

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月17日(17.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/013046 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/38 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025224

(22) 国際出願日: 2018年7月3日(03.07.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-138274 2017年7月14日(14.07.2017) JP

(71) 出願人: サカタインクス株式会社 (SAKATA INX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐藤 洋一 (SATO Yoichi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 中島 興範 (NAKASHIMA Okinori); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 明瀬 拓哉 (MYOSE Takuya); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 新田 良一 (NITTA Ryoichi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山田 泰之, 外 (YAMADA Yasuyuki et al.); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-21-2 ユニゾ水道橋ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INK COMPOSITION FOR PHOTOCURABLE INKJET PRINTING

(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) Abstract: The present invention addresses the issue of obtaining an ink whereby inkjet printing on a metal surface is possible and the ink has sufficiently high adhesion on to metal surfaces. In addition, the ink has excellent discharge stability whereby there is no generation of polymers or coarse particles and loss of filterability during production or after long-term storage after production. Provided is an ink composition for photocurable inkjet printing, containing at least 0.1% by mass of an acid-modified acrylic monomer relative to the entire ink composition, at least 0.1% by mass of an inorganic dispersant relative to the entire ink composition, and at least 80% by mass of a monofunctional monomer relative to all monomers.

(57) 要約: 金属表面に対してインクジェット印刷をすることが可能で、金属表面に対して十分に高い密着性を備え、製造時及び製造後長期保管後に重合物又は粗大粒子が発生して濾過性を損なうことがない、吐出安定性に優れたインクを得ることを課題とする。解決手段として、酸変性アクリルモノマーをインク組成物全体に対して0.1質量%以上、無機分散体をインク組成物全体に対して0.1質量%以上、及び単官能モノマーを全モノマー中80質量%以上含有するインクジェット印刷用インク組成物を提供する。



WO 2019/013046 A1

明 細 書

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

技術分野

[0001] 本発明は、金属用光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に関する。

背景技術

[0002] 酸変性アクリルモノマーを含有する紫外線硬化性インクジェット用オフセットインクは特許文献1及び2に記載されているように公知である。

しかしながら、このような酸変性アクリルモノマーを含有するインクは、紙に対して印刷をするためのオフセット印刷用インクとして使用する際には問題が発生しないかもしれないが、被印刷物が金属シート等の金属からなる場合には、被印刷物表面に対して十分な密着性を有しない。

さらに、製造時においてモノマー成分が反応しやすく、そのため、比較的粒子径の大きい粒子が生じることになる。このようなインクであると、特許文献1及び2に記載されたようなオフセットインクとして使用することはできるかもしれないが、微細なノズルから吐出されることが必要なインクジェット用インクとして使用することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2006-016507号公報

特許文献2：特開2006-016508号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで本発明の課題は、特に金属表面に対してインクジェット印刷をすることが可能で、金属表面に対して十分に高い密着性を備え、製造時及び製造後長期保管後に重合物又は粗大粒子が発生して濾過性を損なうことがない、吐出安定性に優れた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

[0005] 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、酸変性アクリルモノマー、無機分散体及び単官能モノマー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とすることにより、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち、本発明は、酸変性アクリルモノマーをインク組成物全体に対して0.1質量%以上、無機分散体をインク組成物全体に対して0.1質量%以上、及び単官能モノマーを全モノマー中80質量%以上含有するインクジェット印刷用インク組成物である。

発明の効果

[0007] 本発明は、特に金属表面に対して十分に高い密着性を有し、製造時及び製造後及び長期保管後に重合物又は粗大粒子が発生して、濾過性を損なうことがないという顕著な効果を発揮することができる発明である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の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。

[0009] <酸変性アクリルモノマー>

本発明における酸変性アクリルモノマーとしては、例えば、ポリオールと、（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸の多量体と、さらに、リン酸、C3～20の脂肪酸及びC3～20の脂肪酸と（メタ）アクリル酸のうちの1種以上とが縮合してなる縮合体とが、エステル反応により得られたモノマー成分であり、酸価が100mg KOH/g以上のものが好ましい。

具体的には、ポリオールの一部の水酸基が（メタ）アクリル酸とエステル結合され、他の水酸基がリン酸とエステル結合された構造を有する酸変性アクリルモノマーが好ましい。

本発明においては、酸変性アクリルモノマーを光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中0.1質量%以上、好ましくは0.3～3.0質量%、さらに好ましくは0.4～1.5質量%含有する。含有量が0.1質量%未満であると、アルミニウムに対する密着性に劣り、かつインク組成物の製造

