

(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



(10) 国際公開番号

WO 2014/181648 A1

(43) 国際公開日

2014年11月13日 (3.11.2014)

WIP | PCT

- (51) 国際特許分類 :  
C09D 11/30 (2014.01) B41M 5/50 (2006.01)  
B41J2/01 (2006.01) B41M 5/52 (2006.01)  
B41M 5/00 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/060827
  - (22) 国際出願日 : 2014年4月16日 (16.04.2014)
  - (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 2013-100095 2013年5月10日 (10.05.2013) JP
  - (71) 出願人 : 東罐マテリアル・テクノロジー株式会社 (OKAN MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5318526 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番27号 Osaka (JP). 日本クロージャー株式会社 (NIPPON CLOSURES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒14110022 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者 : 下村 洋司 (SHIMOMURA, Hiroshi); 〒5318526 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番27号 東罐マテリアル・テクノロジー株式会社内 Osaka (JP). 中川 征 (NAKAGAWA, Seiji); 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2番12号 日本クロージャー株式会社技術開発センター内 Kanagawa (JP). 菊地 裕昭 (KIKUCHI, Hiroaki); 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2番12号 日本クロージャー株式会社技術開発センター内 Kanagawa (JP). 橋本 勝己 (HASHIMOTO, Katsumi) ; 〒2540021 神奈川県平塚市長瀬2番12号 日本クロージャー株式会社技術開発センター内 Kanagawa (JP).
  - (74) 代理人 : 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))



W 2014/181648 A1

(54) Title: INKJET INK AND INKJET PRINTING METHOD

(54) 発明の名称 : インクジェット用インク及びインクジェット印刷方法

(57) Abstract: This solvent-curable Inkjet ink is characterized by comprising a polyester polyol having a molecular weight of 8000 or less, a hydroxyl value of 17-50 (KOH mg/g), and a glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of 70°C or lower and a polyisocyanate dissolved or dispersed in a volatile organic solvent. Through use of tms ink, an inkjet-printed image that is bonded without smearing can be formed on surfaces of various types of molded articles by heating at low temperature for a short time.

(57) 要約 : 本発明の溶剤硬化型インクジェット用インクは、分子量が8000以下、17~50の水酸基価 (KOH mg/g)、ガラス転移点 (T<sub>g</sub>) が70°C以下のポリエステルポリオール及びポリイソシアネートが揮発性有機溶剤に溶解乃至分散していることを特徴とする。このインクによれば、低温短時間での加熱により、各種の成形品の表面にしみなく密着したインクジェット印刷像を形成することができる。

## 明 細 書

発明の名称 :

インクジェット用インク及びインクジェット印刷方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、加熱硬化型の溶剤系インクジェット用インク及び該インクを用いてのインクジェット印刷方法に関するものであり、特にプラスチック成形品への印刷に適したインクジェット用インク及び印刷方法に関する。

## 背景技術

[0002] 各種成形品、例えばプラスチックキャップや容器、プラスチックフィルム、その他、種々のプラスチック成形品の表面への工業的な印刷手段として、グラビア印刷やフレキソ印刷などが広く採用されていたが、最近では、インクジェット方式による印刷手段も採用されるようになってきている。

[0003] インクジェット方式による印刷手段は、インクの小滴をノズルヘッドにより飛翔させ、所定の記録媒体に付着、定着することにより、入力された印刷情報に基づいた印刷像を形成することができるというものである。かかる印刷手段は、製版の必要が無く、デザイン変更が容易に行うことができるため、特に小ロット、多品種製品の印刷に好適であり、さらにはランニングコストが安価であるという利点がある。

[0004] 上記のような利点を有していることから、例えば、特許文献 1 には、プラスチックキャップの天面に形成される印刷像をインクジェット方式により形成することが提案されている。

[0005] ところで、印刷に用いるインクジェット用インクとして、紫外線硬化型及び溶剤加熱硬化型のものが知られているが、いずれも一長一短がある。

例えば、紫外線硬化型インクは、紫外線照射によって重合硬化するため、加熱が不要で短時間で硬化可能であるという利点があるが、熱光重合開始剤などの配合が必須であり、このため、非常に高価であるばかりか、重合硬化に伴って開始剤などに由来する低分子量成分が発生し、異臭が発生するとい

