

(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/014017 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069386
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 17 日(17.07.2013)
- (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 2012-159891 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) 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 1 丁目 2 3 番 3 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 水谷 真也(MIZUTANI Shinya); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 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 1 丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 廣瀬 忠司(HIROSE Tada-shi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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, IS, JP, 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, 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))

(54) Title: PHOTOCURABLE INK COMPOSITION FOR INKJET PRINTING AND PRINTED MATERIAL

(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及び印刷物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a photocurable ink composition for inkjet printing, which has excellent curability with respect to light emitting diode (LED) light and good adhesion to a polyvinyl chloride sheet such as a tarpaulin or vinyl chloride resin sheet, and which is capable of suppressing the occurrence of cockling, while achieving a good balance between safety and good ejection stability from an inkjet head for low-viscosity inks at room temperature; and a printed material. The present invention is a photocurable ink composition for inkjet printing, which contains a photopolymerizable compound and a photopolymerization initiator. This photocurable ink composition for inkjet printing is characterized in that: a specific amount of a vinyloxy ethoxy ethyl acrylate and a specific amount of a benzyl acrylate are contained as the photopolymerizable compound; a compound the initiator function of which is developed by light having a wavelength of 450-300 nm is contained as the photopolymerization initiator; the photocurable ink composition for inkjet printing has a flash point of 70°C or more and a viscosity at 25°C of 5 mPa·s or less; and the photocurable ink composition for inkjet printing additionally contains 50% by mass or more of a monofunctional monomer.

(57) 要約: 発光ダイオード (LED) 光に対する硬化性に優れ、ターポリンや塩化ビニル樹脂シート等のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が良好で、コックリングが起きることを抑制でき、低粘度対応のインクジェットヘッドから、常温で良好な吐出安定性と安全性とを両立することができる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、及び、印刷物を提供することを目的とする。本発明は、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、上記光重合性化合物として、ビニロキシエトキシエチルアクリレート、及びベンジルアクリレートを特定量含有し、上記光重合開始剤として、波長 450 ~ 300 nm の光により開始剤機能が発現する化合物を含有し、引火点が 70°C 以上、25°C における粘度が 5 mPa・s 以下であり、更に、単官能モノマーを 50 質量% 以上含有することを特徴とする光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

WO 2014/014017 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及び印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物及び印刷物に関する。更に詳しくは、発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線による硬化性に優れ、ポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性が良好で、コックリングが起きることを十分に抑制でき、かつ、非常に低粘度でありながら高い引火点及び低皮膚刺激性を持つことにより、インクジェットヘッドをより低いエネルギー（低電力、無加熱）で駆動させたり、高周波化による高速印字や、更にノズルを微細化して、微細液滴を多数射出させたりすることが可能となると共に、安全性を向上することができる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、及び印刷物に関する。

背景技術

[0002] 最近、広い画像面積を必要とする屋外の大型宣伝広告等の製作分野でインクジェット記録方式が利用される機会が多くなっている。これらに使用される基材としては、塩化ビニル樹脂そのものからなるシートや複合材料のターポリンシート等のように、野外の使用に耐える強靱なポリ塩化ビニル系シートが使用されている。そして、このポリ塩化ビニル系シートに印字するインクジェット印刷用インクとしては、例えば、揮発成分を用いない光硬化型のインクジェット印刷用インク組成物が提案されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

[0003] また、特許文献1、特許文献2等に記載のインクジェット印刷用インク組成物は、光源として従来から一般的に使用されているメタルハライドランプ等の高いエネルギーの光源を使用して硬化させている。ところが、メタルハライドランプ等の高いエネルギーの光源を使用した場合には、オゾンの発生や照射装置の大型化、ランプ寿命が短い等の問題を有していた。

このため、近年、光源として低いエネルギーの発光ダイオードランプ（LEDランプ）が使用されている。

そこで、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、低エネルギーでも十分な硬化性や印刷性能（密着性、コックリングの改善等）及び安全性（引火点、皮膚刺激性等）も要求され、これらに対応できる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が提案されている。

