

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6748449号  
(P6748449)

(45) 発行日 令和2年9月2日(2020.9.2)

(24) 登録日 令和2年8月12日(2020.8.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/30 (2014.01)  
B41M 5/00 (2006.01)  
B41J 2/01 (2006.01)C09D 11/30  
B41M 5/00 120  
B41J 2/01 129  
B41J 2/01 501

請求項の数 3 (全 30 頁)

(21) 出願番号

特願2016-42476 (P2016-42476)

(22) 出願日

平成28年3月4日(2016.3.4)

(65) 公開番号

特開2017-155190 (P2017-155190A)

(43) 公開日

平成29年9月7日(2017.9.7)

審査請求日

平成31年2月7日(2019.2.7)

(73) 特許権者 306029349

ゼネラル株式会社

大阪府大阪市城東区中央二丁目15番20号

(74) 代理人 110002310

特許業務法人あい特許事務所

(72) 発明者 土屋 達郎

大阪府大阪市城東区中央二丁目15番20号 ゼネラル株式会社内

審査官 横山 敏志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク

(57) 【特許請求の範囲】

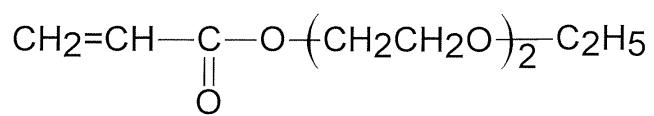
【請求項 1】

ラジカル重合性成分と光ラジカル重合開始剤とを含み、前記ラジカル重合性成分は、当該ラジカル重合性成分の総量の70質量%以上の割合で単官能モノマを含んでいるとともに、前記単官能モノマは、

式(1) :

【化1】

化1



10

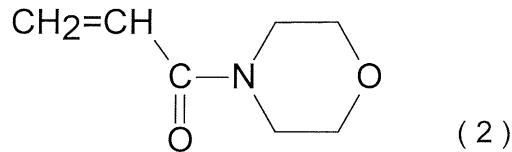
(1)

で表されるエトキシジエチレングリコールアクリレート、および

式(2) :

## 【化2】

化2



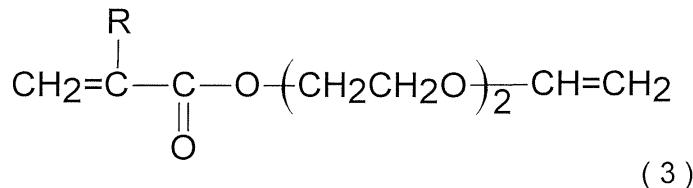
で表される4-アクリロイルモルホリン

10

を、質量比(1)/(2)で表して1.0以上、2.3以下の割合で、かつ両者を合計で、前記単官能モノマの総量の75質量%以上の割合で含み、なおかつ前記ラジカル重合性成分は、さらに式(3)：

## 【化3】

化3



20

〔式中、Rは水素原子またはメチル基を示す。〕

で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートを含んでおり、前記光ラジカル重合開始剤の質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は、17以上であるインクジェットインク。

## 【請求項2】

前記ラジカル重合性成分は、さらにテトラヒドロフルフリルアクリレート、およびイソボルニルアクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種を含んでいる請求項1に記載のインクジェットインク。

30

## 【請求項3】

前記光ラジカル重合開始剤を、前記ラジカル重合性成分の総量に対して質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)で表して50以下の割合で含んでいる請求項1または2に記載のインクジェットインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は光硬化性を有し、しかも光硬化後の延伸性に優れた絵柄や文字等を印刷しうるインクジェットインクに関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ラジカル重合性成分と光ラジカル重合開始剤とを含む光硬化性のインクジェットインクを用いて、インクジェット印刷法によって絵柄や文字等を印刷したのち、紫外線等の光を照射してラジカル重合性成分を光硬化反応(重合および架橋)させて、上記絵柄や文字等の耐性を向上する技術が普及している。

40

また近年、上記光硬化性のインクジェットインクを用いて、例えば真空成型法等による熱成形が可能なフィルムの表面に絵柄や文字等を印刷して光硬化させたのち、当該フィルムを所定の立体形状に熱成形したり(加飾成形)、曲げ伸ばしが容易な柔軟な基材の表面に印刷して光硬化させることで、絵柄や文字等を、上記基材の曲げ伸ばしに良好に追従できるようにしたりする技術が実用化されつつある。

50

**【0003】**

上記の用途に用いるインクジェットインクには、光硬化後の絵柄や文字等が延伸性に優れ、フィルムの熱成形や基材の曲げ伸ばし等に十分に追従して、ひび割れなどを生じないことが求められる。

そこで光硬化後の絵柄や文字等の延伸性を向上するべく、光硬化性のインクジェットインクの組成について種々検討されている。

**【0004】**

例えば特許文献1では、ラジカル重合性成分中に占める単官能モノマの割合を80～99.9重量%として光硬化後の絵柄や文字等の延伸性を向上することが検討されている。

また同様の目的で、例えば特許文献2ではラジカル重合性成分としてフェノキシエチルアクリレートと特定の単官能モノマとを併用することが、また特許文献3では特定の単官能モノマと2官能モノマとを所定の割合で併用することが、それぞれ提案されている。10

**【0005】**

しかし延伸性を考慮した上記従来のインクジェットインクはいずれも、特にインクジェットプリンタのノズルの先端から吐出されるインク滴の体積を小さく絞る、いわゆる低ドロップボリュームでのグラデーション等の印刷時に、当該グラデーションの低濃度部分等においてインクのチリ、すなわちインク滴がノズルの先端からまっすぐに吐出されずに上下左右に飛び散って絵柄や文字等を汚す不良を生じやすいという問題がある。

**【0006】**

また、光硬化性のインクジェットインクは光硬化させると一旦は黄変するものの、通常は黄色が徐々に薄くなって本来の色調に戻るのであるが、上記従来のインクジェットインクはいずれも黄色が抜けにくいため、例えば白は黄、青は緑を呈する等、本来の正しい色調を表示できない不良を生じやすいという問題もある。20

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0007】**

【特許文献1】特開2007-131755号公報

【特許文献2】WO2007/097049A1

【特許文献3】特開2012-188613号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

本発明の目的は、光硬化性や光硬化後の絵柄や文字等の延伸性に優れるだけでなく、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもインク滴の直進性が良くチリの不良を生じにくく、光硬化後に黄変が抜けやすく本来の正しい色調を表示できるインクジェットインクを提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0009】**

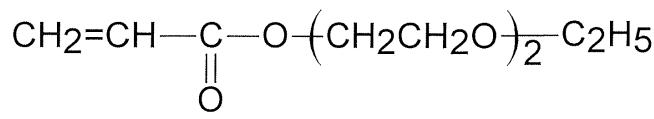
本発明は、ラジカル重合性成分と光ラジカル重合開始剤とを含み、前記ラジカル重合性成分は、当該ラジカル重合性成分の総量の70質量%以上の割合で単官能モノマを含んでいるとともに、前記単官能モノマは、30

式(1)：

**【0010】**

【化1】

化1



(1)

【0011】

で表されるエトキシジエチレングリコールアクリレート、および

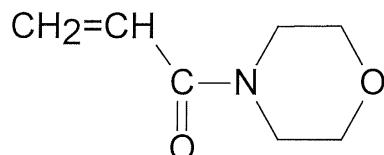
10

式(2)：

【0012】

【化2】

化2



(2)

20

【0013】

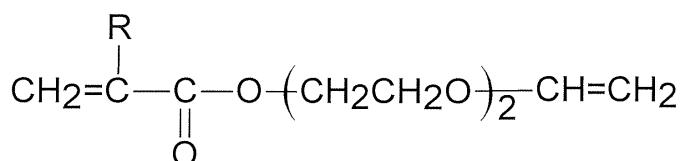
で表される4-アクリロイルモルホリン

を、質量比(1)/(2)で表して1.0以上、2.3以下の割合で、かつ両者を合計で、前記単官能モノマーの総量の75質量%以上の割合で含み、なおかつ前記ラジカル重合性成分は、さらに式(3)：

【0014】

【化3】

化3



(3)