後及び長期保管後における濾過性に劣ることになる。

[0010] <単官能モノマー>

本発明における単官能モノマーとしては、エチルカルビトールアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、アクリロイルモルホリン（ACMO）、N-ビニルカプロラクタム（VCAP）ロニトリル、メチルスチレン、アクリルアミド、アクリル酸、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート（IBXA）、シクロヘキシルメタクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、ビニルアセテート、n-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート等のモノマーを使用することができる。

本発明におけるインク組成物中の単官能モノマーの含有量としては、全モノマー中の80質量%以上であり、好ましくは85質量%以上である。

[0011] <無機分散体>

本発明において無機分散体に使用される体質顔料は、シリカ、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等のいわゆる体質顔料である。

本発明において、インク組成物中のその体質顔料の含有量は0.1質量%以上、好ましくは、0.5～7.0質量%、さらに好ましくは0.7～5.0質量%である。

[0012] <多官能モノマー及び光重合性オリゴマー及びポリマー>

本発明においては、他の光重合性成分として、下記の多官能モノマーや光重合性オリゴマーやポリマーを、本発明による効果を毀損しない範囲において併用することができる。

これらの他の光重合性成分としては、エチレン性二重結合含有化合物であれば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー等、特に制限なく使用できる。

このような光重合性成分として、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート（HDDA）、

ジプロピレングリコールジ（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）アルキレングリコールジ（メタ）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）アクリレート等の光重合性成分を、１種又は必要に応じて２種以上用いてもよい。

[0013] <非重合性樹脂>

さらに、非重合性樹脂として、アミン変性アクリレートオリゴマー（商品名：CN371NS、サートマー社製）等や芳香族ケトン－ホルムアルデヒド縮合型水素添加ケトン樹脂を併用することもできる。上記の他の光重合性成分や非重合性樹脂を、１種又は必要に応じて２種以上用いてもよい。

[0014] <光重合開始剤>

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、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、３００～４５０nmの波長の光により開始剤機能が発現するアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤（化合物）やチオキサントン系光重合開始剤（化合物）が好ましい。なお、上記「３００～４５０nmの波長の光により開始剤機能が発現する」とは、３００～４５０nmの波長全域にわたって光吸収特性を有することをいう。このようなアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系光重合開始剤を用いることで、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、さらにLEDに対する硬化性を付与することができる。

アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤として、具体的には、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（商

品名：T P O、L a m b s o n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：I R G A C U R E 8 1 9、B A S F社製）等が挙げられる。

またチオキサントン系光重合開始剤として、具体的には、2，4-ジエチルチオキサントン（D E T X）、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が挙げられる。

これらアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系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。アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系光重合開始剤の含有量が3質量%未満では、硬化性が十分でないことがある。一方、25質量%を超えると、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貯蔵安定性が低下する。

[0015] <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）を併用することができる。

このような増感剤を用いることで、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LED硬化性を促進させることができる。

上記光増感剤としては、アントラセン系増感剤、チオキサントン系増感剤等で、好ましくは、チオキサントン系増感剤である。これらは単独又は2種以上を併用することができる。

具体的には、9，10-ジブトキシアントラセン、9，10-ジオ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、アントラセン系増感剤では、DBA、DEA（川崎化成工業社製）、チオキサントン系増感剤では、DET X、IT X（Lambson社製）等が例示できる。

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。

[0016] <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。場合によっては、プライマーであっても着色させると、プライマー層の形成の有無を確認することができる。

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、いわゆる体質顔料ではない顔料、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。

そして有機顔料としては、例えば、染料レーキ顔料、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、フタロシアニン系、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、アンスラキノ系、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、11

4、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、C. I. 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着色剤の含有量は、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。着色剤の含有量が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。

[0017] <無機粒子分散剤>

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は、必要に応じて無機粒子のための分散剤である無機粒子分散剤を含有していてもよい。

無機粒子分散剤は、無機粒子の分散性、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、顔料分散剤として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。このような無機粒子分散剤としては、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。これら無機粒子分散剤は単独で又は2種以上を混合して使用できる。

上記無機粒子分散剤は、使用する全顔料の量を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、無機粒子分散性、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。無機粒子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。

[0018] <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ーンオイル、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（商品名：BYK-315N、ビッケミー社製）

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。

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。

[0019] <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、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、キノン系等の重合禁止剤、マレイン酸ジオクチル等の可塑剤、防腐剤、ｐＨ調整剤、消泡剤、保湿剤等が挙げられる。

[0020] 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は、溶剤を含有してもよいが、無溶剤であることが好ましく、無溶剤のときにおいて２５℃における粘度が、１００ｃｐｓ以下であることが好ましく、さらに好ましくは２０ｃｐｓ以下であり、より好ましくは１０ｃｐｓ以下である。さらに光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の具体的な粘度を、各インクジェット装置に適応できるように設計することもできる。