[0004] このような光硬化型インクジェット印刷用インクとしては、例えば、（１）顔料、ベンジルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、分子内に２個の光重合性官能機及び２個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物、光重合開始剤、及び、増感剤を含有する引火点が70℃以上の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物（特許文献3参照）や、（２）顔料、分子内に（メタ）アクリレート基とビニルエーテル基を有する化合物、（メタ）アクリル化アミン化合物、（メタ）アクリル化アミン化合物以外のヒンダートアミン化合物、及び、光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物（特許文献4参照）や、（３）顔料、特定量の分子内に（メタ）アクリレート基とビニルエーテル基とを有する化合物、及び、特定量のN-ビニルカプロラクタム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（実施例では、全て、フェノキシアクリレート及び／又は多官能アクリレートを併用、特許文献5参照）等が用いられている。

[0005] ここで、近年、省エネルギー化はインクジェットプリンターにも及んでおり、より少ないエネルギーで駆動するタイプのインクジェットヘッドが開発されている。また、インクジェットヘッドの駆動周波数を高めて、高速で印字を可能にする方法や、高精細で粒状感をなくした記録画像を得るために、微細液滴を多数射出するタイプのインクジェットヘッドの開発も進められている。

このようなアイデアを実現させるために、インク組成物は低粘度であることが必要となる。何故なら、インクジェット記録方式では、インク組成物をノズル内に充填し、ヘッドの内圧によってインク組成物をノズル外へ吐出する

。したがって、インク組成物をノズル内に充填完了するまでの時間は印字速度に、吐出に必要な内圧の大きさは駆動エネルギーに直結する。

そして、このノズル内の充填にかかる時間や吐出に必要な内圧の大きさは、インク組成物の粘度に大きく支配される。すなわち、インク組成物が低粘度であると、充填時間は短くなり、また、内圧も低く抑えることができる。更にノズルの微細化を図ると、充填により長い時間がかかるために、インク組成物が低粘度であることが極めて重要となる。

[0006] ところが、特許文献3～5に記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、相対的に粘度が高く、上記のアイデアに対応するものではなかった。

なお、インク組成物を加温・加熱する方法を利用すると、インク性能をそのままに低粘度化することはできるが、加温・加熱に余分なエネルギーを必要とするうえに、インクジェットヘッドを損傷させる原因となる等の問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-067991号公報

特許文献2：特開2006-169419号公報

特許文献3：国際公開2010/143738号

特許文献4：特開2012-092291号公報

特許文献5：特開2012-116934号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで本発明の課題は、発光ダイオード（LED）光に対する硬化性に優れ、ターポリンやポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性が良好で、コックリングが起きることを抑制でき、低粘度かつ高い引火点を有し、低皮膚刺激性である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を提供して、優れた性

能を有するインク組成物を、より低いエネルギーで、また、高速・高精細で印字可能とすることである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、光重合性化合物として、ビニロキシエトキシエチルアクリレートとベンジルアクリレートとを特定量含有し、更に単官能モノマーを50質量%以上含有し、かつ、光重合開始剤として、波長450～300nmの光により開始剤機能が発現する化合物を使用することにより、発光ダイオード（LED）光に対する硬化性に優れ、ターポリンや塩化ビニル樹脂シート等のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が良好で、コックリングが起きることを十分に抑制でき、更に低粘度対応のインクジェットヘッドからの常温での良好な吐出安定性と安全性を両立させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、少なくとも、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、上記光重合性化合物として、ビニロキシエトキシエチルアクリレートと、ベンジルアクリレートとを含有し、上記ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量が、4～40質量%、上記ベンジルアクリレートの含有量が、10～65質量%であり、上記光重合開始剤として、波長450～300nmの光により開始剤機能が発現する化合物を含有し、JIS K2256に準拠した方法でセタ密閉式引火点測定装置を用いて測定したときの引火点が70℃以上であり、粘度（25℃）が5mPa・s以下であり、更に、単官能モノマーを50質量%以上含有することを特徴とする光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