30

【0015】

〔式中、Rは水素原子またはメチル基を示す。〕

で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートを含んでおり、前記光ラジカル重合開始剤の質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は、1.7以上であるインクジェットインクである。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、光硬化性や光硬化後の絵柄や文字等の延伸性に優れるだけでなく、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもインク滴の直進性が良くチリの不良を生じにくい上、光硬化後に黄変が抜けやすく本来の正しい色調を表示できるインクジェットインクを提供できる。

【0017】

本発明のインクジェットインクは、上記のようにラジカル重合性成分と光ラジカル重合開始剤とを含み、前記ラジカル重合性成分は、当該ラジカル重合性成分の総量の70質量

50

%以上の割合で単官能モノマを含んでいるとともに、前記単官能モノマは、前記式(1)で表されるエトキシジエチレングリコールアクリレート(以下「E C - A」と略記する場合がある。)、および式(2)で表される4-アクリロイルモルホリン(以下「A C M O」と略記する場合がある。)を、質量比(1) / (2)で表して1.0以上、2.3以下の割合で、かつ両者を合計で、前記単官能モノマの総量の75質量%以上の割合で含み、なおかつ前記ラジカル重合性成分は、さらに式(3)で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートを含んでおり、前記光ラジカル重合開始剤の質量比(ラジカル重合性成分の総量) / (光ラジカル重合開始剤)は、17以上であることを特徴とするものである。

## 【0018】

10

発明者の検討によると、従来の延伸性のインクジェットインクにおいてチリの不良を生じやすいのは、特に光硬化のための光源として波長域の狭いLED(発光ダイオード)を使用してもインクジェットインクに良好な光硬化性を付与するために、光重合開始剤を多量に含有させていることが主な原因である。

すなわち光重合開始剤が多いと、かかる多量の光重合開始剤は、見た目はモノマに溶けているものの、インクジェットインクの凝集力を低下させるため、ノズルから吐出される際に、インク滴を構成するインクジェットインクが飛び散りやすくなって、インク滴の直進性が低下しやすくなる。

## 【0019】

20

また従来のインクジェットインクにおいて黄変が解消されにくいのは、主に良好な光硬化性を確保するために使用しているアミン系のモノマに原因がある。

これに対し本発明によれば、上記のようにラジカル重合性成分の総量の70質量%以上を単官能モノマとすることで、光硬化後の絵柄や文字等の延伸性を確保できる。

また上記単官能モノマとして、本来的にノズルの内面等に対する親和性が低い(1)のE C - Aを選択して用いることでインク滴の直進性を確保できるとともに、単官能モノマの中では良好な光硬化性を有し、例えばLED等からの波長域の狭い光に対しても良好な硬化性を有する(2)のA C M Oを併用することで高い光硬化性を確保し、それによって光重合開始剤の量を少なくしてインク滴の直進性をさらに向上できる。

## 【0020】

30

さらに単官能モノマの総量の75質量%以上を、アミン系でなく光硬化後に黄変が抜けやすい(1)のE C - A、およびアミン系ではあるものの光硬化後に黄変が抜けやすい(2)のA C M Oとして光硬化後に黄変を抜けやすくできる。

しかも(1)のE C - A、および(2)のA C M Oと併用される、式(3)で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートは、選択的に(2)のA C M Oとの相溶性に優れ凝集しないため、それ自体が分子中にエチレンオキサイド部分を有し、ノズルの内面等に対する親和性が低いこと、および良好な光硬化性を有し、A C M Oと併用することでさらに高い光硬化性を確保して光重合開始剤の量をさらに少なくできることと相まって、インク滴の直進性をより一層向上できる。

したがって本発明によれば、光硬化性や光硬化後の絵柄や文字等の延伸性に優れるだけでなく、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもインク滴の直進性が良くチリの不良を生じにくい上、光硬化後に黄変が抜けやすく本来の正しい色調を表示できるインクジェットインクを提供できる。

## 【0021】

40

なお本発明において、(1)のE C - Aと(2)のA C M Oの質量比(1) / (2)が1.0以上、2.3以下に限定されるのは、下記の理由による。

すなわち、この範囲より(1)のE C - Aの割合が少ない場合には、当該E C - Aを選択して用いることによる、インク滴の直進性を向上する効果が得られない。

一方、上記範囲より(2)のA C M Oの割合が少ない場合には、当該A C M Oを選択して用いることによる、インクジェットインクに良好な光硬化性を付与し、それによって光重合開始剤の量を少なくしてインク滴の直進性を向上する効果が十分に得られない。

50

## 【0022】

そのため、いずれの場合にもチリの不良を生じやすくなる。

これに対し、(1)のEC-Aと(2)のACMOの質量比(1)/(2)を上記の範囲とすることにより、上述したようにインクジェットインクの良好な光硬化性を確保ししながらインク滴の直進性を向上して、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもチリの不良を生じにくくできる。

## 【0023】

なお、かかる効果をより一層向上することを考慮すると、上記質量比(1)/(2)は、上記の範囲でも2.0以下であるのが好ましい。

また本発明において、上記(1)のEC-Aと(2)のACMOの合計の配合割合が、単官能モノマの総量の75質量%以上に限定されるのは、合計の配合割合がこの範囲未満では、上述した2種のモノマを併用することによる効果が十分に得られないためである。

## 【0024】

また(1)(2)の2種のモノマの合計の配合割合が上記の範囲未満で、なおかつ併用する他の単官能モノマとしてACMO以外のアミン系のモノマを選択した場合には、光硬化後の黄変が抜けにくくなるといった問題を生じるおそれがあるためである。

これに対し、上記(1)(2)の2種のモノマの合計の配合割合を上記の範囲とすることにより、上述したようにインクジェットインクの良好な光硬化性を確保し、かつ光硬化後の黄変を抜けやすくしながら、さらにインク滴の直進性を向上して、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもチリの不良を生じにくくできる。

## 【0025】

なお、(1)(2)の2種のモノマの合計の配合割合の上限は特に限定されず、100質量%、すなわち単官能モノマの全量が2種のモノマであってもよい。

## 【0026】

ただしインクジェットインクの粘度を調整したり、光硬化後の絵柄や文字等の延伸性をさらに向上したり、光硬化後の絵柄や文字等に良好な耐水性を付与したりすること等を考慮すると、上記絵柄や文字等にこれらの特性を付与しうる他の単官能モノマを併用してもよい。

また本発明において、上記単官能モノマの配合割合が、ラジカル重合性成分の総量の70質量%以上に限定されるのは、前述したように光硬化後の絵柄や文字等の延伸性を確保するためである。

## 【0027】

すなわち単官能モノマの配合割合が上記の範囲未満では、光硬化後の絵柄や文字等が脆くかつ硬くなつて延伸性が低下して、フィルムの熱成形や基材の曲げ伸ばし等に十分に追従できずにひび割れなどを生じやすくなる。

これに対し、単官能モノマの配合割合を上記の範囲とすることにより、光硬化後の絵柄や文字等の延伸性を確保できる。

## 【0028】

なお、かかる効果をより一層向上することを考慮すると、単官能モノマの配合割合は、ラジカル重合性成分の総量の75質量%以上であるのが好ましい。

単官能モノマの配合割合の上限は特に限定されないものの、光硬化後の絵柄や文字等の定着性を向上して、フィルムの熱成形や基材の曲げ伸ばし等にさらに良好に追従してひび割れなどを生じにくくするためには、ラジカル重合性成分として、2官能以上の多官能のモノマを併用するのが好ましい。

## 【0029】

かかる多官能モノマとの併用系における単官能モノマの配合割合は、ラジカル重合性成分の総量の92質量%以下、特に87質量%以下であるのが好ましい。

なお特許文献1には、単官能モノマの具体例として上記EC-AとACMOが例示されている。しかし特許文献1には、単官能モノマとしてこの2種のみを所定の割合で、単官能モノマの総量の75質量%以上の割合で配合することについては記載されていない。

10

20

30

40

50

【0030】

《ラジカル重合性成分》

単官能モノマ

(E C - A : エトキシジエチレングリコールアクリレート)

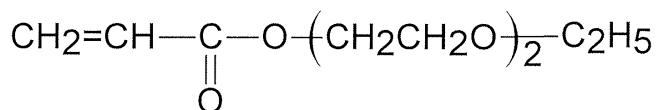
単官能モノマのうちE C - Aは、式(1)：

【0031】

【化4】

化4

10



(1)