う欠点がある。

これに対して溶剤加熱硬化型のインクは、安価であり、異臭の発生の問題も無いのであるが、反面、重合硬化のために養生過程が必要である。また、短時間で硬化しようとする場合、プラスチックの融点を大きく超えるような高温での加熱を必要とし、プラスチック成形品などのへの印刷に際しては、加熱により、プラスチック成形品が熱変形してしまうなどの問題を生じる。

[0006] 従って、加熱硬化型の溶剤系インクジェット用インクに関しては、低温短時間での加熱で重合硬化し、且つ成形品への密着性にも優れたものが求められているのが現状である。

例えば、特許文献2の実施例9には、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートを含むコーティング溶液を用いてプラスチックキャップの天面上面（頂板部外面）にポリウレタン樹脂層を形成することが開示されている。しかしながら、このコーティング液を用いてキャップに強固に密着したポリウレタン樹脂層を形成するには、130℃に近い温度で数分間加熱しなければならず、このため、キャップ変形という問題がしばしば発生していた。この場合、加熱時間を短縮することによりキャップの変形を確実に回避することもできるが、このような場合、コーティング液のしみなどが発生してしまい、このため、このコーティング液をインクとして使用するには無理がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2003\_11342号公報

特許文献2：特開2005—335765号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明の目的は、低温短時間での加熱により、各種の成形品の表面にしみなく密着したインクジェット印刷像を形成することが可能な加熱硬

化型の溶剤系インクジェット用インク及び該インクを用いた印刷方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明によれば、ポリエステルポリオールとプロック化されたポリイソシアネートとが揮発性有機溶剤に溶解乃至分散されている液からなり、該ポリエステルポリオールは、数平均分子量が8000以下、水酸基価 (KOH mg/g) が17～50の範囲にあり、且つ70℃以下のガラス転移点 (T<sub>g</sub>) を有していることを特徴とするインクジェット用インクが提供される。

[0010] 本発明のインクジェット用インクにおいては、

- (1) 前記ポリイソシアネートが、3以上の官能基を有していること、
  - (2) 前記ポリイソシアネートが、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート (IPDI) から成る群より選択された少なくとも1種を構成単位とすること、
  - (3) 前記ポリイソシアネートは、活性メチレン化合物により末端がプロック化されていること、
  - (4) 前記揮発性溶剤としてジエチレングリコールジエチルエーテルが使用されていること、
  - (5) さらに、顔料を含有していること、
- が好ましい。

[0011] 本発明によればまた、プラスチック製或いは非金属製の成形品の表面にインクジェット印刷像を形成する印刷方法において、

- 上述したインクジェット用インクを使用し、
- 該インクを用いてのインクジェット印刷により前記成形品の表面に印刷層を形成し、
- 次いで前記成形品の表面を70～130℃の温度に加熱することにより、

前記印刷層を固定すること、  
を特徴とする印刷方法が提供される。

かかる印刷方法においては、

- (1) 前記成形品としてプラスチック製のものを使用すること、
  - (2) 前記成形品の少なくとも表面がポリオレフィン製であること、
  - (3) 前記成形品がポリオレフィン製キャップであり、該キャップの天面外面にインクジェット印刷を行うこと、
- が特に好適である。