[0011] また、本発明は、更に、増感剤として、波長400nm以上の光により増感機能が発現する化合物を含有することが好ましい。

また、本発明は、上記ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に15～40質量%、上記ベンジルアクリレートの含有量は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成

物中に20～55質量%含有することが好ましい。

また、本発明は、更に、N-ビニルカプロラクタムを5～35質量%含有することが好ましい。

また、本発明は、更に、イソボニルアクリレートを経硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に5～20質量%含有することが好ましい。

[0012] また、本発明は、ポリ塩化ビニル系シートに上記記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を1～20 μ mの膜厚で印刷した後、光硬化して得られることを特徴とする印刷物でもある。

以下、本発明を詳細に説明する。

[0013] 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、光重合性化合物として、ビニロキシエトキシエチルアクリレート、及び、ベンジルアクリレートを含む。

上記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中にビニロキシエトキシエチルアクリレート、及び、ベンジルアクリレートを特定量含有させることにより、発光ダイオード（LED）光に対する硬化性に優れ、ターポリンや塩化ビニル樹脂シート等のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が良好で、コックリングが起きることを十分に抑制できる。更に、粘度が5 mPa・s以下と低粘度でありながら高い引火点及び低皮膚刺激性を維持することが可能となる。また、省エネルギー、高速・高精細対応のインクジェットヘッドからの常温で良好な吐出安定性を有するものとなる。

なお、本明細書において粘度とは、下記方法により測定される値を意味する。

E型粘度計（商品名：RE100L型粘度計、東機産業社製）を用いて、25℃、50 rpmの条件で測定した粘度である。

[0014] 本発明において、上記ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量は、4～40質量%である。上記ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量が4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を用いて形成した印刷物のイソプロピルアルコール（IPA）等の溶

剤に対する耐溶剤性が低下する。一方、40質量%を超えると、ポリ塩化ビニル樹脂シートに対する密着性が低下する。上記ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量の好ましい範囲は、15～40質量%である。

[0015] また、本発明において、上記ベンジルアクリレートの含有量は、10～65質量%である。上記ベンジルアクリレートの含有量が10質量%未満であると、ポリ塩化ビニル樹脂シートに対する密着性が低下する。一方、65質量%を超えると、イソプロピルアルコール（IPA）等の溶剤に対する耐溶剤性が低下する。上記ベンジルアクリレートの含有量の好ましい範囲は、20～55質量%である。

[0016] 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、上記光重合性化合物として、25℃における粘度が5 mPa・s以下の単官能モノマーを、引火点が低下しない範囲で併用することもできる。

上記25℃における粘度が5 mPa・s以下の単官能モノマーとしては、例えば、2-メトキシエチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソデシルアクリレート、オクチル／デシルアクリレート等が挙げられる。これらの粘度が5 mPa・s以下の単官能モノマーは、一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

[0017] 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、光重合性化合物としてN-ビニルカプロラクタムを含有することが好ましい。上記N-ビニルカプロラクタムは、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が後述する顔料を含有する場合、該顔料として白色顔料以外の顔料を使用する場合は、必須成分として含有し、顔料として白色顔料を使用する場合は、必要に応じて含有させることができる。

白色以外の顔料を含有する場合、上記N-ビニルカプロラクタムの含有量は、5～35質量%であることが好ましい。上記含有量が5質量%未満であると、ポリ塩化ビニルシートへの密着性が低下する。一方、35質量%を超えると硬化性が低下する。上記N-ビニルカプロラクタムの含有量のより好ましい下限は10質量%、より好ましい上限は30質量%である。白色顔料を

使用する場合、上記N-ビニルカプロラクタムの含有量は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に0～35質量%であることが好ましい。

[0018] 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性化合物として、イソボルニルアクリレートを更に含有することが好ましい。上記イソボルニルアクリレートを更に含有することで、後述する顔料を含有する場合、該顔料の分散安定性をより優れたものにすることができる。