【0032】

で表される。

E C - Aは、粘度が低く流動性が高いため、インク滴の直進性をより一層向上できる。

(ACMO : 4-アクリロイルモルホリン)

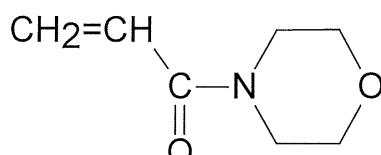
単官能モノマのうちACMOは、式(2)：

20

【0033】

【化5】

化5



(2)

30

【0034】

で表される。

かかる(2)のACMOを(1)のE C - Aと併用することにより、前述したようにインクジエットインクの良好な光硬化性を確保し、かつ光硬化後の黄変を抜けやすくしながら光重合開始剤の量を少なくしてインク滴の直進性を向上して、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもチリの不良を生じにくくできる。

【0035】

(他の単官能モノマ)

先に説明したようにインクジェットインクの粘度を調整したり、光硬化後の絵柄や文字等の延伸性をさらに向上したり、光硬化後の絵柄や文字等に良好な耐水性を付与したりするため併用してもよい他の単官能モノマとしては、(1)(2)の単官能モノマとともに光硬化可能な種々の単官能モノマが使用可能である。

40

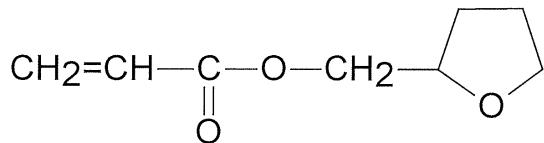
【0036】

かかる他の単官能モノマとしては、例えば式(4)：

【0037】

【化6】

化6



(4)

【0038】

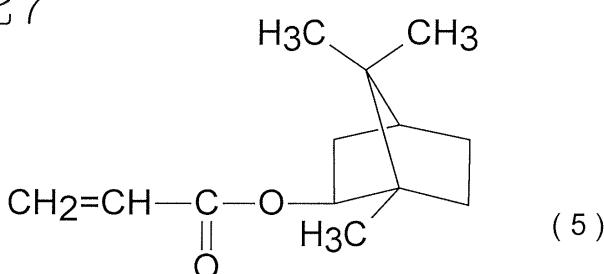
10

で表されるテトラヒドロフルフリルアクリレート（以下「F A - T H F A」と略記する場合がある。）、および式(5)：

【0039】

【化7】

化7



(5)

20

【0040】

で表されるイソボルニルアクリレート（以下「IBXA」と略記する場合がある。）等の少なくとも1種が挙げられる。

上記他の単官能モノマの配合割合は、基本的に(1)(2)の2種のモノマの残量、すなわち単官能モノマの総量の25質量%以下の範囲で任意に設定できる。

特に、例えばインクジェットインクの色味に応じて配合される顔料等の着色剤の光透過性、反射性、遮蔽性等、あるいは着色剤の種類等によって変化する光硬化後の絵柄や文字等の延伸性、耐水性その他の要因に応じて、他の単官能モノマの種類と配合割合を適宜設定するのが好ましい。

【0041】

また他の単官能モノマは、それぞれ種類によって機能が異なることから、種類の異なる2種以上の他の単官能モノマを併用するのが好ましい。2種以上の他の単官能モノマを併用する場合は、その合計の配合割合が上記の範囲となるように設定すればよい。

ただし、前述したように単官能モノマの全量を(1)(2)の2種のモノマとして、他の単官能モノマは省略してもよい。

【0042】

多官能モノマ

40

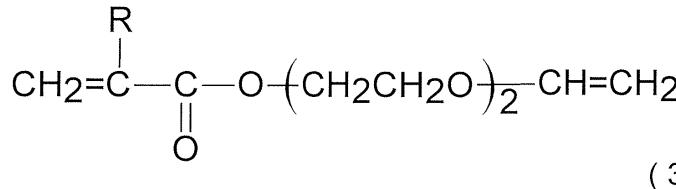
上記単官能モノマとともに光硬化可能な、2官能以上の多官能モノマとしては、式(3)

:

【0043】

【化8】

化8



(3)

10

【0044】

〔式中、Rは水素原子またはメチル基を示す。〕

で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートを選択して用いる。

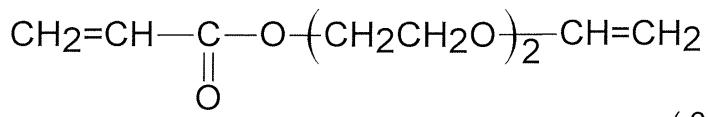
また2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレートとしては、例えば式(3)中のRが水素原子である、式(6)：

【0045】

【化9】

化9

20



(6)

【0046】

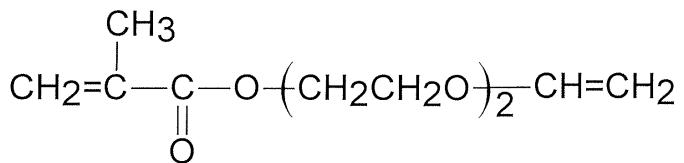
で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート(以下「VEEA」と略記する場合がある。)、および式(3)中のRがメチル基である、式(7)：

【0047】

30

【化10】

化10



(7)

【0048】

40

で表される2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルメタクリレート(以下「VEEM」と略記する場合がある。)のうちの少なくとも1種が挙げられる。

上記VEEAやVEEM(以下「VEEA等」と総称する場合がある。)は組み合わせる単官能モノマを選び、例えばN-ビニルカプロラクタム等と併用すると凝集して、インク滴の吐出性や直進性を低下させるおそれがある。

【0049】

しかしVEEA等は、選択的に(2)のACMOとの相溶性に優れ凝集しないため、それ自体が分子中にエチレンオキサイド部分を有し、ノズルの内面等に対する親和性が低いこと、および良好な光硬化性を有し、ACMOと併用することでさらに高い光硬化性を確保して光重合開始剤の量をさらに少なくできることと相まって、インク滴の直進性をより一

50

層向上できる。

【0050】

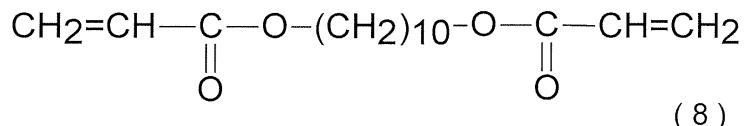
多官能モノマとしては、上記効果の点で VEEA 等を用いる必要があるが、さらに他の多官能モノマを併用することもできる。かかる他の多官能モノマとしては、例えば式(8)：

【0051】

【化11】

化11

10



【0052】

で表される 1,10-デカンジオールジアクリレート（以下「DDA」と略記する場合がある。）等が挙げられる。

多官能モノマの配合割合は、基本的に単官能モノマの残量、すなわちラジカル重合性成分の総量の 30 質量% 以下、特に 25 質量% 以下の範囲で任意に設定できる。

20

ただし多官能モノマを併用することによる、光硬化後の絵柄や文字等の定着性を向上して、フィルムの熱成形や基材の曲げ伸ばし等にさらに良好に追従してひび割れなどを生じにくくする効果をより一層向上することを考慮すると、多官能モノマの配合割合は、上記の範囲でもラジカル重合性成分の総量の 8 質量% 以上、特に 12 質量% 以上であるのが好ましい。

【0053】

《光ラジカル重合開始剤》

光ラジカル重合開始剤としては、紫外線等の任意の波長の光の照射によってラジカルを発生して、ラジカル重合性成分を光硬化反応できる種々の化合物が使用可能である。

かかる光ラジカル重合開始剤としては、例えば下記化合物等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

30

【0054】

ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4-ビスジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4-メトキシ-4-ジメチルアミノベンゾフェノン、特開 2008-280427 号公報の一般式（1）で表されるベンゾフェノン化合物等のベンゾフェノン類またはその塩。

【0055】

チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソブロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、4-イソブロピルチオキサントン、イソブロポキシクロロチオキサントン、特開 2008-280427 号公報の一般式（2）で表されるチオキサントン化合物等のチオキサントン類またはその塩。

40

エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、アミノアントラキノン、クロロアントラキノン等のアントラキノン類。

【0056】

アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類。

2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール 2 量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール 2 量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール 2 量体、2-(o-メトキシフェ