なお、本明細書において粘度とは粘度計（商品名：ＲＥ２１５Ｌ型粘度計、東機産業社製）を使用して２５℃、５～１００ｒｐｍで測定の場合に測定した粘度である。

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、上記した特定の光重合性成分とアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤又はチオキサントン系光重合開始剤を特定量含有させることで、紫外線、特に発光ダイオード（ＬＥＤ）を光源とした紫外線に対する硬化性に優れ、ポリプロピレン等のポリオレフィン系材料からなる基材に対する密着性が良好で、吐出安定

性及び貯蔵安定性に優れ、高い引火点、低皮膚刺激性及び低臭気といった安全性の全てにおいて優れたものとすることができる。

[0021] 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組成物を得ておき、そのコンクベースインク組成物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。

[0022] 本発明のインク組成物を使用する方法として、具体的には、本発明のインク組成物をインクジェットヘッドにより金属基材（以下単に「基材」という。）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、 $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 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用プリンター装置としては、従来から使用されているインクジェット記録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タイプのインクジェット記録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 $350 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲の紫外線を発生す

る発光ダイオード（LED）である。

[0023] 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、基材表面に印刷・光硬化することによって、何らかの情報を印字する層とすることができるが、硬化層表面は一般のインク組成物に対しても密着性に優れるので、金属成形体表面に、一般のインクにより印刷する際のプライマー層として形成させることもできる。

そして、本発明のインク組成物をプライマー層の形成のために使用するときには、その上に形成させるインク層としては、光硬化性又は光硬化性ではないインク組成物を含む一般の任意のインク組成物を選択して使用することができる。

[0024] （実施例）

〔実施例 1 ～ 10 及び比較例 1 ～ 5〕

光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の調製

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％」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

以下の実施例、比較例で使用した材料は次の通りである。

シリカ：NANOCRYL C140 Evonik 社製、平均粒子径 20 nm、固形分 50 質量％

アルミナ 1：AEROXIDE ALU-C（日本アエロジル社製）10 部、アジスパー PB821（味の素ファインテクノ社製）1 部、ベンジルアクリレート 89 部を混合し、0.2 mm ジルコニアビーズ及びビーズミルを用いて分散を行ない、得られた分散液。平均粒子径 80 nm

アルミナ 2：AEROXIDE ALU-C（日本アエロジル社製）10 部、アジスパー PB821（味の素ファインテクノ社製）1 部、ベンジルアクリレート 89 部を混合し、0.2 mm ジルコニアビーズ及びビーズミルを用いて分散を行ない、得られた分散液。平均粒子径 100 nm 超

CD9050：ポリオールの一部の水酸基が（メタ）アクリル酸とエステ

ル結合され、他の水酸基がリン酸とエステル結合された構造を有する酸変性アクリルモノマー（サートマー社製）

CD9051：ポリオールの一部の水酸基が（メタ）アクリル酸とエステル結合され、他の水酸基がリン酸とエステル結合された構造を有する酸変性アクリルモノマー（サートマー社製）

SKレジン：Varipius SK（Tego社製、芳香族ケトンホルムアルデヒド縮合型水素添加ケトン樹脂）をベンジルアクリレートで希釈したもの。固形分40質量%

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サイド

UV5：光安定剤

UV22：光安定剤

BYK-315N：ポリエステル変性ポリメチルアルキルシロキサン界面活性剤固形分25質量%（ビックケミー社製）

[0025] [アルミ密着性]

実施例1～10及び比較例1～5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用いて、アルミニウムフィルム上にインクジェット印刷を行った。

得られた印刷部分にニチバン製セロハンテープを張り付け、その後そのセロハンテープを剥がしたときのインク硬化膜表面の剥離の程度を目視で確認し、密着性を評価した。

○：剥離はみられない

×：塗膜が完全に剥離する

[0026] [自重濾過試験]

作成したインクジェット印刷用インク組成物をフィルターにて、インク組成物の自重により濾過した。

作製直後のインクジェット印刷用インク組成物を用いた試験は自重濾過試験（初期）とし、作成したインクジェット印刷用インク組成物を60℃で1

カ月保管した後に金属メッシュで濾過した試験を自重濾過試験（促進後）とした。

いずれの試験も、濾過開始から濾過終了（金属メッシュの上面が観察された時点）までの所要時間を測定した。

[0027] [表1]

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
シリカ	1	2	3	10			
アルミナ1					1	1	1
アルミナ2							
ベンジルアクリレート	62.6	61.6	60.6	53.6	62.6	62.1	62.6
CD9050					0.5	1	
CD9051	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5
SKレジン	21	21	21	21	21	21	21
TPO	12	12	12	12	12	12	12
UV5	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
UV22	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-315N	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合計	100	100	100	100	100	100	100
アルミ密着性	○	○	○	○	○	○	○
自重濾過試験(初期)	8' 13"	7' 50"	8' 03"	7' 57"	8' 19"	8' 18"	8' 12"
自重濾過試験(促進後)	8' 21"	8' 01"	8' 24"	8' 18"	8' 27"	8' 31"	8' 20"