上記イソボルニルアクリレートの含有量は、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に5～30質量%が好ましい。上記イソボルニルアクリレートの含有量が5質量%未満であると、タックを十分に抑制できないことがある。一方、30質量%を超えるとポリ塩化ビニルシートへの密着性が低下する。上記イソボルニルアクリレートの含有量のより好ましい下限は10質量%、より好ましい上限は20質量%である。

[0019] 本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を構成する光重合性化合物として、本発明の性能、特に引火点を低下させず、25℃における粘度が5 mPa・sを超えず、ポリ塩化ビニルシートへの密着性を低下させないような含有量で、上述した光重合性化合物以外の他の光重合性化合物を併用することも可能である。この様な他の光重合性化合物としては、エチレン性二重結合含有化合物であれば、単官能モノマー、多官能モノマー、プレポリマー、オリゴマー等、特に制限なく使用できる。

[0020] 上記他の光重合性化合物としては、具体的には、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化1,6-ヘキサンジオールジ(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、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオール

ルジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（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、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（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、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（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、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、トリ（2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート）トリ（メタ）アクリレート、プロポキシレートグリセリルトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールオリゴ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールオリゴ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールオリゴ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンオリゴ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールオリゴ（メタ）アクリレート、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、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4

ーヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メチルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート及びこれらがエチレンオキサイド（EO）又はプロピレンオキサイド（PO）で変性されたもの等が挙げられる。これら他の光重合性化合物は、一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。また、これらの中でも、低臭気、低皮膚刺激性のものを使用することが安全性の面から好ましい。なお、本明細書において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを意味する。

[0021] 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、上記光重合性化合物として単官能モノマーを50質量%以上含有する。上記単官能モノマーの含有量が50質量%未満であると、ポリ塩化ビニル樹脂シートに対する密着性が低下する。上記単官能モノマーの含有量の上限は、85質量%であることが好ましい。85質量%を超えると、イソプロピルアルコール（IPA）等の溶剤に対する耐溶剤性が低下することがある。上記単官能モノマーの含有量のより好ましい範囲は、50～78質量%である。

[0022] 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、450～300nmの波長の光により開始剤機能が発現する光重合開始剤（化合物）を含有する。なお、上記「450～300nmの波長の光により開始剤機能が発現する」とは、450～300nm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、更に発光ダイオード（LED）光に対する硬化性を付与することができる。

[0023] 上記光重合開始剤としては、具体的には、2, 4, 6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン系開始剤(例えば、商品名TAZ-204、みどり化学社製)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(商品名: TPO、Lamberti社製)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(商品名: IRGACURE 819、チバ・スペシャリティケミカルズ社製)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。

[0024] 上記光重合開始剤は、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に3~20質量%含有することが好ましい。上記光重合開始剤の含有量が3質量%未満では、発光ダイオード(LED)光に対する硬化性が充分でないことがある。一方、20質量%を超えると、光重合開始剤としての効果の向上が見られず、過剰添加となり好ましくない。上記光重合開始剤の含有量は、3~13質量%であることがより好ましい。

[0025] 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、400nm以上の波長の光により増感機能が発現する増感剤(化合物)を含有することが好ましい。

なお、上記「400nm以上の波長の光により増感機能が発現する」とは、400nm以上の波長域で光吸収特性を有することをいう。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発光ダイオード（LED）光に対する硬化性を促進させることができる。しかし、上記増感剤の有する色によっては、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が退色や変色する原因となることがある。したがって、上記増感剤は、目的とする光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の色特性に応じて適宜使用することが好ましい。

[0026] 上記増感剤としては、例えば、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誘導体、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、アントラセン誘導体としては、DBA、DEA（川崎化成工業社製）、チオキサントン系増感剤としては、DET X、IT X（LAMBS ON社製）等が例示できる。

このような増感剤の含有量は、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に好ましくは0.5～3質量%の範囲である。増感剤の含有量が0.5質量%未満では、発光ダイオード（LED）光に対する硬化性が充分でないことがある。一方、3質量%を超えると、効果の向上が見られず、過剰添加となり好ましくない。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、上記光重合開始剤、上記増感剤に加えて、上記以外の公知の光重合開始剤、増感剤を加えることも可能である。

