含紅色顏料，當將該顏料溶解於異丙醇時，溶液之吸收光譜於波長 365nm 之吸光度 A 與波長 530nm 之吸光度 C 的相對強度(吸光度 A/吸光度 C)，為 1.00 以下。

(17) 如(16)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，前述紅色顏料擇自於 C.I Pigment Red 57:1、C.I Pigment Red 184 及 C.I Pigment Red 185 中至少 1 種。

(18) 如(11)之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，構成前述藍色油墨之藍色顏料，為 Pigment Blue-15。

(19) 一種油墨硬化物之製造方法，係使用上述(10)~(18)中任一項之多色組之油墨進行印刷，並將經印刷之油墨使用發出 350~420nm 之亮線的發光二極體使硬化。

(20) 如(19)之油墨硬化物之製造方法，其中，前述印刷為疊印印刷，於疊印印刷後，使用發出 350~420nm 之亮線之發光二極體，將前述經疊印所印刷之油墨一起硬化。

(21) 一種印刷物，其特徵在於，以上述(19)或(20)之油墨硬化物之製造方法得到。

又，本發明中，莫耳吸光係數之單位(l/mol · cm)中的「l」，表示體積之單位公升。又，莫耳吸光係數，係於乙腈中溶解既知

濃度光起始劑，並於紫外可見分光光度計 UV-3600(島津製作所製)測定吸光度所求得。

(發明之效果)

依照本發明，能得到對於活性能量射線，尤其發出 350~420nm 範圍之紫外線之 UV-LED 的紫外線照射具優異硬化特性，同時，於疊印進行印刷時，亦具優異表面硬化性及內部硬化性之活性能量射線硬化型油墨，且得到之油墨可以作為平版油墨、凸版印刷用油墨、凹版印刷用油墨、孔版印刷用油墨等習知公知之各種印刷方式的油墨利用。又，可得到即使應用在此等其中之一印刷方式時，能夠妥當印刷同時保存安定性優異之活性能量射線硬化型油墨。再者，藉由使用本發明之活性能量射線硬化型油墨，即使使用 UV-LED 作為紫外線照射裝置時，亦能得到使用習知紫外線硬化型油墨，並使用水銀燈或金屬鹵化物燈此類光源紫外線照射燈時為同樣的印刷物。

### 【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

就印刷油墨而言，廣知有像紫外線硬化型油墨的活性能量射線硬化型油墨，其硬化一般而言，係使用有電極高壓水銀燈、有電極金屬鹵化物燈、無電極高壓水銀燈、無電極金屬鹵化物燈之發紫外線的光源。但是，習知的紫外線硬化型油墨，當使用如上述紫外線照射裝置作為紫外線照射光源時雖能得到充分硬化物，但是，於使用為單色光之 UV-LED 時，硬化特性並不足夠。本發明雖然使用像此種以往已知的紫外線照射用光源裝置亦能與以往以同樣方法印刷、硬化，但是，尤其能提供一種活性能量射線硬化型油墨，使用單色光 UV-LED 作為紫外線照射裝置時，與使用習知的紫外線硬化型油墨、習知的高壓水銀燈或金屬鹵化物燈等硬化時為同樣印刷特性、硬化特性。本發明之活性能量射線硬化型油墨中，像此優異之印刷特性、硬化特性，不僅是單色印刷，在進行色疊印之印刷時亦同樣能得到，可迅速地得到美麗的

印刷物。又，本發明中，活性能量射線表示將硬化反應之出發物質從基底狀態激發至過渡狀態所需要的能量射線，表示紫外線或電子束，但尤佳為 UV-LED 發出之 350~420nm 範圍的紫外線。

如上所述，本發明之活性能量射線硬化型油墨，設計成最適於發出 350~420nm 範圍之紫外線的發光二極體(UV-LED)等的單色光。本發明之活性能量射線硬化型油墨，特徵在於：就活性能量射線用光起始劑而言，組合使用波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上之光裂解型聚合起始劑(A)，尤其波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)所構成之光裂解型光聚合起始劑(A)，與波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm)以上、不滿 1000,000(l/mol·cm)之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型聚合起始劑(B)，與視需要於波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm)以下之第 3 級胺化合物(C)。

波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之光裂解型聚合起始劑(A)，為於乙腈溶液中之 365nm 莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之光聚合開始劑。波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上之光裂解型聚合起始劑(A)可單獨使用，亦可將 2 種以上併用，波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮系化合物(A1)，與波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)組合使用尤佳。

波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮系化合物(A1)，例如：2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)丁-1-酮、2-(二丁胺基)-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉苯基)丁-1-酮、1,2-辛二酮、1-[4-(苯硫基)-2-(鄰苯甲醯基膈)]、1-[9-乙基-6-(2-甲基

苯甲醯基)-9H-咪唑-3-基]、1-(鄰乙醯基肟)、3,6-雙(2-甲基-2-嗎啉丙醯基)-9-丁基咪唑、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉丙-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苄基乙-1-酮、2,2-二乙氧基-1,2-二苄基乙-1-酮等，此等可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

尤其，上述中較佳為 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm) 以上、不滿 100,000(l/mol·cm) 且 405nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm) 以上、不滿 100,000(l/mol·cm) 者，像此種化合物，例如：2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)丁-1-酮、2-(二甲胺基)-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉苯基)丁-1-酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-(4-嗎啉苯基)-丁-1-酮、2,4-二乙基-9-氧硫吡啶、2,4-二氯-9-氧硫吡啶、1-氯-4-丙氧基-9-氧硫吡啶、2-羥基-3-(3,4-二甲基-9-側氧基-9H-9-氧硫吡啶-2-醯氧基-N,N,N-三甲基-1-丙胺鹽酸鹽、2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)三吡啶、2,4-雙(三氯甲基)-6-4-(甲氧基苯乙烯基)三吡啶、2,4-雙(三氯甲基)-6-(4-甲氧基-1-萘基)三吡啶等三氯甲基三吡啶類。

再者，較佳為從對於樹脂之溶解性之觀點，希望為 2-(二甲胺基)-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉苯基)丁-1-酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-(4-嗎啉苯基)-丁-1-酮。

另一方面，就波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm) 以上、不滿 100,000(l/mol·cm) 之醯基氧化磷系化合物(A2)而言，例如雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化磷、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化磷等。其中，尤其從對於樹脂之溶解性之觀點，希望為 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷。波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm) 以上、不滿 100,000(l/mol·cm) 之醯基氧化磷系化合物(A2)，可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。

波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm) 以上、不滿

1,000,000(l/mol·cm)之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)，係於乙腈溶液中之 365nm 莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm)以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm)之光聚合起始劑，例如：4,4'-雙二甲胺基二苯甲酮、4,4'-雙二乙胺基二苯甲酮等 4,4'-二烷胺基二苯甲酮類等。其中，從安全性面，較佳為 4,4'-雙二乙胺基二苯甲酮。波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm)以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm)之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)，可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm)以下之第 3 級胺化合物(C)，由於為在乙腈溶液中之 365nm 莫耳吸光係數成為 1(l/mol·cm)以下者，因此較佳為芳香族第 3 級胺化合物。前述芳香族第 3 級胺化合物，例如：N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N,N-二甲基-對甲苯胺、N,N-二甲胺基-對苯甲酸乙酯、N,N-二羥基乙基苯胺、三乙胺及 N,N-二甲基己胺等。波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm)以下之第 3 級胺化合物(C)，可以單獨使用，亦可併用 2 種以上。尤其，其中，較佳為 N,N-二甲胺基-對苯甲酸乙酯、N,N-二甲胺基對苯甲酸異戊基乙酯。