	実施例			比較例				
	8	9	10	1	2	3	4	5
シリカ								
アルミナ1	1	3	5	0.3	5.5			
アルミナ2						2		
ベンジルアクリレート	62.1	60.6	58.6	63.8	58.6	62.1	63.6	63.6
CD9050		0.5	0.5				0.5	
CD9051	1							0.5
SKレジン	21	21	21	21	21	21	21	21
TPO	12	12	12	12	12	12	12	12
UV5	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
UV22	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-315N	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
アルミ密着性	○	○	○	×	×	×	○	○
自重濾過試験(初期)	8' 12"	8' 21"	7' 39"	7' 21"	×	13' 35"	7' 37"	7' 51"
自重濾過試験(促進後)	8' 24"	8' 33"	8' 01"	×	×	×	×	×

[0028] 上記表1に示す結果からみて、本発明の通りの光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である実施例1～10によれば、本発明のインク組成物はアルミニウムに対する密着性に優れること、及び粗大粒子の生成や、組成物の粘度の上昇が抑制されるので、インク組成物を製造後、長期間経過の後においてもインク組成物の濾過を円滑に行うことができる。

しかしながら、比較例1～3の結果によれば、酸変性アクリルモノマーを含有しないとアルミニウムへの密着性及び、インク組成物の製造直後や長期

間経過後の濾過性に劣る結果となった。また比較例 4 及び 5 の結果によれば、無機分散体を含有しないとインク組成物製造後の長期間保管した後において、濾過性に劣ることがわかる。

[0029] このような結果によれば、本発明は特定の組成の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物とすることにより、アルミニウムに対して、十分な密着性を有するという効果と、インク組成物の製造後長期保管後においても、濾過性に優れるという効果をバランス良く奏することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸変性アクリルモノマーをインク組成物全体に対して0.1質量%以上、無機分散体をインク組成物全体に対して0.1質量%以上、及び単官能モノマーを全モノマー中80質量%以上含有するインクジェット印刷用インク組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D11/38 (2014.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C09D11/38, B41J2/01, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-133864 A (TAIYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 24 July 2014, claims, examples, paragraph [0011] & CN 103869615 A & KR 10-2014-0076483 A	1
Y	JP 2015-081294 A (RICOH CO., LTD.) 27 April 2015, claims, examples 1-10, 13-15 (Family: none)	1
Y	JP 2002-332431 A (TEIKOKU PRINTING INK MFG) 22 November 2002, claims, example 6, paragraph [0014] (Family: none)	1
Y	JP 2007-131755 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 31 May 2007, claims, example 7, paragraph [0023] (Family: none)	1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30.07.2018Date of mailing of the international search report
14.08.2018Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/025224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-265430 A (CHISSO CORP.) 25 November 2010, claims, examples, paragraphs [0036]-[0049] (Family: none)	1
Y	JP 2006-328227 A (FUJIFILM HOLDINGS CORP.) 07 December 2006, claims, examples, paragraphs [0024]-[0031] (Family: none)	1
Y	JP 2013-023563 A (JNC CORP.) 04 February 2013, claims, examples, paragraphs [0056]-[0060] (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/38(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/38, B41J2/01, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-133864 A（太陽インキ製造株式会社）2014.07.24, 特許請求の範囲、実施例、[0011] & CN 103869615 A & KR 10-2014-0076483 A	1 1
Y	JP 2015-081294 A（株式会社リコー）2015.04.27, 特許請求の範囲、実施例1～10、13～15（ファミリーなし）	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.07.2018

国際調査報告の発送日

14.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

緒形 友美

4 V

5280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-332431 A (帝国インキ製造株式会社) 2002. 11. 22, 特許請求の範囲、実施例 6、[0014] (ファミリーなし)	1
Y	JP 2007-131755 A (東洋インキ製造株式会社) 2007. 05. 31, 特許請求の範囲、実施例 7、[0023] (ファミリーなし)	1
Y	JP 2010-265430 A (チッソ株式会社) 2010. 11. 25, 特許請求の範囲、実施例、[0036]-[0049] (ファミリーなし)	1
Y	JP 2006-328227 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2006. 12. 07, 特許請求の範囲、実施例、[0024]-[0031] (ファミリーなし)	1
Y	JP 2013-023563 A (JNC株式会社) 2013. 02. 04, 特許請求の範囲、実施例、[0056]-[0060] (ファミリーなし)	1