[0027] 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、必要に応じ着色剤、顔料分散剤を含有させることができる。

[0028] 上記着色剤としては、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、インク組成物に良好に分散し、耐光性の優れた顔料が好適に用いられる。上記顔料としては、有機顔料又は無機顔料のいずれであってもよい。

具体的には、有機顔料としては、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。

[0029] 上記無機顔料としては、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。

上記無機顔料は、本発明の光硬化型インクジェット印刷インク組成物中に 1 ～ 20 質量%含有することが好ましい。上記無機顔料の含有量が 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、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粘度特性に悪影響を与える傾向がある。

[0030] 上記顔料分散剤としては、顔料の分散性、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。

[0031] 上記顔料分散剤は、使用する全顔料 100 質量部に対して、1 ～ 200 質量部含有することが好ましい。上記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。上記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。

[0032] 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、界面活性剤、粘度低下剤、酸化防止剤、老化防止剤、架橋促進剤、重合禁止剤、可塑剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、保湿剤等が挙げられる。

[0033] 以上の構成材料から得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は、JIS K 2265に準拠した方法でセタ密閉式引火点測定装置を使用して測定した引火点が70℃以上である。このような引火点を有することで、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、GHSにいう引火性液体区分4に相当するレベルとすることができ、低引火性といった安全性に優れる。

[0034] 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25℃における粘度が、5 mPa・s以下である。このような粘度を有することで、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、省エネルギーや高速・高精細対応のインクジェットヘッドからの常温での吐出安定性が良好となる。

[0035] 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、発光ダイオード（LED）光に対する硬化性、塩化ビニル系シートに対する密着性、コックリング防止性、省エネルギーや高速・高精細対応のインクジェットヘッドからの常温での良好な吐出安定性及び高い引火点、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るものである。これらの効果は、上述した特定の光重合性化合物を特定量含有させるとともに、上記光重合開始剤を含むことで得ることができる。

[0036] 本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を調製する方法としては特に限定されず、上述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、顔料を用いる場合は、顔料、顔料分散剤及び光重合性化合物を混合することにより、予めコンクベースインクを得て、そこに所望の組成となるよう光重合性化合物、光重合開始剤等の成分を添加して調製することもできる。

[0037] 本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を印字する基材として

は、ターポリンや塩化ビニル樹脂シート等のポリ塩化ビニル系シートが好ましいが、従来から紫外線インクジェット印刷用インク組成物に印字されている基材（紙、プラスチックフィルム、カプセル、ジェル、金属箔、ガラス、木材、布等）であれば問題なく印字できる。

[0038] 本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を印字、硬化する方法としては、具体的には、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を低粘度対応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光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を光で露光し硬化させる。

例えば、基材への吐出（画像の印字）は、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物をインクジェット記録方式用プリンター装置のプリンターヘッドに供給し、この低粘度対応のプリンターヘッドから基材に塗膜の膜厚が、例えば、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ となるように該インク組成物を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光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に光を照射することにより行うことができる。

[0039] 本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を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、従来から使用されてい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、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に更に導電性付与剤を加え電導度の調節をする。

[0040] 上記塗膜の硬化における光源としては、紫外線、電子線、可視光線、発光ダイオード（LED）等を挙げることができる。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、光源としてLEDを用いた場合であっても優れた硬化性を得ることができる。また、LEDを使用するとオゾンが発生させることなく低エネルギーで上記塗膜を硬化できる。LEDによる光は、波長ピークが $420 \sim 365 \text{ nm}$ の範囲内にある活性エネルギー線であることが

好ましい。このようにして得られる印刷物も本発明の一つである。

[0041] すなわち、本発明の印刷物は、ポリ塩化ビニル系シートに、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の膜厚で印刷した後、光硬化して得られることを特徴とする印刷物である。本発明の印刷物において、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を用いた印刷物の膜厚は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 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を用いた印刷物の膜厚が、 $1 \mu\text{m}$ 未満であると、酸素阻害の影響を受け易くなる。一方、 $20 \mu\text{m}$ を超えると内部硬化が低下する傾向となる。