### 発明の効果

[001 2] 本発明のインクジェット用インクは、特に樹脂成分として、特定の分子量（8000以下）、特定の水酸基価（ $17 \sim 50 \text{ KOH mg/g}$ ）を有し、且つガラス転移点（ $T_g$ ）が $70^\circ\text{C}$ 以下とを有するポリエステルポリオールと、ブロック化されたポリイソシアネートとが使用されている点に顕著な特徴を有している。即ち、このような樹脂成分を含有している本発明のインクジェット用インクは、低温短時間での加熱により速やかに両者が反応してポリウレタン硬化膜を形成し、しかも、このポリウレタン硬化膜は、金属などの無機物質のみならず、プラスチック、特に他の材料との接着性が低いポリオレフィンに対しても優れた密着性を示す。例えば、後述する実施例にも示されているように、このインクを用いてのインクジェット印刷によりポリエチレン成形品の表面にインクジェット像を形成した時、この像は、熱風を1～30秒程度吹き付けて $70 \sim 130^\circ\text{C}$ に加熱することにより速やかに硬化し、滲みの発生がなく、しかも成形品表面に強固に密着したものとなる。

[001 3] このように、本発明のインクジェット用インクによれば、金属などの無機材料は勿論のこと、プラスチック、特にポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンから形成された成形品に対しても滲みのない鮮明な印刷層を形成することができるばかりか、得られる印刷の成形品に対する密着性も良好である。

特に、本発明のインクジェット用インクは、低温短時間で速やかに硬化す

るため、特にプラスチック成形品の表面へのインクジェット印刷に極めて適しており、加熱硬化に際してのプラスチック成形品の熱変形等を有効に回避することができる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明のインクジェット印刷用インクは、樹脂成分としてポリエステルポリオールとポリイソシアネートとが揮発性有機溶剤に溶解乃至分散させたものであり、通常、このような樹脂成分と共に、必要により、公知の各種添加剤を含んでいる。

以下、各成分について説明する。

#### [0015] < 樹脂成分 >

本発明のインクジェット印刷用インクに樹脂成分として含まれるポリエステルポリオール及びポリイソシアネートは、適宜の温度（例えば70～130℃）に加熱することにより容易に反応してポリウレタンを形成するものである。

[0016] かかる樹脂成分の一方として使用するポリエステルポリオールは、多価カルボン酸と多価アルコールとを反応して得られるものであり、両末端がOH基であるポリエステル鎖を多く含んでいるものである。

[0017] このようなポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とジオールとの重縮合により得られ、ジオール成分がジカルボン酸に対して当量以上の過剰に使用される。

ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、 $p$ - $\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マロン酸などの少なくとも1種を例示することができる。さらに、ピロメリット酸やトリメリット酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸乃至その無水物の如き、多塩基性のカルボン酸も併用することができる。

ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4

ーブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の少なくとも1種が使用される。また、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3価以上のアルコールを併用することもできる。

[0018] 本発明において、上記のポリエステルポリオールは、分子量が8000以下、水酸基価 (KOH mg / g) が17~50、ガラス転移点 (Tg) が70℃以下であることが必要である。即ち、分子量や水酸基価、ガラス転移点が、このような範囲外のものでは、後述する揮発性有機溶剤に対する溶解性乃至分散性が悪く、凝集粒の発生などを生じ、インクジェットノズルの目詰まりを生じてしまうため、インクジェット用インクとして使用することができなくなってしまう。

[0019] また、ポリエステルポリオールの水酸基価が、17~50 KOH mg / gの範囲にあることにより、特に硬化速度が速く、低温短時間でプラスチックや金属などの成形品に対する密着性に優れた硬化物を形成することができる。即ち、適度な量の水酸基を有しているポリエステルポリオールは、以下に述べるポリイソシアネートと低温で迅速に硬化し、例えば80℃で硬化させた時のゲル分率 (溶剤不溶分) は80%以上にも達し、緻密な硬化物が得られ、インクジェット印刷が施される成形品に対する密着性のみならず、耐熱水性や耐薬品性も向上させることができる。

例えば、水酸基価が上記範囲よりも大きいポリエステルポリオールでは、ポリイソシアネートとの反応点が多くなり過ぎる結果、硬化速度が低下してしまい、硬化速度を高めるには、例えば130℃を超える高温での加熱が必要となってしまう。また、水酸基価が上記範囲よりも小さい場合には、ポリイソシアネートとの反応点が少なくなってしまう、この結果、得られる硬化物は緻密性を欠き、密着性、耐熱水性、耐薬品性などが損なわれてしまう傾向がある。