50

ニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、2 - ( p - メトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、2 - ジ( p - メトキシフェニル) - 5 - フェニルイミダゾール 2 量体、2 - ( 2 , 4 - ジメトキシフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール 2 量体、2 , 4 , 5 - トリアリールイミダゾール 2 量体等のイミダゾール類。

## 【0057】

ベンジルジメチルケタール、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - ( 4 - モルホリノフェニルブタン) - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [ 4 - ( メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、1 - [ 4 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、9 , 10 - フェナンスレンキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン - n - プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン - n - プチルエーテル等のベンゾイン類。

## 【0058】

9 - フェニルアクリジン、1 , 7 - ビス( 9 , 9 - アクリジニル) ヘプタン等のアクリジン誘導体。

ビスアシルfosfinオキサイド、ビスフェニルfosfinオキサイド、ビス( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルfosfinオキサイド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、ビス( 2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルベンチルfosfinオキサイド等のfosfinオキサイド類。

## 【0059】

2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 1 - { 4 - [ 4 - ( 2 - ヒドキシ - 2 - メチルプロピオニル) ベンジル] フェニル } 2 - メチルブロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - ( 4 - メチルベンジル) - 1 - ( 4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) ブタン - 1 - オン、1 - ( 4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルブロパン - 1 - オン、メチルベンゾイルフォーメート、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジ - tert - プチルペルオキシド、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 , 4 , 6 - トリハロメチルトリアジン、ベンジル等。

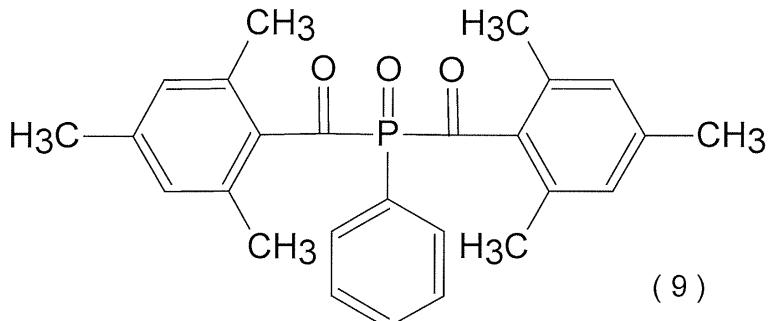
## 【0060】

中でも特に、式(9) :

## 【0061】

## 【化12】

化12



## 【0062】

で表されるビス( 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルfosfinオキサイドが好ましい。

50

光ラジカル重合開始剤の配合割合は、ラジカル重合性成分の総量に対する質量比（ラジカル重合性成分の総量）/（光ラジカル重合開始剤）で表して17以上に限定され、中でも50以下であるのが好ましい。

【0063】

光ラジカル重合開始剤の配合割合がこの範囲未満では、特にLED等からの波長域の狭い光に対して良好な硬化性を確保できず、光照射によってインクジェットインクを十分に光硬化できないおそれがある。

一方、光ラジカル重合開始剤の配合割合が上記の範囲を超える場合には、過剰の光ラジカル重合開始剤が前述したようにインク滴の直進性を阻害するため、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にチリの不良を生じやすくなる。

10

【0064】

ちなみに特許文献1～3の従来のインクジェットインクにおける上記質量比は、いずれも上記の範囲未満の6.4～9.6程度であって、光ラジカル重合開始剤の配合割合が過剰であり、そのためチリの不良を生じやすい。

これに対し、光ラジカル重合開始剤の配合割合を上記の範囲とすることにより、光照射による良好な光硬化性を確保しながら、なおかつインク滴の直進性を向上して、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にチリの不良を生じにくくできる。

【0065】

なお光ラジカル重合開始剤の配合割合は、例えば顔料等の着色剤の光透過性、反射性、遮蔽性等に応じて、インクジェットインクの色味ごとにできるだけ光硬化性を揃えるために、上記の範囲で任意に設定するのが好ましい。

20

例えばこれに限定されるものではないが、着色剤として顔料を使用する系では、上記質量比が、白：27～45、シアン：20～30、マゼンタ：27～45、イエロー：27～45、ブラック：17～25となるように、光ラジカル重合開始剤の配合割合を設定するのが好ましい。

【0066】

《その他の成分》

本発明のインクジェットインクには、さらに増感剤、ラジカル重合禁止剤、着色剤、界面活性剤等を含有させてもよい。

増感剤

30

上記のうち増感剤は、光照射によって励起状態となり、光ラジカル重合開始剤と相互作用して、当該光ラジカル重合開始剤におけるラジカルの発生を助けるために機能する。

【0067】

特に光照射の光源としてLEDを使用する場合、当該LEDからの紫外線等の光は先述したように波長域が狭いことから、インクジェットインクが感度を有する波長域を広げてその感度を向上する、すなわち増感するために増感剤を配合するのが好ましい。

増感剤としては、先に説明した光ラジカル重合開始剤のうちチオキサントン類またはその塩、中でも2,4-ジエチルチオキサントンが好適に使用される。

【0068】

またその他の増感剤としては、例えばナフタレンベンゾオキサゾリル誘導体、チオフェンベンゾオキサゾリル誘導体、スチルベンベンゾオキサゾリル誘導体、クマリン誘導体、スチレンビフェニル誘導体、ピラゾロン誘導体、スチルベン誘導体、ベンゼンおよびビフェニルのスチリル誘導体、ビス(ベンザゾール-2-イル)誘導体、カルボスチリル、ナフタルイミド、ジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドの誘導体、ピレン誘導体、ピリドトリアゾール、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

40

【0069】

増感剤としては、以上で説明した各種の増感剤の中から、光源からの光の波長域、ならびに光ラジカル重合開始剤の吸収波長域に応じて、増感に適した吸収波長域を有するもの

50

をそれぞれ 1 種単独で使用できる他、2 種以上を併用してもよい。

増感剤の割合は、良好な増感効果を得ることを考慮すると、インクジェットインクの総量の 0.01 質量 % 以上、特に 0.3 質量 % 以上であるのが好ましく、6 質量 % 以下、特に 4 質量 % 以下であるのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

ラジカル重合禁止剤

ラジカル重合禁止剤は、特にインクジェットインクをサーマル方式のインクジェットプリンタに使用して、インク滴吐出のために加熱された際などに、ラジカル重合性成分がラジカル重合反応して、パドリングによる吐出不良を生じるのを防止するために機能する。

パドリングとは、ノズルを通してインク滴が吐出される際に、当該インク滴から分離してノズル側に残ったインクジェットインクが、ノズルの形成されたノズルプレートの、ノズルの出口の周囲に濡れ拡がってインク溜まり（パドル）を形成する現象である。

【 0 0 7 1 】

パドリングしたインクジェットインク中のラジカル重合性成分がラジカル重合反応するとインク滴の吐出が妨げられて、吐出されたインク滴の軌道が変化したり、所定体積のインク滴が吐出されなかったり、あるいはインク滴が全く吐出されなかったりする結果、良好な画像を形成できなくなるおそれがある。

またラジカル重合禁止剤は、インクジェットインクを貯蔵中、あるいはパッケージに封入して保管中に、ラジカル重合性成分がラジカル重合反応してゲル化するのを防止するために機能する。

【 0 0 7 2 】

ラジカル重合禁止剤としては、上記の機能を有する種々の化合物がいずれも使用可能である。

ラジカル重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン類、カテコール類、ヒンダードアミン類、フェノール類、フェノチアジン類、縮合芳香族環のキノン類等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

このうちハイドロキノン類としては、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、1 - o - 2 , 3 , 5 - トリメチロールハイドロキノン、2 - t e r t - ブチルハイドロキノン等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

またカテコール類としては、例えばカテコール、4 - メチルカテコール、4 - t e r t - ブチルカテコール等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

ヒンダードアミン類としては、重合禁止効果を有する任意のヒンダードアミン類の 1 種または 2 種以上が好ましい。

フェノール類としては、例えばフェノール、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ピロガロール、没食子酸アルキルエステル、ヒンダードフェノール類等の 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

フェノチアジン類としては、例えばフェノチアジン等が挙げられる。

さらに縮合芳香族環のキノン類としては、例えばナフトキノン等が挙げられる。

中でもラジカル重合禁止剤としては、重合禁止効果の効率に優れ、ラジカル重合性成分のラジカル重合反応を効率よく禁止できる、ヒンダードアミン類およびヒンダードフェノール類からなる群より選ばれた少なくとも 1 種が好ましい。