発明の効果

[0042] 本発明によれば、発光ダイオード（LED）光に対する硬化性に優れ、ターポリンや塩化ビニル樹脂シート等のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が良好で、コックリングが起きることを抑制でき、低粘度対応のインクジェットヘッドから、常温で良好な吐出安定性と安全性とを両立することができる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、及び、印刷物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0043] 以下に実施例を挙げて本発明を更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。

[0044] 以下の実施例、比較例で使用した材料は次の通りである。

<顔料分散剤>

アジスパー（登録商標）PB821（味の素株式会社製）

ソルスパース56000（日本ルーブリゾール社製）

<光重合性化合物>

CN371：（REACTIVE AMINE COINITIATOR、SARTOMER社製、アミン価137、アミノ基2個とアクリロイル基2個含有）

V#160：ベンジルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

イソブチルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

イソオクチルアクリレート（SARTOMER社製）

イソデシルアクリレート（SARTOMER社製）

オクチル／デシルアクリレート（SARTOMER社製）

トリエチレングリコールジビニルエーテル（ISPジャパン社製）

VEEA：ビニロキシエトキシエチルアクリレート（日本触媒社製）

V-CAP：N-ビニルカプロラクタム（ISPジャパン社製）

IBXA：イソボルニルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

2MTA：2-メトキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

HDDA：1，6-ヘキサンジオールジアクリレート（ダイセル・サイテック社製）

<光重合開始剤>

TPO：2，4，6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide（Lamberti社製）

<増感剤>

DETX：2，4-ジエチルチオキサントン

<添加剤>

BYK-315（シリコーン添加剤、BYK Chemie社製）

[0045] <実施例1～21及び比較例1～6>

<光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の調製>

<ブラック>

顔料（ピグメントブラック7）と顔料分散剤（アジスパーPB821）と光重合性化合物（IBXA）とを配合比率（質量比）が20／8／72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コンクベースを得た。得られたコンクベースを用いて、表1の配合組成（質量%）となるように各成分を配合し、実施例1～13及び18、比較例1～6の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得た。

[0046] <イエロー>

顔料（ピグメントイエロー 150）と顔料分散剤（ソルスパス 56000、日本ルーブリゾール社製）と光重合性化合物（IBXA）とを配合比率（質量比）が 16 / 6.4 / 77.6 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 0.5 mm のジルコニアビーズを使用）を用いて分散させてコンクベースを得た。得られたコンクベースを用いて、表 1 の配合組成（質量％）となるように各成分を配合し、実施例 14 の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得た。

[0047] <シアン>

顔料（ピグメントブルー 15 : 4）と顔料分散剤（ソルスパス 56000、日本ルーブリゾール社製）と光重合性化合物（IBXA）とを配合比率（質量比）が 20 / 8 / 72 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 0.5 mm のジルコニアビーズを使用）を用いて分散させてコンクベースを得た。得られたコンクベースを用いて、表 1 の配合組成（質量％）となるように各成分を配合し、実施例 15 及び実施例 19 の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得た。

[0048] <マゼンタ>

顔料（ピグメントレッド 122）と顔料分散剤（ソルスパス 56000、日本ルーブリゾール社製）と光重合性化合物（イソボルニルアクリレート）とを配合比率（質量比）が 16 / 9.6 / 74.4 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 0.5 mm のジルコニアビーズを使用）を用いて分散させてコンクベースを得た。得られたコンクベースを用いて、表 1 の配合組成（質量％）となるように各成分を配合し、実施例 16 及び実施例 20 の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得た。

[0049] <ホワイト>

酸化チタンと顔料分散剤（アジスパー PB821）と光重合性化合物（IBXA）とを配合比率（質量比）が 40 / 4 / 56 となるように配合した混合物を、アベックスミル（メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズ

を使用)を用いて分散させてコンクベースを得た。得られたコンクベースを用いて、表1の配合組成(質量%)となるように各成分を配合し、実施例17及び実施例21の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得た。

[0050] [光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の粘度の測定]

実施例1～21、比較例1～6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℃、50rpmの条件の条件で、粘度を測定した。結果を表2に示す。

[0051] [光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の引火点の測定]

実施例1～21、比較例1～6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について、JIS K2265に準拠した方法に従って、セタ密閉式引火点測定試験器を使用して、アルミニウムブロックで一定温度に保持し、引火点の測定を行った。結果を表2に示す。

[0052] [光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の性能評価]

実施例1～21、比較例1～6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をポリ塩化ビニルシート(Frontlit Glossy 120g、Cooley社製)に#4のバーコーターで塗布した。次いでヘレウス社製Z-8ランプ(水銀ランプ)又はフォセオン・テクノロジー社製LEDランプを用いて硬化させた。下記の方法で、Z-8硬化速度、LED硬化速度、密着性、耐溶剤性、コックリング性を評価した。結果を表2に示す。

[0053] (硬化速度)

ヘレウス社製Z-8ランプ(水銀ランプ)を用いて、60W×23m/min、距離13cm(UV積算光量30mJ/cm²)の照射条件で表面のタックがなくなるまでのパス回数にて評価した。

[0054] (LED硬化速度)

フォセオン・テクノロジー社製LEDランプにて、1秒間40mJ/cm²となる照射条件で表面のタックがなくなるまでの回数にて評価した。

[0055] (密着性)

各塗膜をクロスカットし、セロハンテープによりインキの剥離具合を以下の基準で評価した。

○：塗膜の取られなし

△：80%以上、100%未満の塗膜の取られあり

×：80%未満の塗膜の取られあり

[0056] (耐溶剤性)

学振型堅牢度試験機（大栄科学精器製作所製）を用いて、イソプロピルアルコール（IPA）をしみ込ませた晒し布で500g×10回塗膜を擦ったときの、塗膜の取られ具合を以下の基準で評価した。

○：塗膜の取られなし

△：塗膜が少し取られる

×：塗膜の取られあり

[0057] (コックリング性)

ポリ塩化ビニルシート（Flontlit Glossy 120g、Cooley社製）に#12のバーコーターにて塗布し、UV照射して得られたシートの裏面のしわ（収縮具合）を以下の基準で評価した。

○：非塗工部同様塗工部に収縮がない状態

×：非塗工部に比べ塗工部に収縮があり盛り上がっている状態

[0058] (光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の吐出安定性)

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記録装置と、上記実施例1～21、比較例1～6の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物とを24時間おき、装置及びインク組成物の温度を25℃とした。その後25℃の雰囲気温度下で、それらを用いてポリ塩化ビニルシート（Flontlit Glossy 120g、Cooley社製）上へ連続して印字を行い、吐出性安定性の評価を行った。

○：印刷の乱れがなく、安定して吐出できるもの

×：印刷の乱れがある、又は安定して吐出できないもの

[0059] (有害性情報)

化学品の分類及び表示に関する国際的調和システム（G H S）より判断した
。

[0060]