[0020] 上記のポリエステルポリオールと併用されるポリイソシアネートは、所謂

架橋剤として機能するものであり、これに限定されるものではないが、一般に、ジフエニルメタンジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 及びこれらイソシアネートの多核縮合体などを挙げる事ができ、これらは、単独或いは2種以上の組み合わせで使用することができる。

[0021] 本発明においては、これらのポリイソシアネートの中でも反応性イソシアネート基を3つ以上有する多官能のもの、更に好ましくは反応性イソシアネート基を5つ以上有するもの、HDIやIPDIの多核縮合体(以下、単に多官能ポリイソシアネートと呼ぶことがある)が好適である。即ち、このような多官能ポリイソシアネートは、前述したポリエステルポリオールとの反応点となるイソシアネート基(NCO)を多く含んでおり、硬化速度をより速くし、低温短時間での硬化を実現する上で極めて効果的である。

[0022] また、保存安定性の観点から、上記のポリイソシアネートの末端は、プロック化剤で封鎖されるが、このようなプロック化剤としては、メタノール、エタノール、乳酸エステル等のアルコール；フェノール、サリチル酸エステル等のフェノール性水酸基含有化合物；ε-カプロラクタム、2-ピロリドン等のアミド；アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等のオキシム；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等の活性メチレン化合物；などが代表的であり、これらプロック化剤は、1種単独で使用されていてもよいし、2種以上が併用されていてもよい。

[0023] 本発明においては、特に低温短時間の観点から、上記のプロック化剤の中でも活性メチレン化合物が好適である。即ち、活性メチレン化合物で末端がプロックされたポリイソシアネートでは、その硬化温度が100℃以下(特に90℃程度)であるため、低温(例えば130℃以下)での硬化に有利に働く。硬化反応における触媒として有効なのは、有機錫、ビスマス、亜鉛の

塩が挙げられる。

尚、硬化温度とは、末端を封鎖しているブロック化剤が反応し硬化反応が進行する温度である。

[0024] 上述したポリソシアネートの使用量は、その官能基数によっても異なり、厳密に規定することはできないが、一般に、下記式 (1) :

$$Y = \text{NCOモル数} / \text{PEO} / \text{OHモル数} / \text{PIN} \quad (1)$$

$$= (\text{PIN} / \text{PEO}) \cdot (\text{NCOモル数} / \text{OHモル数})$$

式中、PEOは、ポリエステルポリオールの数平均分子量であり、

PINは、ポリソシアネートの数平均分子量である、

で表される官能基数Yが0.4～2.0となるような量で使用する事が好ましい。

この官能基数Yは、(ポリオール単位分子量あたりのNCOモル数)と(ポリソシアネート単位分子量あたりのOHモル数)の比を表す。Yの値が1に近ければOHとNCOとが反応系内全体にわたって均等に近い状態で存在する状態になり、ウレタン反応が素早く進行することを意味する。従って、Yの値が1値に近いほど硬化反応に要する時間が短く且つ成形品に対する密着性の点でも有利となり、Yの値が上記範囲から外れるほど、多くのOHとNCOとが離れてばらばらに存在していることとなり、硬化反応に時間を要するか、もしくは反応に寄与できない官能基が多数生じることとなり、速硬化性や成形品に対する密着性の点で不利となる。

[0025] 尚、上記の官能基数Yの値は、ポリエステルポリオールの量をA、イソシアネートの量をBとし、下記式により導かれるNCO/OH(モル比)の値から算出することができる。

$$\text{NCO} / \text{OH} \text{ (モル比)}$$

$$= (B / A) \times (561 / \text{OHV}) \times (\text{NCO} \% / 42)$$

式中、

OHV : ポリエステルポリオール (溶剤溶解後) の水酸基価 (mg KOH/g)

NCO% :ポリイソシアネート (溶剤溶解後) のイソシアネート基の量 (wt%)