【 0 0 7 6 】

このうちヒンダードアミン類としては、例えば 4 , 4 - [ ( 1 , 1 0 - ジオキソ - 1 , 1 0 - デカンジイル ) ビス ( オキシ ) ] ビス [ 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル ] - 1 - ピペリジジニルオキシ〔別名：ビス ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ - 4 - イル ) セバケート、B A S F 社製のイルガスタブ ( 登録商標 ) U V 1 0 またはその同等品〕等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0077】

またヒンダードフェノール類としては、例えば、 $\text{---[---[1-オキソ-2-プロペン-1-イル]オキシ]---[オキシ(メチル-1,2-エタンジイル)]}$ に、有効成分として $2,6\text{-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-(フェニルメチレン)-2,5\text{-シクロヘキサジン-1-オン}$ を混合した混合物〔BASF社製のイルガスタブUV22、前者の割合が76~90質量%、後者の有効成分の割合が24~10質量%の混合物〕等が挙げられる。

## 【0078】

ラジカル重合禁止剤の割合は、インクジェットインクの総量の0.01質量%以上、特に0.1質量%以上であるのが好ましく、3質量%以下、特に1質量%以下であるのが好ましい。

10

## 着色剤

着色剤としては、種々の顔料、染料等が挙げられる。着色剤としては、インクジェットインクの色味に応じた各色の着色剤がいずれも使用可能である。特に画像の耐光性、耐候性等を向上することを考慮すると、種々の無機顔料および/または有機顔料が好ましい。

## 【0079】

このうち無機顔料としては、例えば酸化チタン、酸化鉄等の金属化合物や、あるいはコンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造される中性、酸性、塩基性等の種々のカーボンブラックなどの1種または2種以上が挙げられる。

また有機顔料としては、例えばアゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、またはキレートアゾ顔料等を含む)、多環式顔料(例えばフタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、またはキノフタロン顔料等)、染料キレート(例えば塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等の1種または2種以上が挙げられる。

20

## 【0080】

無機または有機の顔料は、インクジェットインクの色目に応じて1種または2種以上を用いることができる。例えばカーボンブラックで黒色を表現する場合、より青黒く見せるためにシアン顔料を添加してもよい。

また顔料は、インクジェットインク中の分散安定性を向上するために表面を処理してもよい。

30

## 【0081】

また顔料は、例えば顔料を良好に分散させることができる任意の溶剤、もしくは低粘度のラジカル重合性成分中に分散させた顔料分散液の状態でインクジェットインクの製造に用いてもよい。

ラジカル重合性成分としては、例えばEC-A等の単官能モノマーが挙げられる。また顔料分散液には、顔料を良好に分散させるために分散剤等を添加してもよい。

## 【0082】

白顔料としては、特に隠蔽性に優れた酸化チタンが好ましく、当該酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型等の各種の酸化チタンがいずれも使用可能である。

40

酸化チタンは、インクジェットインク中の分散性を向上することと、絵柄や文字等に高い隠蔽性を付与することとを併せ考慮すると、平均粒子径が0.15μm以上、特に0.2μm以上であるのが好ましく、0.4μm以下、特に0.3μm以下であるのが好ましい。

## 【0083】

白以外の色味の顔料の具体例としては、例えば下記の各種顔料等が挙げられる。

## (イエロー顔料)

C.I.ビグメントイエロー1、2、3、12、13、14、14C、16、17、20、24、73、74、75、83、86、93、94、95、97、98、109、110、114、117、120、125、128、129、130、137、138、1

50

3 9、 1 4 7、 1 4 8、 1 5 0、 1 5 1、 1 5 4、 1 5 5、 1 6 6、 1 6 8、 1 8 0、 1 8 5、 2 1 3、 2 1 4

(マゼンタ顔料)

C . I . ピグメントレッド 5、 7、 9、 12、 48 (Ca)、 48 (Mn)、 49、 52、 53、 57 (Ca)、 57 : 1、 97、 112、 122、 123、 149、 168、 177、 178、 179、 184、 202、 206、 207、 209、 242、 254、 255

(シアン顔料)

C . I . ピグメントブルー 1、 2、 3、 15、 15 : 1、 15 : 3、 15 : 4、 15 : 6、 15 : 34、 16、 22、 60

10

(ブラック顔料)

C . I . ピグメントブラック 7

(オレンジ顔料)

C . I . ピグメントオレンジ 36、 43、 51、 55、 59、 61、 71、 74

(グリーン顔料)

C . I . ピグメントグリーン 7、 36

(バイオレット顔料)

C . I . ピグメントバイオレット 19、 23、 29、 30、 37、 40、 50

着色剤の割合は、インクジェットインクの総量の 0 . 1 質量 % 以上、特に 1 質量 % 以上であるのが好ましく、 1 2 質量 % 以下、特に 1 0 質量 % 以下であるのが好ましい。

20

#### 【0084】

顔料分散液を使用する場合、着色剤としての顔料の割合は、顔料分散液中に含まれる有効成分としての顔料自体の割合である。また 2 種以上の顔料を併用する場合は、その総量を上記の範囲に設定すればよい。

#### 界面活性剤

界面活性剤は、インクジェットインクの表面張力を調整し、それによって当該インクジェットインクの、インクジェットプリンタのノズルに対する濡れ性を調整し、吐出性を改善して絵柄や文字等の鮮明性を向上したり、前述したパドリングの発生を抑制したりするために機能する。

#### 【0085】

30

界面活性剤としては、特にシリコーン系界面活性剤が好ましい。

界面活性剤の割合は、インクジェットインクの総量の 0 . 0 1 質量 % 以上、特に 0 . 1 質量 % 以上であるのが好ましく、 3 質量 % 以下、特に 1 質量 % 以下であるのが好ましい。

以上で説明した各成分を配合することにより、本発明によれば、光硬化性や光硬化後の絵柄や文字等の延伸性に優れるだけでなく、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもインク滴の直進性が良くチリの不良を生じにくい上、光硬化後に黄変が抜けやすいため、上記絵柄や文字等を、本来の正しい色調で表示しうるインクジェットインクを提供できる。

#### 【実施例】

#### 【0086】

40

#### 実施例 1

(顔料分散液の調製)

下記の各成分を配合し、攪拌したのちビーズミルを用いて分散させて顔料分散液を調製した。

酸化チタン〔テイカ(株)製の JR 707、ルチル型〕 : 8 . 7 質量部

分散剤〔日本ループリゾール(株)製のソルスパース(登録商標) 32000〕 : 1 . 0 質量部

E C - A 〔共栄社化学(株)製のライトアクリレート(登録商標) E C - A 〕 : 1 2 . 6 質量部

(インクジェットインクの調製)

50

下記の各成分を、表1に示す割合で混合して十分に溶解するまで攪拌し、次いで先に調製した顔料分散液を表1に示す割合で加えてさらに攪拌したのち、5 μmのメンプランフィルタを用いてろ過して白のインクジェットインクを調製した。

【0087】

(単官能モノマ)

EC-A: 共栄社化学(株)製のライトアクリレート(登録商標) EC-A

ACMO: KJケミカルズ(株)製

(多官能モノマ)

VEEA: (株)日本触媒製

(光ラジカル重合開始剤)

イルガキュア(登録商標)819: 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、BASF社製

(ラジカル重合禁止剤)

イルガスタブUV22、BASF社製

【0088】

【表1】

表1

成 分	質量部
EC-A	30.0
ACMO	30.0
VEEA	15.0
光重合開始剤819	2.5
重合禁止剤UV22	0.2
顔料分散液	22.3

【0089】

顔料分散液中のEC-Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのEC-Aの量は42.6質量部、上記EC-Aと、(2)の単官能モノマとしてのACMOの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

【0090】

比較例1

EC-Aに代えて同量のMTG-Aを配合するとともに、顔料分散液中のEC-Aを同量のMTG-Aで置き換えたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のMTG-Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのMTG-Aの量は42.6質量部、上記MTG-Aと、(2)の単官能モノマとしてのACMOの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

【0091】

またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

実施例2

VEEAに代えて同量のVEMを配合したこと以外は実施例1と同様にして白のイン

10

20

30

40

50

クジエットインクを調製した。

【0092】

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は42.6質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またV E E Mを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