如上所述，本發明中，就聚合起始劑而言，藉由使用波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)所構成之光裂解型光聚合起始劑(A)，與波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm)以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm)之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)，與視需要於波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm)以下之第 3 級胺化合物(C)，能於使用 UV-LED 作為紫外線照射光源，亦能得到包括硬化特性在內，具優異印刷特性之活性能量射線硬化型油墨，但其理由尚不明確。但，據推測大致如下。但是，本發明不限於此。

藉由使用吸收波長相異之光起始劑，對於 UV-LED 之發光，發生有效率地光起始劑之光吸收，提升硬化性。又，認為是藉由使用在 365nm 附近之吸收小的第 3 級胺化合物，能使此化合物不妨礙其他光起始劑之光吸收，而能作為光聚合促進劑之功能。

本發明中，活性能量射線硬化型油墨之(A1)、(A2)、(B)、及(C)以外之成分，只要是不損害本發明效果，能得到活性能量射線硬化型油墨，則均可。像此種成分，例如：樹脂、顏料、為光聚合性化合物之含丙烯酸(酯)基之化合物，及添加劑。

樹脂，例如添加在習知紫外線硬化型油墨等活性能量射線硬化型油墨中之公知或周知樹脂。此種樹脂，例如：熱硬化性或熱塑性樹脂等，例如：聚氯乙炔、聚(甲基)丙烯酸酯、環氧樹脂、聚胺酯樹脂、纖維素衍生物(例如，乙基纖維素、乙酸纖維素、硝基纖維素)、氯化乙炔乙酸乙炔酯共聚合體、聚醯胺樹脂、聚乙烯基乙縮醛樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、丁二烯-丙烯腈共聚合體這類的合成樹脂等。此等樹脂，可使用其中 1 種或 2 種以上。再者，就兼具油性油墨與活性能量射線硬化性油墨兩者特性之混合型(hybrid)油墨用樹脂而言，可使用松香類苯酚樹脂、松香類醇酸樹脂、石油樹脂改質醇酸樹脂、苯乙烯丙烯酸樹脂(例如苯乙烯異苧基丙烯酸樹脂)，亦可使用動植物油或其脂肪酸單酯。

顏料可為無機顏料及有機顏料。無機顏料，例如：鉻黃(chrome yellow)、鋅黃、紺青、硫酸鋇、鎘紅、氧化鈦、鋅華、孟加拉紅(Bengal Red)、鋁白、碳酸鈣、群青、碳黑、石墨、鋁粉、鐵丹(colcothar)等，有機顏料例如： $\beta$ -萘酚系、 $\beta$ -羥基萘甲酸系、 $\beta$ -羥基萘甲酸醯苯胺系、乙醯乙酸醯苯胺系、吡唑啉(pyrazolone)系等的溶性偶氮顏料， $\beta$ -萘酚系、 $\beta$ -羥基萘甲酸醯苯胺系、乙醯乙酸醯苯胺系單偶氮、乙醯乙酸醯苯胺系雙偶氮、吡唑啉(pyrazolone)系等的不溶性偶氮顏料、銅酞青藍、鹵化(氯化或溴化)銅酞青藍、碲化銅酞青藍、無金屬酞青等酞青系顏料、喹吖啶酮(quinacridone)系、二噁吡啉系、士林(threne)系(吡喃士林(pyranthrone)、嵌二噁酮(anthrone)、標準還原藍(indanthrone)、蔥噻啶

(anthrapyrimidine)、黃蔥酮(flacanthrone)、硫靛藍(thioindigo)系、蔥醌(anthraquinone)系、perynone 系、芘(perylene)系等)、異吡啶滿酮(isoindolinone)系、金屬錯合物系、喹酞酮(quinophthalone)系等多環式顏料及雜環式顏料等公知公用之各種顏料。

本發明可使用之含丙烯酸基之化合物，可使用用在習知紫外線硬化型油墨之含丙烯酸基化合物。含丙烯酸基之單體，例如單官能單體、2 官能單體、3 官能單體、4 官能以上之單體等。

單官能單體，例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等碳數 1—18 之烷基 (甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸苄酯、丁基酚、辛基酚或壬基酚，或十二烷基酚這類烷基苯酚；氧化乙烯加成物之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異苜酯、(甲基)丙烯酸環己酯、三環癸烷單羥甲基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、羥基戊基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-丁氧基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-甲氧基丙酯、單(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、單(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、單(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、單(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、單(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、單(甲基)丙烯酸甘油酯、丙烯酸醯氧基乙基鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基-2-羥基乙基鄰苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酸醯氧基丙基鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二聚體、 $\omega$ -羧基-聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、N-乙基吡咯啶酮、N-乙基甲醯胺、(甲基)丙烯酸醯基嗎啉等。

又，2 官能單體例如：二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、二(甲基)

丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊  
 二醇酯、羥基三甲基乙基羥基三甲基乙酸酯二(甲基)丙烯酸酯(日  
 本化藥(股) KAYARAD MANDA)、羥基三甲基乙基羥基三甲基乙  
 酸酯二己內酯酸酯二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇  
 酯、二(甲基)丙烯酸 1,2-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,5-己二醇  
 酯、二(甲基)丙烯酸 2,5-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,7-庚二醇  
 酯、二(甲基)丙烯酸 1,8-辛二醇酯、二(甲基)丙烯酸酯二(甲基)丙  
 烯酸 1,2-辛二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,9-壬二醇酯、二(甲基)丙  
 烯酸 1,2-癸二醇酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-癸二  
 醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)  
 丙烯酸 1,2-十二烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,14-十四烷二醇酯、  
 二(甲基)丙烯酸 1,2-十四烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,16-十六烷  
 二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,2-十六烷二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2-  
 甲基-2,4-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸 3-甲基-1,5-戊二醇酯、二(甲  
 基)丙烯酸 2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2,4  
 -二甲基-2,4-戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2,2-二乙基-1,3-丙  
 二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯、二羥甲基辛  
 烷二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 2-乙基-1,3-己二醇酯、二  
 (甲基)丙烯酸 2,5-二甲基-2,5-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2-甲  
 基-1,8-辛二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2-丁基-2-乙基-1,3-丙  
 二醇酯、二(甲基)丙烯酸 2,4-二乙基-1,5-戊二醇酯、二(甲基)  
 丙烯酸酯 1,2-己二醇、二(甲基)丙烯酸 1,5-己二醇酯、二(甲基)  
 丙烯酸 2,5-己二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,7-庚二醇酯、1,8-辛二醇  
 二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 1,2-辛二醇酯、1,9-壬二醇  
 二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 1,2-癸二醇酯、二(甲基)丙  
 烯酸 1,10-癸二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,2-癸二醇酯、1,12-十二烷  
 二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,14  
 -十四烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-十四烷二醇二(甲基)丙烯酸  
 酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,2-十六烷二醇二(甲  
 基)丙烯酸酯、2-甲基-2,4-戊烷二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-