即ち、上記のNCO/OH (モル比) から算出されるY値が0.4~2.0の範囲にあることが好ましいが、硬化皮膜物性の観点から、このNCO/OH (モル比) が0.5~10.0、特に0.8~6.0の範囲となるように、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを使用することがより好ましい。特に、ポリエステルポリオールの使用量が少なく、NCO/OH (モル比) が上記範囲よりも大きい場合には、未反応のイソシアネートが系内に多数残存し、また、ポリエステルポリオールの使用量が多く、NCO/OH (モル比) が上記範囲よりも小さい場合には、架橋されていないポリオール側の官能基が多数存在する結果となってしまう、何れの場合にも最終硬化皮膜の耐薬品性などが顕著に悪化し、さらに後述する実験例1に示されている硬化性判定も不良となってしまうおそれがある。

[0026] <揮発性有機溶剤>

本発明のインクジェット用インクでは、上記の樹脂成分は揮発性有機溶剤に溶解乃至分散される。即ち、低温短時間での硬化を実現するためには、用いる有機溶剤としては、当然、揮発性のものを使用しなければならない。

尚、本発明において、揮発性有機溶剤とは、上述したポリエステルポリオールやポリイソシアネートの溶解性に優れており、ノズルヘッドなどでも目詰まりを発生することなく、吐出性に支障をきたすようなことの無いようにヘッド部材への浸食性が低く、インク固形分が変化しにくいように揮発性の高い溶剤は避け、インクジェット印刷をスムーズに行い得るという観点から、大気圧下での沸点が100℃以上の中沸点の有機溶剤を含んでいることが好ましい。

このような有機溶剤の具体例としては、これに限定されるものではないが、以下のものを例示することができる。

アルコール系有機溶剤 ;

イソプロパノール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エ

チレンジグリコール、ジエチレンジグリコール。

ジアルキルグリコールエーテル系溶剤；

ジエチレンジグリコールジメチルエーテル、ジエチレンジグリコールメチルエチルエーテル、ジエチレンジグリコールジエチルエーテル、ジエチレンジグリコールジプロピルエーテル、ジプロピレンジグリコールジメチルエーテル。

エチレンジグリコールエーテル系溶剤；

エチレンジグリコールモノメチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル、トリエチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノプロピルエーテル、ジエチレンジグリコールモノプロピルエーテル、トリエチレンジグリコールモノプロピルエーテル、エチレンジグリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレンジグリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレンジグリコールモノイソプロピルエーテルグリコール、エチレンジグリコールアセテート。

プロピレンジグリコールエーテル系溶剤；

プロピレンジグリコールモノメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレンジグリコールモノプロピルエーテル、プロピレンジグリコールモノプロピルエーテル、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート。

エステル系溶剤；

酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル。

ケトン系溶剤；

ペンタン、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン (M E K)、メチルイソプロピルケトン (M I B K)。

エーテル系溶剤；

例えば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン。

炭化水素系溶剤；

例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン。

勿論、これらの有機溶剤は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を混合して混合溶媒の形で使用することもできる。

本発明において、最も好適なものは、ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEEG) である。

[0027] 上記の揮発性有機溶剤に前述した樹脂成分を溶解乃至分散して得られるインクジェット用インクは、ノズルヘッドからの吐出性等を考慮して、一般に、25℃における粘度が5〜20 mPa・s、特に7〜12 Pa・sの範囲に調整されていることが好ましく、有機溶剤は、このような粘度が得られるような量で使用される。

[0028] < 顔料 >

本発明のインクジェット用インクにおいては、当然、加飾や情報表示のための印刷層を形成するために、各色の顔料が適宜配合される。

このような顔料としては、下記の顔料を例示することができる。

[0029] 黒色顔料 ;

カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブラック、アニリンブラック。

黄色顔料 ;

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、ハンザイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、アゾイエロー、ベンズイミドアゾイエロー、アゾビスイエロー。

橙色顔料 ;

赤口黄鉛、モリブテンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、パルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGK、キナ

クリドンバーンオレンジ。

赤色顔料；

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀カドミウム、パーマネントレッド4 R、リソールレッド、ビラゾロンレッド、ウォッチングレツドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6 B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3 B。