[0062] 表 2 に示される通り、実施例 1 ～ 2 1 に係る光硬化型インクジェット印刷用インク組成物では、いずれも引火点が 7 0℃以上であるにもかかわらず、発光ダイオード（L E D）のような低出力ランプを使用した場合であっても実用的な硬化性を持ち、密着性、耐溶剤性、コックリング防止性、吐出安定性、安全性に優れていた。一方、比較例 1 ～ 6 に係る光硬化インクジェット印刷用インク組成物では、引火点が 7 0℃未満となったり、耐溶剤性や、吐出安定性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明によれば、発光ダイオード（L E D）光に対する硬化性に優れ、ターポリンや塩化ビニル樹脂シート等のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が良好で、コックリングが起きることを抑制でき、低粘度対応のインクジェットヘッドから、常温で良好な吐出安定性と安全性とを両立することができる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、及び、印刷物を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、光重合性化合物及び光重合開始剤を含有し、
前記光重合性化合物として、ビニロキシエトキシエチルアクリレート
と、ベンジルアクリレートとを含有し、
前記ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量が、4～40質
量%、前記ベンジルアクリレートの含有量が、10～65質量%であ
り、
前記光重合開始剤として、波長450～300nmの光により開始剤
機能が発現する化合物を含有し、
JIS K2256に準拠した方法でセタ密閉式引火点測定装置を用
いて測定したときの引火点が70℃以上であり、粘度（25℃）が5
mPa・s以下であり、
更に、単官能モノマーを50質量%以上含有する
ことを特徴とする光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。
- [請求項2] 更に、増感剤として、波長400nm以上の光により増感機能が発現
する化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の光硬化型イン
クジェット印刷用インク組成物。
- [請求項3] ビニロキシエトキシエチルアクリレートの含有量が15～40質量%
、前記ベンジルアクリレートの含有量が20～55質量%であること
を特徴とする請求項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] 更に、N-ビニルカプロラクタムを5～35質量%含有することを特
徴とする請求項1、2又は3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] 更に、イソボニルアクリレートを5～20質量%含有することを特徴
とする請求項1、2、3又は4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6] ポリ塩化ビニル系シートに請求項1、2、3、4又は5記載の光硬化

型インクジェット印刷用インク組成物を1～20 μm の膜厚で印刷した後、光硬化して得られることを特徴とする印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01) 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)

C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012-126885 A (Seiko Epson Corp.), 05 July 2012 (05.07.2012), claims; paragraphs [0029] to [0037], [0048] to [0050], [0053], [0055], [0059] to [0067], [0089], [0091], [0096], [0097]; examples & US 2012/0113201 A1	1-6
A	WO 2010/143738 A1 (Sakata INX Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims; examples & US 2012/0270018 A1 & EP 2441808 A1 & AU 2010259509 A & CN 102459479 A & KR 10-2012-0062677 A	1-6

☒ 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
28 August, 2013 (28.08.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069386

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 2012-92291 A (Seiko Epson Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; examples & US 2012/0083545 A1	1-6
A	JP 2012-116934 A (Seiko Epson Corp.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; examples & JP 2012-116928 A & US 2012/0133059 A1 & CN 102558958 A	1-6
P, X	JP 2012-236966 A (Seiko Epson Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; examples & US 2012/0274717 A1 & CN 102757693 A & JP 2012-255045 A	1-6
P, X	JP 2013-60548 A (Seiko Epson Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; examples & US 2013/0010039 A1 & EP 2543707 A1 & CN 102863847 A & JP 2013-036020 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. C09D11/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2012-126885 A（セイコーエプソン株式会社）2012.07.05, 特許請求の範囲, 【0029】 - 【0037】, 【0048】 - 【0050】, 【0053】, 【0055】, 【0059】 - 【0067】, 【0089】, 【0091】, 【0096】, 【0097】, 実施例 & US 2012/0113201 A1	1-6
A	WO 2010/143738 A1（サカティンクス株式会社）2010.12.16, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0270018 A1 & EP 2441808 A1 & AU 2010259509 A & CN 102459479 A & KR 10-2012-0062677 A	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

「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

2 8 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

服部 芙美

4 V

4 7 6 9

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

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 2012-92291 A (セイコーエプソン株式会社) 2012.05.17, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0083545 A1	1-6
A	JP 2012-116934 A (セイコーエプソン株式会社) 2012.06.21, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2012-116928 A & US 2012/0133059 A1 & CN 102558958 A	1-6
P, X	JP 2012-236966 A (セイコーエプソン株式会社) 2012.12.06, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0274717 A1 & CN 102757693 A & JP 2012-255045 A	1-6
P, X	JP 2013-60548 A (セイコーエプソン株式会社) 2013.04.04, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2013/0010039 A1 & EP 2543707 A1 & CN 102863847 A & JP 2013-036020 A	1-6