1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二甲基-2,4-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-二乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基辛烷二(甲基)丙烯酸酯(三菱化學公司製)、2-乙基-1,3-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,5-二甲基-2,5-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二乙基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯三環癸烷二羥甲基二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二羥甲基二己內酯酸酯二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 四氧化乙烯加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 F 四氧化乙烯加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 S 四氧化乙烯加成物二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚 A 四氧化乙烯加成物二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚 F 四氧化乙烯加成物二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚 F 二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 四氧化乙烯加成物二己內酯酸酯二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 F 四氧化乙烯加成物二己內酯酸酯二(甲基)丙烯酸酯等。

3 官能單體，例如：三(甲基)丙烯酸甘油酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三己內酯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基己烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基辛烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯等。

4 官能以上之單體，例如：季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四己內酯酸酯四(甲基)丙烯酸酯、二甘油四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四己內酯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基乙烷四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丁烷四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基己烷四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基辛烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、七(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、八(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、聚氧化烯七(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯等。

再者，本發明之含丙烯酸基之化合物，例如：脂肪族醇化合物

之氧化烯烴加成物(甲基)丙烯酸酯。脂肪族醇化合物之氧化烯烴加成(甲基)丙烯酸酯單體,例如脂肪族醇化合物之單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化戊烯、氧化己烯等)單或聚(1~10)(甲基)丙烯酸酯。

1 官能單體,例如:碳數 2~20 之氧化烯烴加成物(甲基)丙烯酸酯,例如甲醇單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)(甲基)丙烯酸酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)(甲基)丙烯酸乙醇酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)(甲基)丙烯酸丁醇酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)(甲基)丙烯酸己醇酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)(甲基)丙烯酸辛醇酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)(甲基)丙烯酸十二醇酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯)(甲基)丙烯酸硬脂酯,再者,丁基酚、辛基酚或壬基酚或十二烷基苯酚之聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯)(甲基)丙烯酸酯等。

再者,2 官能單體例如單或聚(1~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸:乙二醇酯、單或聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴

煙，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸二丙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸戊二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸二(甲基)新戊二醇酯、羥基三甲基乙基羥基三甲基乙酸酯聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸酯(日本化藥(股)KAYARAD MANDA))、羥基三甲基乙基羥基三甲基乙酸酯二己內酯酸酯聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯等二(甲基)丙烯酸 1,6 己二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯二(甲基)丙烯酸 1,2-己二醇酯、聚二(甲基)丙烯酸酯、2,5-己二醇聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,5-己二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,7-庚二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,8-辛二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,2-辛二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴，例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,9 壬二醇酯、聚(2~20)氧

化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,2-癸二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,10-癸二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,2-癸二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,12-十二烷二醇酯、單或聚(1~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)丙烯酸 1,2-十二烷二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,14-十四烷二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,2-十四烷二醇酯、單或聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,16-十六烷二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 1,2-十六烷二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2-甲基-2,4-戊二醇酯、3-甲基-1,5-戊二醇聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2-甲基-9-丙基-1,3-丙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2,4-二甲基-2,4-戊二醇酯、單或聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2,2-二乙基-1,3-丙二醇酯、單或聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2,2,4-三甲基(1,3)戊二醇酯、二羥甲基辛烷聚(2~20)氧化烯烴(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)加成物(氧化烯烴

例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2-乙基-1,3-己二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2,5-二甲基-2,5-己二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2-甲基-1,8-辛二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)二(甲基)丙烯酸 2,4-二乙基-1,5-戊二醇酯。

3 官能單體，例如：甘油聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基己烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基辛烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基辛烷聚(3~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)三(甲基)丙烯酸酯等。

4 官能以上之單體，例如：季戊四醇聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷聚(2~20)氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四己內酯

酸酯四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基乙烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基乙烷聚(2~20)氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丁烷聚(2~20)氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯等)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基己烷聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基己烷聚(2~20)氧化烯烴(例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基辛烷(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)四(甲基)丙烯酸酯、聚(5~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、二季戊四醇六己內酯酸酯聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)六(甲基)丙烯酸酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)七(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)八(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)六(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、聚氧化烯烴七(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯、聚(2~20)氧化烯烴(C2~C20)加成物(氧化烯烴例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯)八(甲基)丙烯酸三季戊四醇酯等，但不限於此等。

再者，本發明中，含有丙烯酸基之化合物，例如：活性能量射線硬化性之丙烯酸系寡聚物、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯亦可適當使用。此寡聚物之一例，例如：多元醇、多元酸及(甲基)丙烯酸之酯化物，再者環氧丙

烯酸酯等。上述多元醇可使用，例：乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、季戊四醇等，多元酸可使用例：鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸酐、琥珀酸(酐)、馬來酸(酐)、己二酸、癸二酸等。多元醇、多元酸及(甲基)丙烯酸之酯反應可利用常法實施。

胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，例如：一般的芳香族系或脂肪族系之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。舉一例，例如：亞甲苯基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等(甲基)丙烯酸酯等。

環氧(甲基)丙烯酸酯，例如：一般的芳香族系或脂肪酸系之環氧甲基丙烯酸酯。舉例，例如：雙酚 A 環氧化物、雙酚 F 環氧化物、酚醛清漆環氧化物、磷酸系環氧化物等之(甲基)丙烯酸酯等。

聚酯(甲基)丙烯酸酯，除了一般的聚酯(甲基)丙烯酸酯以外，例如：脂肪酸改質型、氯化聚酯等。

再者，該印刷油墨中，視需要可以使用其他添加劑。例如，就賦予耐摩擦性、防結塊性、滑動性、防擦傷性之添加劑，例如：棕櫚蠟、木蠟、羊毛脂、褐煤蠟、石蠟、微結晶蠟等天然蠟，Fischer-Tropsch wax、聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、聚四氟乙烯蠟、聚醯胺蠟，及矽酮化合物等合成蠟等。

例如，就賦予油墨保存安定性之添加劑而言，例如：(烷基)苯酚、氫醌、鄰苯二酚、間苯二酚、對甲氧基酚、第三丁基鄰苯二酚、第三丁基氫醌、焦性沒食子酚、1,1 苦基肼(1,1picryl hydrazine)、吩噻吡、對苯醌、亞硝基苯、2,5-二-第三丁基-對苯醌、二硫苯甲醯基二硫、苦味酸、銅鐵靈(cupferron)、鋁 N-亞硝基苯基羥胺、三一對硝基苯基甲基、N-(3-羥基苯胺-1,3-二甲基丁叉)氧化苯胺、二丁基甲苯酚、環己酮肟甲苯酚、癒創木酚(guaiacol)、鄰異丙基酚、丁醛肟、甲基乙基酮肟、環己酮肟等聚合禁止劑。

此外，視要求之性能，可以添加紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、抗菌劑等添加劑。又，視需要，可將上述(A1)、(A2)、(B)及(C)以外之光聚合起始劑作為添加劑使用。