紫色顔料；

マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ。

青色顔料；

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンプルー、無金属フタロシアニンプルー、フタロシアニンプルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBC、ピグメントバイオレット、キナクリドンレッド、キナクリドンクリムゾン、キナクリドンマゼンタ。

緑色顔料；

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナルイエローグリーンG。

白色顔料；

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛。

体質顔料；

バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト。

[0030] 上記の顔料は、目的とする色に応じて、前述した樹脂成分（ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの合計量）100質量部当り1乃至20質量部、特に3乃至15質量部の量で配合することができる。

[0031] 尚、本発明のインクジェット用インクは、低温短時間で各種成形品に対する密着性に優れた硬化物（ポリウレタン）を形成できるため、像やデザインの形成以外に、インクジェット用インクを受容層を形成するためにも使用する

ることができる。即ち、インクジェット印刷を施すべき成形品の材質によっては（例えばポリプロピレンに代表されるポリオレフィン製の成形品）、通常のインクジェット用インクの保持が困難となることがある。このような場合、本発明のインク（顔料が配合されていないもの、または体質顔料や白色顔料のみ配合のもの）を使用し、インクジェット印刷像を形成するに先立って、下地となる受容層をやはりインクジェット印刷により形成することもできる。

[0032] < その他の配合剤 >

本発明のインクジェット用インクには、低温短時間での硬化性を損なわない範囲において、それ自体公知の各種配合剤、例えば界面活性剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、増粘剤、酸化防止剤、ファイラー等を適宜の量で配合することができる。

[0033] < インクジェット印刷 >

本発明においては、上述したインクジェット用インクを用いてのインクジェット印刷を用いて種々の印刷層を各種の成形品の表面に形成する。この印刷層は、種々の色のベタ層であってもよいし、文字像のような像であってもよい。

[0034] インクジェット印刷は、目的とする印刷データに応じて、各色のインクをインクジェットノズルより噴射することにより行われ、印刷データによっては各色のインクを重ね合わせてフルカラー像が形成されるように、インクジェットインクの層（未硬化層）が形成される。

このようにしてインクジェットインクの層（未硬化層）を形成した後、この成形体表面を加熱して該インク層を硬化させ、成形体表面に固定し、これにより、インクジェット印刷が完了する。

[0035] このようなインクジェット印刷において、成形体表面を加熱してのインク層の硬化は、70～130℃、加熱時間は、温度によっても異なるが、通常、1～30秒程度で十分である。また、このような加熱手段は特に制限されず、例えば、このような温度の熱風を吹き付けて行ってもよいし、加熱オー

ブン内に成形体を導入することによって行ってもよく、成形品の形態に応じて適宜の加熱手段を採用することができる。

[0036] 尚、本発明においては、上記のようなインクジェット印刷は、通常、前述した本発明のインクの中でも所定の色の顔料を含むものを使用して行われるが、顔料を含まないもの（或いは白色もしくは淡色の顔料を含むもの）を使用してのインクジェット印刷により、インクジェットインクの受容層の形成を行うこともできる。

先にも述べたように、本発明のインクジェット用インクは、低温短時間での加熱により、成形品表面に対して密着性の高い印刷層を形成することができ、インクジェット用インクを保持するための受容層の形成にも用いることができるわけである。このような受容層を形成した後のインクジェット印刷は、一般的には、前述した本発明のインクジェット用インクを用いて行われるが、成形品が特に低温短時間加熱を要求しないようなものであれば、公知のインクジェット用インクを用いて行うことも可能である。また、受容層用のインクを施した後、続いてインクジェット印刷を重ねて行った後、最後に加熱して硬化することも可能である。

[0037] また、上述したインクジェット印刷が施される成形品としては、特に制限されず、各種のプラスチックのみならず、金属製、セラミック製、ガラス製のものであってもよいが、低温短時間での硬化が可能であるという本発明の利点を最大限に発揮するためには、成形品は、プラスチック製であることが好ましく、特にインクに対して接着性の乏しいポリオレフィン製、中でもポリプロピレン製であることが最適である。また、異臭の発生という問題も無いので、包装の分野、例えば缶やボトルなどの容器やキャップなどの印刷にも好適に使用され、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン製のキャップの天面外面への印刷に極めて好適に適用される。