【0093】

比較例2

V E E Aに代えて同量のD D Aを配合したこと以外は実施例1と同様にして白のインクジエットインクを調製した。

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は42.6質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

【0094】

またD D Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

実施例3

E C - Aの量を23.7質量部、A C M Oの量を36.3質量部としたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジエットインクを調製した。

【0095】

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は36.3質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.0、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

【0096】

実施例4

E C - Aの量を35.8質量部、A C M Oの量を24.2質量部としたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジエットインクを調製した。

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は48.4質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は2.0、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

【0097】

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

比較例3

E C - Aの量を17.3質量部、A C M Oの量を42.7質量部としたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジエットインクを調製した。

【0098】

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は29.9質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は0.50

7、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

【0099】

実施例5

E C - Aの量を38.0質量部、A C M Oの量を22.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は50.6質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は2.3、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

【0100】

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

実施例6

E C - Aの量を19.2質量部、A C M Oの量を22.8質量部とし、さらにF A - T H F A〔日立化成(株)製のF A N C R Y L(登録商標)F A - T H F A〕9.0質量部、およびI B X A〔共栄社化学(株)製のライトアクリレートI B - X A〕9.0質量部を加えたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

【0101】

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は31.8質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は75質量%であった。

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

【0102】

比較例4

E C - Aの量を17.0質量部、A C M Oの量を21.2質量部、F A - T H F Aの量を10.9質量部、I B X Aの量を10.9質量部としたこと以外は実施例6と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は29.6質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は70質量%であった。

【0103】

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は35.0であった。

実施例7

V E E Aの量を15.5質量部、光ラジカル重合開始剤の量を2.0質量部としたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

【0104】

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は42.6質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.4

10

20

30

40

50

質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は44.1であった。

【0105】

実施例8

VEEAの量を16.0質量部、光ラジカル重合開始剤の量を1.5質量部としたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のEC-Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのEC-Aの量は42.6質量部、上記EC-Aと、(2)の単官能モノマとしてのACMOの質量比(1)/(2)は1.4、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

10

【0106】

またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は81.9質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は59.1であった。

比較例5

(顔料分散液の調製)

下記の各成分を配合し、攪拌したのちビーズミルを用いて分散させて顔料分散液を調製した。

【0107】

カーボンブラックLFF〔三菱化学(株)製のMA8〕:2.0質量部

20

分散剤〔日本ルーブリゾール(株)製のソルスパース(登録商標)32000〕:1.0質量部

EC-A〔共栄社化学(株)製のライトアクリレート(登録商標)EC-A〕:10.0質量部

(インクジェットインクの調製)

下記の各成分を、表2に示す割合で混合して十分に溶解するまで攪拌し、次いで先に調製した顔料分散液を表2に示す割合で加えてさらに攪拌したのち、5μmのメンプランフィルタを用いてろ過してブラックのインクジェットインクを調製した。

【0108】

(単官能モノマ)

30

EC-A:共栄社化学(株)製のライトアクリレートEC-A

ACMO:KJケミカルズ(株)製

(多官能モノマ)

VEEA:(株)日本触媒製(光ラジカル重合開始剤)

イルガキュア819:ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフインオキサイド、BASF社製

(ラジカル重合禁止剤)

イルガスタブUV22、BASF社製

【0109】

【表2】

40

表2

成 分	質量部
EC-A	38.8
ACMO	30.0
VEEA	12.0
光重合開始剤819	6.0
重合禁止剤UV22	0.2
顔料分散液	13

50

## 【0110】

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は48.8質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.6、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は86.8質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は15.1であった。

## 【0111】

## 実施例9

10

E C - Aの量を40.3質量部、光ラジカル重合開始剤の量を4.5質量部としたこと以外は実施例7と同様にしてブラックのインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のE C - Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのE C - Aの量は50.3質量部、上記E C - Aと、(2)の単官能モノマとしてのA C M Oの質量比(1)/(2)は1.7、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

## 【0112】

またV E E Aを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は87.0質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は20.5であった。

20

## 実施例10

## (顔料分散液の調製)

下記の各成分を配合し、攪拌したのちビーズミルを用いて分散させて顔料分散液を調製した。

## 【0113】

フタロシアニン顔料〔C. I. ピグメントブルー15:4、B A S F社製のH e l i o g e n(登録商標)Blue D 7 1 1 0 F〕:2.0質量部

分散剤〔日本ルーブリゾール(株)製のソルスパース(登録商標)32000〕:1.0質量部

E C - A〔共栄社化学(株)製のライトアクリレート(登録商標)E C - A〕:10.0質量部

30

## (インクジェットインクの調製)

下記の各成分を、表3に示す割合で混合して十分に溶解するまで攪拌し、次いで先に調製した顔料分散液を表3に示す割合で加えてさらに攪拌したのち、5μmのメンプランフィルタを用いてろ過してシアンのインクジェットインクを調製した。

## 【0114】

## (単官能モノマ)

E C - A:共栄社化学(株)製のライトアクリレートE C - A

A C M O:K Jケミカルズ(株)製

## (多官能モノマ)

40

V E E A:(株)日本触媒製

## (光ラジカル重合開始剤)

イルガキュア819:ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフインオキサイド、B A S F社製

## (ラジカル重合禁止剤)

イルガスタブUV22、B A S F社製

## 【0115】

## 【表3】

表3

成 分	質量部
EC-A	37.8
ACMO	30.0
VEEA	15.0
光重合開始剤819	4.0
重合禁止剤UV22	0.2
顔料分散液	13

10

## 【0116】

顔料分散液中のEC-Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのEC-Aの量は47.8質量部、上記EC-Aと、(2)の単官能モノマとしてのACMOの質量比(1)/(2)は1.6、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は83.8質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は23.2であった。

20

## 【0117】

## 実施例11

VEEAの量を15.0質量部、光ラジカル重合開始剤の量を3.0質量部とともに、下記の各成分を配合し、攪拌したのちビーズミルを用いて分散させて調製した顔料分散液13質量部を加えたこと以外は比較例5と同様にして、マゼンタのインクジェットインクを調製した。

## 【0118】

キナクリドン顔料〔C.I.ピグメントバイオレット19、CLARIANT社製のHostaperm(登録商標)Red E5B02〕:2.0質量部

分散剤〔日本ルーブリゾール(株)製のソルスパース(登録商標)32000〕:1.0質量部

30

EC-A〔共栄社化学(株)製のライトアクリレート(登録商標)EC-A〕:10.0質量部

顔料分散液中のEC-Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのEC-Aの量は48.8質量部、上記EC-Aと、(2)の単官能モノマとしてのACMOの質量比(1)/(2)は1.6、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は100質量%であった。

## 【0119】

またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は84.0質量%、質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)は31.3であった。

40

## 実施例12

VEEAの量を15.0質量部、光ラジカル重合開始剤の量を3.0質量部とともに、下記の各成分を配合し、攪拌したのちビーズミルを用いて分散させて調製した顔料分散液13質量部を加えたこと以外は比較例5と同様にして、マゼンタのインクジェットインクを調製した。

## 【0120】

アゾ顔料〔C.I.ピグメントイエロー150、Baye1社製のFanchon(登録商標)Fast Yellow Y-5688〕:2.0質量部

分散剤〔日本ルーブリゾール(株)製のソルスパース(登録商標)32000〕:1.0

50

## 質量部

E C - A [共栄社化学(株)製のライトアクリレート(登録商標) E C - A] : 1 0 . 0  
質量部

顔料分散液中の E C - A を加えた、(1)の単官能モノマとしての E C - A の量は 4 8 . 8 質量部、上記 E C - A と、(2)の単官能モノマとしての A C M O の質量比(1) / (2)は 1 . 6 、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は 1 0 0 質量 % であった。  
。

## 【 0 1 2 1 】

また V E E A を含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は 8 4 . 0 質量 % 、質量比(ラジカル重合性成分の総量) / (光ラジカル重合開始剤) は 3 1 . 3 で 10 あった。

## 比較例 6

E C - A の量を 1 1 . 6 質量部、A C M O の量を 4 8 . 4 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

## 【 0 1 2 2 】

顔料分散液中の E C - A を加えた、(1)の単官能モノマとしての E C - A の量は 2 4 . 2 質量部、上記 E C - A と、(2)の単官能モノマとしての A C M O の質量比(1) / (2)は 0 . 5 、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は 1 0 0 質量 % であった。  
。