上述(A1)、(A2)、(B)及(C)以外之起始劑，例如：二苯甲酮、4

—甲基—二苯甲酮、2,4,6—三甲基二苯甲酮、2,3,4—三甲基二苯甲酮、4—苯基二苯甲酮、3,3'—二甲基—4—甲氧基二苯甲酮、4—(1,3—丙烯醯基—1,4,7,10,13—五側氧基十三烷基)二苯甲酮、甲基-鄰苯甲醯基苯甲酸酯、[4—(甲基苯硫基)苯基]苯基甲酮、(4—苯甲醯基苄基)三甲基氯化銨、2-羥基—2—甲基—1—苯基丙烷-1-酮、1—(4—異丙基苄基)2-羥基—2—甲基—1—苯基丙烷-1-酮、1—羥基—環己基—苯基酮、2-羥基—2—甲基—1—苯乙基丙—1-酮聚合物、二乙氧基苯乙酮、二丁氧基苯乙酮、苯偶因甲基醚、苯偶因乙基醚、苯偶因異丙基醚、苯偶因異丁基醚、苯偶因正丁基醚等，此等可以併用 2 種以上。

其次，說明本發明之印刷油墨組成物的使用形態。本發明中，活性能量射線硬化性組成物，視印刷方式需要設定為適當黏度等適當性狀、色濃度。本發明之活性能量射線硬化型油墨通常多作為平版印刷油墨，但作為平版印刷油墨使用時，一般而言，使用組成為：顏料 10~30 重量%、樹脂 20~50 重量%、含丙烯酸基之化合物 20~70%重量%、自由基聚合禁止劑 0.01~1 重量%、活性能量線光聚合起始劑 1~20 重量%及增感劑 0~10 重量%，此外添加劑 0~10 重量%。又，上述樹脂使用丙烯酸系樹脂時，由於丙烯酸系樹脂於常溫為固體，因此，溶解於丙烯酸系單體或寡聚物並且添加自由基聚合禁止劑並配製成樹脂清漆使用。為使樹脂清漆之黏度成為容易製作印刷油墨組成物之黏度(100~300Pa·s/25°C)，加入樹脂 20~50 重量份、丙烯酸系單體及寡聚物 80~50 重量份、自由基聚合禁止劑 0.01~1 重量份，於溫度 80~120°C，於空氣氣流下以 30 分~1 小時熱溶解。

活性能量射線光起始劑，波長 365nm 之莫耳吸光係數為 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)，與波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)，及波長 365nm 之莫耳吸光係數 10,000(l/mol·cm)以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm)之 4,4'—二烷胺基二苯甲酮(B)，及波長 365nm

之莫耳吸光係數  $1(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  以下之第 3 級胺化合物(C)，及樹脂、顏料、含丙烯酸基之化合物比例，可視要求性能而決定較佳比例。一般而言，波長  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $10,000(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮(B)，對於  $365\text{nm}$  附近之光的反應性高，能提高油墨硬化性，但是過剩量之使用，會使對於深度方向之活性能量射線強度降低，使油墨之內部硬化性顯著降低。又，過剩量之使用，使殘留未反應物成為可塑劑，因而使油墨皮膜強度劣化。

顏料濃度於不滿 10 重量%之情形，為提高印刷物之色濃度，必需加厚油墨膜厚，反之，多之情形，油墨流動性降低，再者由於妨礙光起始劑之紫外線吸收，因此，油墨硬化性降低。光聚合起始劑雖提升油墨硬化性，但是過剩量之使用，會使於深度方向之活性能量射線強度降低，造成油墨之內部硬化性降低。又，過剩量之使用，因此使殘量未反應物成為可塑劑，使油墨皮膜強度劣化。

因此，構成本發明活性能量射線硬化型油墨之成分，較佳量視組合組成、活性能量射線照射量、膜厚、用途而變動，較佳為波長  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $100(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  以上、不滿  $100,000(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)為 1~10 重量%、波長  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $100(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  以上、不滿  $100,000(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  之醯基氧化膦系化合物(A2)為 1~10 重量% (A1) 與(A2)合計量為 2~20 重量%、波長  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $10,000(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  以上、不滿  $1,000,000(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮(B)為 0.5~10 重量%、波長  $365\text{nm}$  之莫耳吸光係數  $1(\text{l/mol}\cdot\text{cm})$  以下之第 3 級胺化合物(C)為 0.5~5%，又樹脂 20~30%、顏料 10~30%、含丙烯酸基之化合物 20~70%之比例。

本發明之活性能量射線硬化型油墨，可作為以往已知印刷方式例如平版、凸版、凹版、孔版印刷等之油墨。印刷油墨之製造，與習知的紫外線硬化型油墨以同樣方法進行即可，例如如為平版印刷油墨，可從常溫至  $100^{\circ}\text{C}$  間，將前述顏料、樹脂、丙烯酸系單

體或寡聚物、聚合禁止劑、起始劑及胺化合物等之增感劑、此外添加劑等油墨組成物成分，使用捏揉機、三輥研磨機、碾磨機、砂磨機、低速攪拌機等分散、混合、調整機來製造。

又，由上述本發明之活性能量射線硬化型油墨所構成之多色油墨組，至少含黃色、紅色、藍色、及黑色油墨。本發明之活性能量射線硬化型油墨之多色組，當進行多色印刷時，較佳為：最靠活性能量射線照射源側之活性能量射線硬化型油墨中含有之 365nm 之莫耳吸光係數 10,000 以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm) 之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度，為非最具活性能量射線照射源側之活性能量射線硬化型油墨的 365nm 之莫耳吸光係數 10,000 以上之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度的 0%~80%。如此，可藉由色油墨之多色疊印部分在 365nm 附近的紫外線，得到具優異光聚合性且內部硬化性亦優異之活性能量射線硬化型油墨。通常，於彩色印刷之情形，係以黑、藍、紅、黃依序進行油墨之多色疊印，因此，通常，藉由使用黃色油墨中所含莫耳吸光係數 10,000 以上之活性能量射線用脫氫型光聚合起始劑之重量濃度，為黑色油墨及藍色油墨中所含 365nm 之莫耳吸光係數 10,000 以上之活性能量射線用脫氫型光聚合起始劑重量濃度之 0%~80% 的多色油墨組進行多色印刷，能將光能充分提供達黑色部分，可於多色疊印部分得到優異的硬化性。

又，用於上述本發明之活性能量射線光硬化型油墨之多色組中的黃色油墨、紅色油墨、藍色油墨中的黃色顏料、紅色顏料、藍色顏料，以如下較佳。

黃色油墨中所含有之黃色顏料，較佳為將該顏料溶解於 N,N-二甲基甲醯胺時，溶液之吸收光譜於波長 365nm 的吸光度 A 與波長 430nm 之吸光度 B 的相對強度(吸光度 A/吸光度 B)為 0.50 以下的黃色顏料。具有像此種較佳特性之顏料，例如：C.I Pigment Yellow 74、C.I Pigment Yellow 12、C.I Pigment Yellow 13、C.I Pigment Yellow 83、C.I Pigment Yellow 176 等。