## 実施例

[0038] 本発明を次の実験例で説明する。

[0039] < 予備試験 >

表 1 に示す A ～ P のポリエステルポリオールについて、有機溶剤に対する溶解性を以下の方法で評価し、その結果を表 1 に併せて示した。

溶解性の評価 ;

試料のポリエステルポリオールを、ジエチレンジグリコール (D E D G) 100 重量部当り 25 重量部添加し、45℃の温浴で 16 時間湯煎した。

湯煎後、ろ過を行って凝集物の有無を目視確認し、以下の基準で溶解性を判定した。

X : 凝集物が確認され、溶解性が悪い。

○ : 凝集物は確認されず、溶解性が良好である。

[0040] [表 1]

ポリエステルポリオール	分子量(Mn) × 10 <sup>3</sup>	Tg °C	水酸基価 KOHmg/g	溶解性
A	23	47	5	×
B	17	67	6	×
C	19	60	6	×
D	22	72	5	×
E	23	7	5	×
F	16	47	7	×
G	15	68	3	×
H	8	79	16	×
I	10	60	11	×
J	18	79	5	×
K	14	71	7	×
L	18	84	5	×
M	8	65	20	○
N	6	46	19	○
O	5	53	50	○
P	3	60	37	○

[0041] 上記の予備試験から、M～Pの溶解性が良好であることが判明したので、以下の実験は、これらのポリエステルポリオールを用いた。

[0042] < 実験例 1 >

高分子活性剤をジエチレンジグリコールジエチルエーテルに添加後、カーボンブラックが 15 W t % となるように加え、攪拌機及びビーズミルにて分散処理を行った後、遠心分離法にて粗粒を取り除き、分散液を調製した。

また、ポリエステルポリオール M と、ポリイソシアネートとを、N C O /

○Hモル比が5.36となるように混ぜた混合液を調製した。

尚、ポリエステルポリオールとしては、ジエチレングリコールジエチルエーテルに溶解したものをを用いた。ポリイソシアネートとしては、活性メチレン化合物でブロックされた平均官能基数5.5、平均分子量1500のものを、酢酸n-ブチルおよびn-ブチルの混合溶液に溶解したものをを用いた。

[0043] 上記の分散液と混合液、並びにジエチレングリコールジエチルエーテルを、顔料濃度9重量%、固形分量(ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの合計量)が14重量%、粘度が7~9 mPa.sとなるように調整し、評価用インクとした。

[0044] 上記評価用インクをピエゾ方式オンデマント型インクジェットヘッドでペットボトル用ポリエチレンキャップの天面上に吐出し、ドライヤーにてキャップ天面が70~130℃程度の温度になるように1~5秒熱を加え、乾燥及び硬化を行なった。

このようにして作成したサンプルについて、硬化性を判定した。

硬化性評価は、次のようにして行った。

[0045] 硬化性の評価 ;

印刷キャップ単体の印刷面を、王子コンテナ(株)製の厚み4 mmの段ボール紙に、重さ1 kgの荷重をかけて接触させた状態で、一定の速度で60 mmの距離を1分間に45往復の速度で(株)東洋精機製作所製の摺動試験機にて摺動試験を行った。試験は100往復とし、試験後に印刷面のインクの剥離状態を視覚評価した。