また V E E A を含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は 8 2 . 9 質量 % 、質量比(ラジカル重合性成分の総量) / (光ラジカル重合開始剤) は 3 5 . 0 で 20 あった。

## 【 0 1 2 3 】

## 比較例 7

E C - A の量を 3 9 . 3 質量部、A C M O の量を 2 0 . 7 質量部としたこと以外は実施例 1 と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中の E C - A を加えた、(1)の単官能モノマとしての E C - A の量は 5 1 . 9 質量部、上記 E C - A と、(2)の単官能モノマとしての A C M O の質量比(1) / (2)は 2 . 5 、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は 1 0 0 質量 % であった。  
。

## 【 0 1 2 4 】

また V E E A を含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は 8 2 . 9 質量 % 、質量比(ラジカル重合性成分の総量) / (光ラジカル重合開始剤) は 3 5 . 0 で 30 あった。

## 比較例 8

E C - A の量を 2 0 . 4 質量部、A C M O の量を 2 3 . 6 質量部とし、さらに F A - T H F A 1 5 . 5 質量部、および I B X A 1 5 . 5 質量部を加えたこと以外は実施例 1 と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

## 【 0 1 2 5 】

顔料分散液中の E C - A を加えた、(1)の単官能モノマとしての E C - A の量は 3 3 . 0 質量部、上記 E C - A と、(2)の単官能モノマとしての A C M O の質量比(1) / (2)は 1 . 4 、単官能モノマの総量に占める(1)(2)の単官能モノマの割合は 6 5 質量 % であった。  
。

また V E E A を含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は 8 5 . 4 質量 % 、質量比(ラジカル重合性成分の総量) / (光ラジカル重合開始剤) は 4 1 . 0 で 40 あった。

## 【 0 1 2 6 】

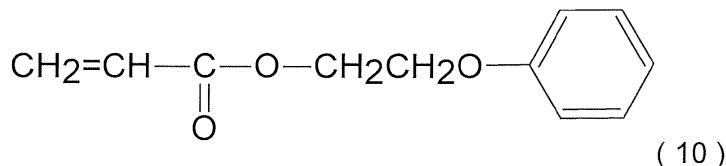
## 比較例 9

E C - A に代えて同量の式(10) :

## 【 0 1 2 7 】

## 【化13】

化13



## 【0128】

10

で表されるフェノキシエチルアクリレート（共栄社化学（株）製のライトアクリレートPO-A、以下「PO-A」と略記する場合がある。）を配合するとともに、顔料分散液中のEC-Aを同量のPO-Aで置き換えたこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のPO-Aを加えたPO-Aの量は42.6質量部、上記PO-Aと、(2)の単官能モノマとしてのACMOの質量比は1.4、単官能モノマの総量に占める両単官能モノマの割合は100質量%であった。

## 【0129】

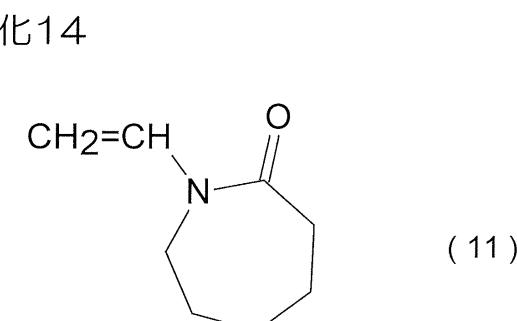
またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比（ラジカル重合性成分の総量）/（光ラジカル重合開始剤）は35.0であった。

## 比較例10

ACMOに代えて同量の式(11)：

## 【0130】

## 【化14】



## 【0131】

30

で表されるN-ビニル- - -カブロラクタム（以下「V-CAP」と略記する場合がある。）を配合したこと以外は実施例1と同様にして白のインクジェットインクを調製した。

顔料分散液中のEC-Aを加えた、(1)の単官能モノマとしてのEC-Aの量は42.6質量部、上記EC-AとV-CAPの質量比は1.4、単官能モノマの総量に占める両単官能モノマの割合は100質量%であった。

## 【0132】

またVEEAを含むラジカル重合性成分の総量に占める単官能モノマの割合は82.9質量%、質量比（ラジカル重合性成分の総量）/（光ラジカル重合開始剤）は35.0であった。

## インク滴の直進性評価

上記各実施例、比較例で調製したインクジェットインクにより、軟質塩化ビニルフィルムの表面に、インクジェット印刷によって墨線（ノズルチェックパターン）を形成し、形成した墨線を観察して、下記の基準でインク滴の直進性を評価した。

## 【0133】

50

：罫線を隅々まできれいに形成できた。良好。

×：罫線を形成できたものの、罫線の直線部分において若干の乱れがあった。あるいはインク滴が飛び散って罫線の直線部分に大きな乱れを生じたり、全く直線にならなかったりした。不良。

【0134】

光硬化後の黄変の抜け評価

上記各実施例、比較例で調製した白のインクジェットインクにより、白色の軟質塩化ビニルフィルムの表面に、インクジェット印刷によってベタ画像を形成したのち、LEDランプ〔フォセオンテクノロジー(Phoseon Technology)社製のFire Jet FJ 200〕を用いて、出力：8W、実測ピーク照度：7.2W/cm<sup>2</sup>、積算光量：2J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線を照射して上記ベタ画像を光硬化させた。 10

【0135】

次いで形成したベタ画像のL<sub>a</sub>b値を、日本電色(株)製のハンディ型光沢計PG-1Mを用いて測定して、基準としてあらかじめ測定しておいた上記白色の軟質塩化ビニルフィルムの表面のL<sub>a</sub>b値との差Eを求めた。そして下記の基準で、光硬化後の黄変の抜けを評価した。

：Eは3未満であった。黄変の抜け良好。

【0136】

：Eは3以上、6未満であった。黄変が僅かに残っているものの通常レベル。

×：Eは6以上であった。黄変の抜け不良。 20

延伸性評価

上記各実施例、比較例で調製したインクジェットインクにより、熱成形が可能な軟質塩化ビニルフィルムの表面に、インクジェット印刷によってベタ画像を形成したのち、同じLEDランプを用いて、出力：8W、実測ピーク照度：7.2W/cm<sup>2</sup>、積算光量：2J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線を照射して上記ベタ画像を光硬化させた。

【0137】

次いで、上記軟質塩化ビニルフィルムを150℃に加熱しながら一方向に延伸した際のベタ画像の状態を観察して、下記の基準で延伸性を評価した。

：延伸率200%でもベタ画像にひび割れは生じなかった。良好。

：延伸率200%でひび割れを生じたが、150%ではひび割れを生じなかった。通常レベル。 30

【0138】

×：延伸率150%でひび割れを生じた。不良。

光硬化性評価

上記各実施例、比較例で調製したインクジェットインクにより、延伸性評価と同じ軟質塩化ビニルフィルムの表面に、インクジェット印刷によってベタ画像を形成したのち、同じLEDランプを用いて、出力：8W、実測ピーク照度：7.2W/cm<sup>2</sup>、積算光量：1J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線を照射して上記ベタ画像を光硬化させた。

【0139】

次いで、上記ベタ画像に指で触れた際の状態を観察して、下記の基準で光硬化性を評価した。 40

：タック感はなく、ベタ画像にも指紋はつかなかった。良好。

：タック感はあったが、ベタ画像には指紋はつかなかった。通常レベル。

×：タック感があり、ベタ画像にも指紋がついた。不良。

【0140】

定着性評価

上記各実施例、比較例で調製したインクジェットインクにより、延伸性評価と同じ軟質塩化ビニルフィルムの表面に、インクジェット印刷によってベタ画像を形成したのち、同じLEDランプを用いて、出力：8W、実測ピーク照度：7.2W/cm<sup>2</sup>、積算光量：1J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線を照射して上記ベタ画像を光硬化させた。 50