尤其，上述中，較佳為溶解於 N,N-二甲基甲醯胺時，溶液

之吸收光譜之波長 430nm 之吸光度 A 與波長 365nm 之吸光度 B 之相對強度(吸光度 B/吸光度 A)為 0.30 以下，以 C.I Pigment Yellow 74 及 C.I Pigment Yellow 83 較佳。再者較佳為，從印刷時四色色彩黃色之色相面，以 C.I Pigment Yellow74 較佳。

吸光度，為表示所提供之物質層吸收光之程度的量。波長  $\lambda$  nm 的光通過厚度 d 之物質層之期間，由於吸收使強度從  $I_0$  成為 I 時，依據 Lambert-Bell 之法則，若令物質層之物質濃度為 c、波長  $\lambda$  nm 之物質固有吸光係數(比例常數)為  $\epsilon$ ，則波長  $\lambda$  nm 之吸光度以

$$\text{吸光度} = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon cd$$

表示。此法則於濃度低且物質彼此無相互作用時成立，本發明之吸光度及相對強度定為此法則成立之範圍內。

另一方面，本發明中，相對強度係指在同一溶液之吸收光譜中，2 個不同波長之吸光度比值。若以上述黃色顏料為例，若波長 365nm 之吸光度 A 與波長 430nm 之吸光度 B，波長 365nm 之吸光係數為  $\epsilon_A$ 、波長 365nm 之吸光係數為  $\epsilon_B$ ，則

$$\text{相對強度(吸光度 A/吸光度 B)} = \epsilon_A / \epsilon_B,$$

不論物質層之濃度、物質層厚度，為物質固有之值。

又，就紅色油墨中含有之紅色顏料而言，較佳為將該顏料溶解於異丙醇時，溶液之吸收光譜於波長 365nm 之吸光度 A 與波長 530nm 之吸光度 C 的相對強度(吸光度 A/吸光度 C)為 1.00 以下的紅色顏料。具此種較佳特性之顏料，例如:C.I Pigment Red 53:1、C.I Pigment Red 57:1、C.I Pigment Red 48:3、C.I Pigment Red 48:2、C.I Pigment Red 48:1、C.I Pigment Red 185、C.I Pigment Red 242、C.I Pigment Red 243 等。尤其，上述中，於印刷中四色色彩紅色之色相面，較佳為 C.I Pigmet Red 57:1、C.I Pigment Red 184 及 C.I Pigment Red 185。

本發明之多色組，除了黃色油墨、紅色油墨以外，可將藍色油墨、黑色油墨成組。又，視需要，可將其他色成組。原則為，關於將黃色、紅色以外之油墨亦疊印使用之油墨(例如，藍色油

墨)，與黃色顏料、紅色顏料同樣地，必需為著色力與 365nm 透過率能得平衡之顏料。具體而言，藍色油墨之顏料，例如：銅酞青藍、鹵化(氯化或溴化)銅酞青藍、碲化銅酞青藍、金屬游離酞青等酞青系顏料、陰丹士林(indanthrene)系顏料、三苯基甲烷系顏料等，從印刷時作為四色色彩藍色之色相面，較佳為酞青系顏料的 Pigment Blue-15。黑色油墨之顏料，例如：碳黑及苯胺黑等。

因此，本發明之多色油墨組，包含黃色油墨、紅色油墨、及藍色油墨，且尤佳為：構成黃色油墨之黃色顏料，擇自於 C. I Pigment Yellow 74、C.I Pigment Yellow 12、C.I Pigment Yellow 13，及 C.I Pigment Yellow 83 中至少 1 種，構成紅色油墨之紅色顏料，擇自於 C.I Pigment Red 57:1、C.I Pigment Red 184 及 C.I Pigment Red 185 中至少 1 種，構成藍色油墨之藍色顏料為 Pigment Blue15。

依此方式，藉由使用在決定黃色、紅色、藍色之色濃度的波長區域，即黃色之 430nm 附近、紅色之 530nm 附近、藍色之波長 620nm 附近光吸收大且於波長 365nm 之吸收小的顏料，能藉由 365nm 附近之紫外線，得到具優異光聚合性且內部硬化性亦優異之活性能量射線硬化型油墨，並藉由使用該油墨，能得到在色油墨之多色疊印部分亦具優異硬化性之油墨。黃色顏料之波長 430nm、紅色顏料之波長 530nm 及藍色顏料之波長 620nm 附近的光吸收大小，為決定色濃度之主要因素，吸收愈大則可稱得上著色力優異。藉由選擇著色力優異之顏料，能使印刷時之油墨膜度薄化，且藉由選擇 365nm 之吸收小的顏料，能對於用以使油墨硬化之光聚合起始劑提供更多的光。如前所述，通常於彩色印刷之情形，係以黑、藍、紅、黃之順序，進行多色疊印，但是使用於藍、紅、黃油墨中，365nm 之吸收小的顏料，亦即使用 365nm 之透過率高之顏料，能充分硬化至達黑色油墨部分，即使在多色疊印亦能得到優異的硬化性。依此方式，構成黃色油墨、紅色油墨之顏料，其中必需控制黃色油墨。

其他油墨的顏料，例如前述無機顏料及有機顏料。亦即，像

此種無機顏料例如：鉻黃、鋅黃、紺青、硫酸鋇、鎘紅、氧化鈦、鋅華、鋁白、碳酸鈣、群青、石墨、鋁粉、鐵丹(colcothar)等，有機顏料例如： $\beta$ -萘酚系、 $\beta$ -羥基萘甲酸系、 $\beta$ -羥基萘甲酸醯苯胺系、乙醯乙酸醯苯胺系、吡唑啉(pyrazolone)系等溶性偶氮顏料， $\beta$ -萘酚系、 $\beta$ -羥基萘甲酸醯苯胺系、乙醯乙酸醯苯胺系單偶氮、乙醯乙酸醯苯胺系二偶氮、吡唑啉(pyrazolone)系等不溶性偶氮顏料、銅酞青藍、鹵化(氯化或溴化)銅酞青藍、碲化銅酞青藍、金屬游離酞青等酞青系顏料、喹吖啶酮(quinacridone)系、二噁吡系、士林(threne)系(吡喃士林(pyranthrone)、嵌二蒽酮(anthranthrone)、標準還原藍(indanthrone)、蒽嘧啶(anthrapyrimidine)、黃蒽酮(flacanthrone)、硫靛藍(thioindigo)系、蒽醌(anthraquinone)系、perynone系、芘(perylene)系等)、異吲哚滿酮(isoindolinone)系、金屬錯合物系、喹酞酮(quinophthalone)系等多環式顏料及雜環式顏料等公知公用之各種顏料。

#### 實施例

以下，以實施例具體說明本發明。實施例中，「份」表示「重量份」，「%」表示「重量%」。

#### 實施例 1~5 及比較例 1~2

依照表 1 記載之各例組成，將油墨成分於三輥研磨機中分散，得到實施例 1~5 及比較例 1~2 之活性能量射線硬化型油墨組成物。將此得到之活性能量射線硬化型油墨組成物，使用明製作所製之 R1 測試機以 0.2cc/1000cm<sup>2</sup> 展色於 OK Topcoat (57.5 kg/A 全、王子製紙公司製)，並以下述評價方法，依照評價基準，對於「表面硬化性」、「密封性」加以評價。結果如表 2 所示。又，RI 測試機係使油墨展色於紙或膜之試驗機，可調整油墨轉移量或印壓。