◎ :剥離が認められなかった。

○ :剥離が認められたが、剥離面積は印刷面積に対し5%以内である。

X :剥離が認められ、剥離面積は印刷面積に対し6%以上である。

◎、○が許容範囲内、Xを許容範囲外である。

[0046] 次いで、ポリエステルポリオールを、N、○或いはPに代えた以外は、上記と同様にして、評価用インクを調製し、硬化性を判定した。

以上の硬化性の評価結果を、用いたポリエステルポリオール毎に示すと、

以下のとおりである。

ポリエステルポリオール

硬化性評価

M

○

N

○

○

◎

P

◎

## 請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルポリオールとブロック化されたポリイソシアネートとが揮発性有機溶剤に溶解乃至分散されている液からなり、該ポリエステルポリオールは、数平均分子量が8000以下、水酸基価 (KOH mg/g) が17～50の範囲にあり、且つ70℃以下のガラス転移点 (Tg) を有していることを特徴とするインクジェット用インク。
- [請求項2] 前記ポリイソシアネートが、3以上の官能基を有している請求項1に記載のインクジェット用インク。
- [請求項3] 前記ポリイソシアネートが、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート (IPDI) から成る群より選択された少なくとも1種を構成単位とする請求項2に記載のインクジェット用インク。
- [請求項4] 前記ポリイソシアネートは、活性メチレン化合物により末端がブロック化されている請求項1に記載のインクジェット用インク。
- [請求項5] 前記揮発性溶剤としてジエチレングリコールジエチルエーテルが使用されている請求項1に記載のインクジェット用インク。
- [請求項6] さらに、顔料を含有している請求項1に記載のインクジェット用インク。
- [請求項7] プラスチック製或いは非金属製の成形品の表面にインクジェット印刷像を形成する印刷方法において、  
請求項1に記載のインクジェット用インクを使用し、  
該インクを用いてのインクジェット印刷により前記成形品の表面に印刷層を形成し、  
次いで前記成形品の表面を70～130℃の温度に加熱することにより、前記印刷層を固定すること、

を特徴とする印刷方法。

[請求項 8] 前記成形品としてプラスチック製のものを使用する請求項 7 に記載の印刷方法。

[請求項 9] 前記成形品の少なくとも表面がポリオレフィン製である請求項 8 に記載の印刷方法。

[請求項 10] 前記成形品がポリオレフィン製キャップであり、該キャップの天面外面にインクジェット印刷を行う請求項 9 に記載の印刷方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C09D1 1/30 (2014.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i, B41M5/52 (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)  
 C09D11/30 B41J2/01, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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.
A	JP 2008-208340 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), claims 1, 8; paragraphs [0039], [0216] (Family: none)	1-6
A	WO 2002/100652 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 19 December 2002 (19.12.2002), claim 6 & US 2003/0179269 A1 & EP 1398164 A1	1-6
A	JP 2001-279149 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 10 October 2001 (10.10.2001), claim 1; paragraph [0016] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"G" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 July, 2014 (07.07.14)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2014 (15.07.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 060827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-011342 A (Alcoa Closure Systems Japan, Ltd.), 15 January 2003 (15-01.2003), claims 1 to 6 (Family: none)	7-1
A	JP 2005-335765 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd., Japan Crown Cork Co., Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), claims ; paragraph [0035] (Family: none)	1-10

○

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D1 1/30 (2014. 01) i, B41J2/01 (2006. 01) i, B41M5/00 (2006. 01) i, B41M5/50 (2006. 01) i, B41M5/52 (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. C09D1 1/30, B41J2/01, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52

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 1 9 2 2 -  
 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2  
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 -  
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2

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

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
A	JP 2008-208340 A (東洋インキ製造株式会社) 2008. 09. 11 請求項 1、8、段落 39、216 (ファミリーなし)	1-6
A	Wo 2002/100652 A1 (関西ペイント株式会社) 2002. 12. 19 請求項 6 & US 2003/0179269 A1 & EP 1398164 A1	1-6

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

- 「」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
- 「」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
- 「」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)
- 「」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「」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
- 「」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
- 「」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
- 「」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

0 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)  
 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
 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)

桜田 政美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

3 7 7 1

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
A	JP 2001-279149 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 10. 10 請求項 1、段落 16 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-011342 A (株式会社アルコア・クロージャー・システムズ) 2003. 01. 15 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	7-10
A	JP 2005-335765 A (東洋製罐株式会社、日本クラウンコルク株式会社) 2005. 12. 08 特許請求の範囲、段落 35 (ファミリーなし)	1-10