## 【0141】

次いで上記ベタ画像上に、ペーパーウエスを900gの荷重をかけて接触させた状態で、100往復させた後の状態を観察して、下記の基準で定着性を評価した。

：ベタ画像には擦れは見られず、ペーパーウエスにも汚れは見られなかった。良好。

：ベタ画像には擦れは見られなかったが、ペーパーウエスにはわずかに汚れが見られた。通常レベル。

## 【0142】

×：ベタ画像に擦れが見られ、ペーパーウエスにも汚れが見られた。不良。

以上の結果を表4～表7に示す。

## 【0143】

## 【表4】

表4

			実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	実施例 4
色味			白	白	白	白	白	白
ラジカル 重合性成分	単官能 (1)	EC-A	42.6	—	42.6	42.6	36.3	48.4
		MTG-A	—	42.6	—	—	—	—
		PO-A	—	—	—	—	—	—
	単官能 (2)	ACMO	300	300	300	300	36.3	24.2
		V-CAP	—	—	—	—	—	—
	単官能 (他)	FA-THFA	—	—	—	—	—	—
		IBXA	—	—	—	—	—	—
	多官能	VEEA	15.0	15.0	—	—	15.0	15.0
		VEEM	—	—	15.0	—	—	—
		DDA	—	—	—	15.0	—	—
質量比			(1)/(2)	1.4	1.4	1.4	1.0	2.0
割合 (wt%)	(1)+(2)		100	100	100	100	100	100
	単官能		82.9	82.9	82.9	82.9	82.9	82.9
光ラジカル 重合開始剤	質量部		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	質量比		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
評価	インク滴の直進性		○	×	○	×	○	○
	光硬化後の黄変		○	○	○	○	○	○
	延伸性		○	○	○	○	○	○
	光硬化性		○	○	○	○	○	○
	定着性		○	○	○	○	○	○

## 【0144】

10

20

30

【表5】

表5

			比較例 3	実施例 5	実施例 6	比較例 4	実施例 7	実施例 8	
色味			白	白	白	白	白	白	
ラジカル 重合性成分	単官能 (1)	EC-A	29.9	50.6	31.8	29.6	42.6	42.6	
		MTG-A	—	—	—	—	—	—	
		PO-A	—	—	—	—	—	—	
	単官能 (2)	ACMO	42.7	22.0	22.8	21.2	30.0	30.0	
		V-CAP	—	—	—	—	—	—	
	単官能 (他)	FA-THFA	—	—	9.0	10.9	—	—	
		IBXA	—	—	9.0	10.9	—	—	
	多官能	VEEA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.5	16.0	
		VEEM	—	—	—	—	—	—	
		DDA	—	—	—	—	—	—	
光ラジカル 重合開始剤	質量比 (1)/(2)	0.7	2.3	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	
	割合 (wt%)	(1)+(2)	100	100	75	70	100	100	
	単官能	82.9	82.9	82.9	82.9	82.4	81.9		
	質量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	1.5		
			質量比	35.0	35.0	35.0	35.0	44.1	59.1
評価	インク滴の直進性	×	○	○	×	○	○		
	光硬化後の黄変	○	○	○	△	○	○		
	延伸性	○	○	○	○	○	○		
	光硬化性	○	△	○	○	○	△		
	定着性	○	△	○	○	○	△		

【0 1 4 5】

10

20

【表6】

表6

		比較例 5	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
色味		ブラック	ブラック	シアン	マゼンタ	イエロー
ラジカル 重合性成分	単官能 (1)	EC-A	48.8	50.3	47.8	48.8
		MTG-A	—	—	—	—
		PO-A	—	—	—	—
	単官能 (2)	ACMO	30.0	30.0	30.0	30.0
		V-CAP	—	—	—	—
	単官能 (他)	FA-THFA	—	—	—	—
		IBXA	—	—	—	—
	多官能	VEEA	12.0	12.0	15.0	15.0
		VEEM	—	—	—	—
		DDA	—	—	—	—
光ラジカル 重合開始剤	質量比 (1)/(2)	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6
	割合 (wt%)	(1)+(2)	100	100	100	100
	単官能	86.8	87.0	83.8	84.0	84.0
評価	質量部	6.0	4.5	4.0	3.0	3.0
	質量比	15.1	20.5	23.2	31.3	31.3
	インク滴の直進性	×	○	○	○	○
	光硬化後の黄変	—	—	—	—	—
	延伸性	○	○	○	○	○
20	光硬化性	○	○	○	○	○
	定着性	○	○	○	○	○

【表7】

表7

		比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
色味		白	白	白	白	白
ラジカル 重合性成分	単官能 (1)	EC-A	24.2	51.9	33.0	—
	MTG-A	—	—	—	—	—
	PO-A	—	—	—	42.6	—
	単官能 (2)	ACMO	48.4	20.7	23.6	30.0
	V-CAP	—	—	—	—	30.0
	単官能 (他)	FA-THFA	—	—	15.5	—
	IBXA	—	—	15.5	—	—
	多官能	VEEA	15.0	15.0	15.0	15.0
	VEEM	—	—	—	—	—
	DDA	—	—	—	—	—
光ラジカル 重合開始剤	質量比	(1)/(2)	0.5	2.5	1.4	1.4
	割合 (wt%)	(1)+(2)	100	100	65	100
	単官能	82.9	82.9	85.4	82.9	82.9
	質量部	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	質量比	35.0	35.0	41.0	35.0	35.0
評価	インク滴の直進性	×	○	×	×	×
	光硬化後の黄変	○	○	×	○	×
	延伸性	○	○	○	○	○
	光硬化性	○	×	○	○	○
	定着性	○	×	○	○	○

## 【0147】

表4～表7の実施例1～12、比較例1、9、10の結果より、光硬化後の絵柄や文字等の延伸性に優れるとともに、特に低ドロップボリュームでの印刷時等にもインク滴の直進性が良くチリの不良を生じにくい上、光硬化後に黄変が抜けやすく本来の正しい色調を表示できるようにするために、単官能モノマとして、(1)のEC-Aと(2)のACMOの2種を併用する必要があることが判った。

## 【0148】

また実施例1～12、比較例3、6、7の結果より、上記の効果を得るとともに、波長域の狭いLEDからの光に対する良好な光硬化性をインクジェットインクに付与するためには、両単官能モノマの質量比(1)/(2)が1.0以上、2.3以下である必要があることが判った。

また実施例1、3～5の結果より、かかる効果をより一層向上することを考慮すると、両単官能モノマの質量比(1)/(2)は、上記の範囲でも2.0以下であるのが好ましいことが判った。

## 【0149】

さらに実施例1～12、比較例4、8の結果より、上記の効果を得るために、両単官能モノマ(1)(2)を合計で、単官能モノマの総量の75質量%以上の割合で含んでいる必要があることが判った。

## 【0150】

また実施例1～12、比較例2の結果より、多官能モノマとしては、インク滴の直進性を向上するために、(3)のVEEA、VEEMを選択して用いる必要があることが判った。

10

20

30

40

50

実施例1、6、比較例4の結果より、(1)(2)の単官能モノマに加えて、他の単官能モノマとしてのFA-THFAやIBXAを併用してもよいこと、ただしその場合でも、インク滴の直進性を向上したり、光硬化後に黄変が抜けやすく本来の正しい色調を表示できるようにしたりする上で、やはり(1)(2)の単官能モノマを合計で、単官能モノマの総量の75質量%以上の割合で含んでいる必要があることが判った。

【0151】

実施例1～12、比較例5の結果より、インク滴の直進性を向上するためには、光ラジカル重合開始剤を、前記ラジカル重合性成分の総量に対して質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)で17以上の割合で配合する必要があることが判った。

10

また実施例1、7、8の結果より、白のインクジェットインクでは、光ラジカル重合開始剤を、前記ラジカル重合性成分の総量に対して質量比(ラジカル重合性成分の総量)/(光ラジカル重合開始剤)で27～45の範囲で配合するのが好ましいことが判った。

さらに実施例9～12の結果より、上記質量比を、ブラックのインクジェットインクでは17～25、シアンのインクジェットインクでは20～30、マゼンタのインクジェットインクでは27～45、そしてイエローのインクジェットインクでは27～45の範囲とするのが好ましいことが判った。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2010-508431(JP,A)  
特開2013-159645(JP,A)  
特開2013-230637(JP,A)  
特開2015-189195(JP,A)  
特開2012-188613(JP,A)  
国際公開第2007/097049(WO,A1)  
特開2013-227515(JP,A)  
国際公開第2013/027672(WO,A1)  
特表2004-516354(JP,A)  
特開2014-136795(JP,A)  
特開2015-117359(JP,A)  
特開2013-245240(JP,A)  
特開2007-131755(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00-201/10  
B41J2/01  
B41M5/00