#### <表面硬化性之評價>

使用松下電工(股)公司製 LED 方式 SPOT 型紫外線硬化裝置 Aicure、燈頭 ANUJ61524，一面使傳送帶速度(m/分)變化，一面照射紫外線，並以手指碰觸表面確認是否有黏性，以無黏性之最快傳送帶速度作為「表面硬化性」(表 1 之「硬化性」欄)。

將傳送帶速度快者，亦即照射光量愈少者，判斷為表面硬化性良好。

<密合性之評價>

「密合性」與硬化性同樣使用松下電工(股)公司製 LED 硬化裝置 Aicure、燈頭 ANUJ61524，一面使傳送帶速度(m/分)變化，一面照射 LED，以玻璃紙膠帶剝離確認密合性。使油墨完全硬化乾燥至底部，再以 100%密合之最快傳送帶速度作為密合性。當紫外線之照射量不充足時，油墨無法完全硬化至底部，從油墨皮膜之中間層或底部，油墨會剝離。亦即，密合性良好者，判斷為內部硬化性亦良好。

[表 1]

重量%

		實施例	實施例	實施例	實施例	實施例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	1	2
樹脂清漆	① 清漆	40	40	40	40	40	40	40
含丙烯酸基之化合物	② KARAYAD DPHA	15	15	15	15	15	15	15
	③ LAROMER LR8863	10	10	10	10	10	10	10
顏料	④ LIONOL Blue FG-7330	21	21	21	21	21	21	21
起始劑 (A)	⑤ IRAGCURE 379	4		4	4	4		
	⑥ LUCIRIN TPO					4		
起始劑 (B)	⑦ EAB-SS		4	4	4	4		
增感劑	⑧ KAYACURE				2	2		

(C)	EPA							
(A)、 (B)以 外之起 始劑	⑨ IRAGCURE 184						4	
	⑩ 4MB							4

又，表 1 中，「清漆」係將東京化成(股)DAP TohtoDT-170(東都化成公司製)/KARAYAD DPHA(日本化藥公司製)/氫醌(精工化學公司製)以 35/65/0.1 之比例添加，於空氣氣流下，於 100°C 熱溶解所製造之清漆。

又，表 1 中之「KARAYAD DPHA」、「LAROMER LR8863」、「LIONOL Blue FG-7330」、「IRAGCURE 379」、「LUCIRIN TPO」、「EAB-SS」、「KAYACURE EPA」、「IRAGCURE 184」、「4MB」，各如以下所示。

KARAYAD DPHA:日本化藥公司製六丙烯酸二季戊四醇酯

LAROMER LR8863:BASF 公司製 EO 改質三羥甲基丙烷四丙烯酸酯

LIONOL Blue FG-7330:東洋油墨製造(股)公司製顏料

IRAGCURE 379:Ciba 公司製 2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-(4-嗎啉苯基)-1-丁酮;波長 365nm 之莫耳吸光係數 1130(l/mol·cm) LUCIRIN TPO:BASF 公司製 2,4,6-三甲基苯甲醯基氧化磷;365nm 之莫耳吸光係數 380(l/mol·cm)

EAB-SS:大同化成公司製 4,4'-二乙胺基二苯甲酮;波長 365nm 之莫耳吸光係數 43300(l/mol·cm)

KAYACURE EPA:日本化藥公司對二甲胺基苯甲酸乙酯;波長 365nm 之莫耳吸光係數 0(l/mol·cm)

IRAGCURE 184:CIBA 公司製 1-羥基-環己基-苯基酮;波長 365nm 之莫耳吸光係數 0(l/mol·cm)

4MB:高旗產業公司製 4-甲基二苯甲酮;波長 365nm 之莫耳吸光係數 200(l/mol·cm)

[表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2
硬化性 (m/分)	10	20	40	60	80	5 以下	5 以下
密合性 (m/分)	5 以下	5	30	40	50	5 以下	5 以下

### 實施例 6~8 及比較例 3

依照表 3 記載之各例組成，將油墨成分於三輥研磨機中分散，製造 365nm 之莫耳吸光係數 10,000 以上之活性能量射線光聚合起始劑(B)之色濃度不同的藍油墨 C1、黑油墨 B1、黃油墨 Y1~Y4、紅油墨 M1~M4。將此方式得到之活性能量射線硬化型油墨組成物依照表 4 之實施例 6-8 及比較例 3 記載之方式組合，於 R1 測試機在 OK Topcoat(王子製紙公司製)紙，在黑油墨上重疊藍油墨，再於其上重疊紅油墨，再於其上重疊黃油墨進行展色印刷。此展色印刷之「表面硬化性」評價及「密合性」評價，依照與實施例 1~5 及比較例 1 同樣的評價基準評價。結果如表 4 所示。

[表 3]

重量%

樣本號碼		C1	B1	Y1	Y2	Y3	Y4	M1	M2	M3	M4
色		藍	黑	黃				紅			
樹脂	① 清漆	40	45	42	42	42	42	40	40	40	40
含丙 烯酸 基之 化合 物	② KARAYAD DPHA	14	16	19	17	16	15	19	17	16	15
	③ LAROMER LR8863	12	12	14	14	14	14	13	13	13	13
黃色 顏料	④ LIONOL Yellow 1314			18	18	18	18				
紅色 顏料	⑤ No. 7003CARMINE6B							21	21	21	21

藍色顏料	⑥ LIONOL Blue FG-7330	21									
黑色顏料	⑦ 三菱 Carbon MA-77		16								
光起 始劑 及光 增感 劑	⑧ IRAGCURE 379	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	⑨ LUCIRIN TPO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	⑩ EAB-SS	4	4	0	2	3	4	0	2	3	4

又，表 3 中之「清漆」、「KARAYAD DPHA」、「LAROMER LR8863」、「IRAGCURE 379」、「LUCIRIN TPO」、「EAB-SS」，與表 1 所說明同，「LIONOL Yellow 1314」、「No. 7003CARMINE6B」、「LIONOL Blue FG-7330」、「三菱 Carbon MA-77」，各為以下者。

LIONOL Yellow 1314:東洋油墨製造(股)公司製 C.I Pigment Yellow 13

No.7003CARMINE6B:大同化成公司製 C.I Pigment Red 57:1

LIONOL Blue FG-7330:東洋油墨製造(股)公司製 Pigment Blue-15:3

三菱 Carbon MA-77:三菱化學公司製三菱碳黑

[表 4]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	比較例 3
黑	0.13cc/1000cm <sup>2</sup>	B1	B1	B1	B1
藍	0.13cc/1000cm <sup>2</sup>	C1	C1	C1	C1
紅	0.15cc/1000cm <sup>2</sup>	M1	M2	M3	M4
黃	0.15cc/1000cm <sup>2</sup>	Y1	Y2	Y3	Y4
硬化性(m/分)		30	80	100	100
密合性(m/分)		20	40	30	3.9 以下

從表 4 結果，疊印中，實施例 6~8 相較於比較例 3，密合性優異。亦即，對於以發出 350~420nm 範圍之紫外線的發光二極體

所照射之紫外線，具優異之內部硬化性。

實施例 9~17 及比較例 4~5

使實施例、比較例中使用之黃色顏料以 N,N-二甲基甲醯胺溶解成  $2.5 \times 10^{-3}$  重量濃度，並以紫外可見分光光度計 UV-3600(島津製作所製)測定吸收光譜，求出波長 365nm 之吸光度 A 及波長 430nm 之吸光度 B 之相對強度(吸光度 A/吸光度 B)。結果如表 5 所示。

又，使實施例、比較例使用之紅顏料於異丙醇以  $1.0 \times 10^{-2}$  重量濃度溶解，同樣以紫外可見分光光度計 UV-3600(島津製作所製)測定吸收光譜，求出波長 365nm 之吸光度 A 與波長 530nm 之吸光度 C 的相對強度(吸光度 A/吸光度 C)。結果如表 6 所示。

[表 5]

色素號碼	商品名	於 365nm 之吸光度 A	於 430nm 之吸光度 B	相對強度(吸光度 A/吸光度 B)
C. I Pigment Yellow 13	LIONOL Yellow 1314	0.1667	0.4235	0.39
C. I Pigment Yellow 74	HANSA Brilliant Yellow 5GX03	0.5665	1.9640	0.29
C. I Pigment Yellow 12	LIONOL Yellow 2RN	0.9637	2.4246	0.40
C. I Pigment Yellow 83	LIONOL Yellow FG-1842	0.3451	1.3111	0.26
C. I Pigment Yellow 176	Permanent Yellow GRV80	0.1060	0.2361	0.45
C. I Pigment Yellow 17	LIONOL Yellow FGNH	0.8085	1.4105	0.57

[表 6]

色素號碼	商品名	於 365nm 之吸光度 A	於 530nm 之吸光度 C	相對強度(吸光度 A/吸光度 C)
C. I Pigment	No.7003CARMINE6B	0.2101	0.3052	0.69

Red 57:1				
C. I Pigment Red 185	NOVAPERM CARMINE HF-4C	0.9852	1.2977	0.76
C. I Pigment Red 184	PERMANENT RUBENE F6B	0.5231	0.5385	0.97
C. I Pigment Red 264	IRGAZINE DPP Rubene TR	0.2101	0.2089	1.01

依照下述表 7 記載之各例組成，將油墨成分以三輥研磨機分散，得到實施例 9~17 及比較例 4~5 之活性能量射線硬化型油墨組成物。對於此得到之活性能量射線硬化型油墨組成物，評價於單色之情形的「色濃度」、「表面硬化性」及「密合性」，及於疊印時之「硬化性」及「密合性」。

於單色情形之評價，將實施例 9~17 及比較例 4~5 所示油墨在 RI 測試機以載量 0.2cc/1000cm<sup>2</sup>展色於 OK Topcoat(王子製紙公司製)。結果如表 8。

「表面硬化性」評價及「密封性」評價，依照與實施例 1~5 及比較例 1 同樣評價基準進行評價。又，「色濃度」之評價依照下述評價方法實施。

#### <色濃度之評價>

「色濃度」係以 Gretag-Macbeth 濃度計 D196 測定。

[表 7]

重量%

		實 施 例 9	實 施 例 10	實 施 例 11	實 施 例 12	實 施 例 13	實 施 例 14	實 施 例 15	實 施 例 16	實 施 例 17	比 較 例 4	比 較 例 5
		黃	黃	黃	黃	黃	紅	紅	紅	藍	黃	紅
樹脂 清漆	① 清漆	45	45	45	45	45	42	42	42	40	45	42
含丙	② Kayarad DPHA	15	15	15	15	15	14	14	14	15	15	14

烯酸 基之 化合 物	③LAROMER LR8863	14	14	14	14	14	15	15	15	14	12	15
黃色 顏料	④HANSA BRILLIANT Yellow 5GX03	18										
	⑤ LIONOL Yellow 1314		18									
	⑥PERMANET Yellow GRV80			18								
	⑦ LIONOL Yellow 2RN				18							
	⑧ LIONOL Yellow FG-1842					18						
	⑨ LIONOL Yellow 1703										18	
紅色 顏料	⑩ No.7003CARMINE 6B						21					
	⑪ NOVAPERM CARMINE HF-4C							21				
	⑫PERMANENT RUBENE F6B								21			
	⑬IRGAZINE DPP Rubene TR											21
藍色 顏料	⑭ LIONOL Yellow FG-7330									21		
光起 始劑	⑮IRGACURE 379	2	2	2	2	2	2	2	2	4	2	2
	⑯ LUCIRIN TPO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

及光 增感 劑	⑦EAB-SS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
---------------	---------	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

又，表 7 中之「清漆」、「KARAYAD DPHA」、「LAROMER LR8863」、「LIONOL Yellow 1314」、「No. 7003CARMINE6B」、「LIONOL Blue FG-7330」、「IRGACURE 379」、「LUCIRIN TPO」、「EAB-SS」如表 1、表 3 說明者，「HANSA Brilliant Yellow-5GX G3」、「PERMANENT Yellow GRV 80」、「LIONOL Yellow 2RN」、「LIONOL Yellow FG-1842」、「LIONOL Yellow 1703」、「NOVAPERM CARMINE HF-4C」、「PERMANENT RUBENE F6B」、「IRGAZINE DPP RUBENE TR」，各如以下所示。

HANSA Brilliant Yellow · 5GX G3: Clariant 公司製 C. I Pigment Yellow 74

PERMANENT Yellow GRV80: Clariant 公司製 C. I Pigment Yellow 176

LIONOL Yellow 2RN: 東洋油墨製造(股)公司製 C. I Pigment Yellow 12

LIONOL Yellow FG-1842: 東洋油墨製造(股)公司製 C. I Pigment Yellow 83

LIONOL Yellow 1703: 東洋油墨製造(股)公司製 C. I Pigment Yellow 17

NOVAPERM CARMINE HF-4C: Clariant 公司製 C. I Pigment Red 185

PERMANENT RUBENE F6B: Clariant 公司製 C. I Pigment Red 184

IRGAZINE DPP RUBENE TR: Ciba 公司製 C. I Pigment Red 264

[表 8] 於單色之評價

	本發明									比較例	
	實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	實施 例 12	實施 例 13	實施 例 14	實施 例 15	實施 例 16	實施 例 17	比較 例 4	比較 例 5
黃色	1.85	1.81	1.75	1.79	1.82	-	-	-		1.64	-

濃度											
紅色 濃度	-	-	-	-	-	2.13	1.95	2.01		-	1.93
藍色 濃度	-	-	-	-	-	-	-	-	2.65	-	-
硬化 性 (m/ 分)	120	70	60	70	140	150	120	120	50	30	110
密合 性 (m/ 分)	100	60	50	50	120	140	100	80	20	20	60

### 實施例 18

使用實施例 9~17 及比較例 4~5 得到之油墨，進行於疊印之情形之評價。如表 9 記載之多色組 1~12 的各色油墨組合，在藍油墨上重疊紅油墨、藍油墨之上重疊黃油墨或藍油墨上重疊紅油墨，再於其上重疊黃油墨，於 RI 測試機以 Topcoat(王子製紙公司製)製作重疊展色印刷，關於展色印刷之例係將「表面硬化性」及「密合性」評價，與實施例 1~5 及比較例 1~2 同樣進行得到結果如表 9 所示。

[表 9]

### 以多色組之評價

		本發明									比較例		
		多 色 組 1	多 色 組 2	多 色 組 3	多 色 組 4	多 色 組 5	多 色 組 6	多 色 組 7	多 色 組 8	多 色 組 9	多 色 組 10	多 色 組 11	多 色 組 12
藍	0.13cc/1000cm <sup>2</sup>	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施	實 施

		例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17	例 17
紅	0.2 cc /1000cm <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	實 施 例 14	實 施 例 15	實 施 例 16	實 施 例 17	-	比 較 例 5	比 較 例 5
黃	0.2 cc /1000cm <sup>2</sup>	實 施 例 9	實 施 例 10	實 施 例 11	實 施 例 12	實 施 例 13	-	-	-	實 施 例 14	比 較 例 4	-	比 較 例 4
硬化性(m/分)		120	70	60	70	140	150	120	120	100	30	110	20
密合性(m/分)		60	30	20	30	70	80	60	60	40	3.9 以 下	50	3.9 以 下

由表 8、9 之結果，相較於比較例，本發明實施例 9~17 之單色印刷、及實施例 18 之疊印中，對於發出 350~420nm 範圍之紫外線的發光二極體所照射之紫外線具優異硬化性。

本發明中，係以平版印刷為代表例說明，但是本發明可以廣泛適用在其他的平版印刷、柔版印刷等凸版印刷、照相凹版印刷等凹版印刷、網版印刷等孔版印刷、噴墨印刷等以多色疊印並一起硬化之印刷。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

1.一種活性能量射線硬化型油墨，其特徵在於包含：

光裂解型光聚合起始劑(A)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮化合物(A1)及/或波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)所構成；及

脫氫型光聚合起始劑(B)，由波長 365nm 之莫耳吸光係數為 10,000(l/mol·cm)以上、不滿 1,000,000(l/mol·cm)之 4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成；

波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm)以下之第 3 級胺化合物(C)。

2.如申請專利範圍第 1 項之活性能量射線硬化型油墨，其中，波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之  $\alpha$ -胺基烷基苯酮系化合物(A1)，係為 2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁-1-酮或 2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-(4-嗎啉苯基)-丁-1-酮。

3.如申請專利範圍第 1 項之活性能量射線硬化型油墨，其中，波長 365nm 之莫耳吸光係數 100(l/mol·cm)以上、不滿 100,000(l/mol·cm)之醯基氧化膦系化合物(A2)，係為 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦或雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦。

4.如申請專利範圍第 1 項之活性能量射線硬化型油墨，其中，該波長 365nm 之莫耳吸光係數 1(l/mol·cm)以下之第 3 級胺化合物(C)，係為芳香族第 3 級胺化合物。

5.如申請專利範圍第 4 項之活性能量射線硬化型油墨，其中，該芳香族第 3 級胺化合物(C)，係為對二甲胺基苯甲酸乙酯。

6.如申請專利範圍第 1 項之活性能量射線硬化型油墨，其中，該活性能量射線硬化型油墨係供發出 350~420nm 亮線之發光二極體硬化用。

7.如申請專利範圍第1項之活性能量射線硬化型油墨，其中，更包含顏料、樹脂及含丙烯酸基之化合物。

8.如申請專利範圍第1項之活性能量射線硬化型油墨，其中，該活性能量射線硬化型油墨為平版、凸版、凹版或孔版印刷用油墨。

9.一種活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該多色組之各活性能量射線硬化型油墨係由該申請專利範圍第1項之活性能量射線硬化型油墨所構成，且該多色組之活性能量射線硬化型油墨，當進行多色印刷時，最具活性能量射線照射源側之活性能量射線硬化型油墨所含365nm之莫耳吸光係數 $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 以上、不滿 $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 之4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度，係為非最具活性能量射線照射源側之活性能量射線硬化型油墨於365nm之莫耳吸光係數 $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 以上、不滿 $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 之4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度的0%~80%。

10.如申請專利範圍第9項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該活性能量射線硬化型油墨所構成之多色組，至少包含黃色油墨、紅色油墨、藍色油墨，及黑色油墨。

11.如申請專利範圍第10項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，黃色油墨中所含365nm之莫耳吸光係數 $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 以上、不滿 $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 之4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度，係為黑色油墨及藍色油墨中所含365nm之莫耳吸光係數 $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 以上、不滿 $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 之4,4'-二烷胺基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度之中較多一方之0%~80%。

12.如申請專利範圍第10項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，黑色油墨及藍色油墨中所含365nm之莫耳吸光係數 $10,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 以上、不滿 $1,000,000(\text{l/mol} \cdot \text{cm})$ 之4,4'-二烷胺

基二苯甲酮所構成之脫氫型光聚合起始劑(B)之重量濃度為 0.5%~5%。

13.如申請專利範圍第 10 項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該黃色油墨中所含黃色顏料，當將該顏料溶解於 N,N-二甲基甲醯胺時，該溶液之吸收光譜於波長 365nm 之吸光度 A 與波長 430nm 之吸光度 B 的相對強度(吸光度 A/吸光度 B)，係為 0.50 以下。

14.如申請專利範圍第 13 項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該黃色顏料為擇自於 C.I Pigment Yellow 74、C.I Pigment Yellow 12、C.I Pigment Yellow 13 及 C. I Pigment Yellow 83 中至少 1 種。

15.如申請專利範圍第 10 項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該紅色油墨中所含紅色顏料，當將該顏料溶解於異丙醇時，溶液之吸收光譜於波長 365nm 之吸光度 A 與波長 530nm 之吸光度 C 的相對強度(吸光度 A/吸光度 C)，係為 1.00 以下。

16.如申請專利範圍第 15 項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，該紅色顏料係擇自於 C.I Pigment Red 57:1、C.I Pigment Red 184 及 C.I Pigment Red 185 中至少 1 種。

17.如申請專利範圍第 10 項之活性能量射線硬化型油墨之多色組，其中，構成該藍色油墨之藍色顏料，係為 Pigment Blue-15。

18.一種油墨硬化物之製造方法，係使用如申請專利範圍第 9 項之多色組之油墨進行印刷，並利用發出 350~420nm 之亮線的發光二極體，使印刷出之油墨硬化。

19.如申請專利範圍第 18 項之油墨硬化物之製造方法，其中，該印刷為疊印印刷，於疊印印刷後，利用發出 350~420nm 之亮線之發光二極體，將該經疊印印刷之油墨一起硬化。

20.一種印刷物，其係以上述申請專利範圍第 18 項之油墨硬化物之製造方法獲得。