

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5034321号
(P5034321)

(45) 発行日 平成24年9月26日 (2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日 (2012.7.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C 0 9 D 11/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

C 0 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

B 4 1 M 5/00

E

1 O 1 Y

A

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-151597 (P2006-151597)
 (22) 出願日 平成18年5月31日 (2006.5.31)
 (65) 公開番号 特開2007-321034 (P2007-321034A)
 (43) 公開日 平成19年12月13日 (2007.12.13)
 審査請求日 平成21年5月25日 (2009.5.25)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 山田 豊
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番
 地1 大日本インキ化学工業株式会社埼玉
 工場内
 (72) 発明者 齊藤 直人
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番
 地1 大日本インキ化学工業株式会社埼玉
 工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料、エチレン性二重結合を有する光重合性化合物、光重合開始剤としてのオキシフェニルアセチックアシッド2-〔2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ〕-エチルエステルとオキシフェニルアセチックアシッド2-〔2-ヒドロキシエトキシ〕-エチルエステルの混合物、及びアシルフォスフィンオキサイド系化合物、並びに光開始助剤としてジメチルアミノ安息香酸エチルを前記インク組成物中に1～5質量%含有することを特徴とする紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物。

【請求項2】

前記アシルフォスフィンオキサイド系化合物は、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である請求項1に記載の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物に関するものであり、更に詳しくは、金属、プラスチック等のインク非吸収材料へのフルカラー印刷に適した紫外線硬化型インクジェット記録用プロセスカラーインク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

インクジェットプリンター記録装置による印刷は、ノズルよりインクを噴射し被記録材に付着せしめる方式であり、該ノズルと被記録材が非接触状態にあるため、曲面や凹凸した不規則な形状を有する表面に対して、良好な印刷を行うことができる。このため、産業用途で広範囲にわたる利用分野が期待されている印刷方式である。

【0003】

このような印刷方式に用いられるインクジェット記録用インク組成物としては、一般的には、主溶剤として水を用いた水性染料インクと、主溶剤として有機溶剤を用いた油性染料インクとがある。しかしながら、従来の水性染料インクを産業用途で使用する場合の問題点として、非吸収材料上での乾燥速度や、印刷画像の付着性、また耐摩耗性、耐水性、耐光性等の耐久性不良があり、一方、油性染料インクには、クロム等の重金属を含有するクロム錯塩染料を用いていることから、安全性の面で問題があった。そこで、これらの点を改良したインクとして、一つは着色剤に顔料を用いた耐光性の良好な水性顔料及び油性顔料インクが提案されている。また、もう一つとして、近年、産業用途においては、光硬化性材料を含有するインクを紫外線等の活性エネルギー線で硬化、乾燥させることにより、乾燥速度や耐水性の問題を解決し、さらに被膜強度自体を高めた水性及び油性インクが数多く提案されている。そしてこれら2つの利点を併せ持った、顔料を使用した活性エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物も提案されている。

【0004】

このような活性エネルギー線で硬化、乾燥する顔料インクには基本的に水性顔料インクと油性顔料インクがあるが、それらのうち、水性顔料インクについては、インク吸収性の小さい被記録媒体に対して、十分な接着性を付与できないという問題を抱えている。これら被記録媒体に接着性を付与させるべくインク受理層を設ける方法も検討されているが、工程がかさむといった実使用上の問題点を有している。このことから、被記録媒体面に直接印字可能で、硬化被膜の耐久性、接着性に優れた油性顔料インクを用いる方が有利であるとされている。更に印刷物の接着性、耐摩耗性、耐水性等を得るためには、有機溶剤等の非重合性溶剤をほとんど含有しない油性の紫外線硬化型インクを用いる方が有利であり、また活性エネルギー線としては特に紫外線を用いることが設備の設置や取り扱い上簡便でこのましい。このため、非重合性有機溶剤を含有しない油性の紫外線硬化型顔料系インクジェット記録用インク組成物であって、吐出安定性、硬化性、耐久性、保存安定性に優れたインク組成物を開発することが要望されている。

【0005】

紫外線硬化型インクを用いるインクジェットプリンター記録装置の印刷プロセスとしては、従来の水性インク用インクジェットプリンターと同様、プリントヘッドが被印刷媒体上をスキャンし印刷画像が形成され、プリントヘッドによる各色同時のインク付与に追尾して画像形成部分に逐次紫外線照射が行われる印刷プロセスと、従来の平版印刷、フレキソ印刷装置と同様、プリントヘッドは固定され、被印刷媒体が動いて全面に単色画像を形成してからこれに紫外線照射を行うプロセスを繰り返し、単一色付与と硬化が色順次に行われる印刷プロセスが提案されている。

【0006】

平版印刷、フレキソ印刷等の従来の印刷プロセスの場合、非吸収材料へのフルカラー印刷物の低濃度部分と高濃度部分とでは印刷画素の大きさに違いはあるものの印刷膜厚に大きな差がないのに対して、前述したインクジェット印刷プロセスの場合、濃度変化を印刷膜厚の差で表現するため低濃度部分と高濃度部分との膜厚の差が大きい。特に、非重合性有機溶剤を含有しないインクの場合、膜厚差はより大きくなる。

【0007】

このような膜厚差を有する印刷画像の中で、ラジカル重合型の紫外線硬化性インクを用いる場合、印刷画像の薄膜部分において、空気とインクの界面よりインク中に溶解してくる酸素により重合が阻害されることはよく知られている。酸素による重合阻害作用は、印刷被膜表面で発生するが特に薄膜で大きく、重合禁止作用の緩和策としては、特定の開始剤の添加、多官能モノマーの増量、光重合開始剤の増量、光開始助剤の併用等が行われて

いる。

また印刷画像の厚膜部分において、使用されるインク中の光硬化性材料、光重合開始剤によっては、紫外線に対する吸収係数が大きいため塗膜表面でそのほとんどが吸収されてしまい、膜厚方向に均一な硬化が行われず、特に、塗膜表面から遠く基材に近い部分の塗膜強度が不足することがあった。

このように、紫外線硬化型インクの硬化性は、使用する光硬化性材料、光重合開始剤により決定されるが、吐出性の確保のため低粘度の必要なインクジェット記録用インクの場合、反応性が高く、良好な硬化性を有し塗膜強度の高い多官能モノマーの使用は粘度が高いため抑えられ、モノマーの70%以上は1官能、2官能モノマーを使用して形成されるのが一般的である。このため、硬化性の向上に対しては、光重合開始剤の組成による方が選定の自由度が高くまた硬化性に与える影響も大きい。光重合開始剤組成の選定がとりわけ重要な理由がここにある。

10

【0008】

また、光重合開始剤は、硬化乾燥した印刷画像の臭気、色再現性に大きな影響を与えるインクの構成材料である。このため、光重合開始剤自体の色と臭気（揮発性）、紫外線照射による光重合開始剤の分解物の色と臭気を考慮した光重合開始剤組成の選定も重要である。特に、印刷物の臭気を小さくすることが必須のラベル、パッケージ、CD等の印刷用途に対しては、臭気を考慮した光重合開始剤の選定が重要である。

【0009】

紫外線硬化型インクの硬化性を高めるため、光重合開始剤として2-メチルー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（イルガキュア907：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製α-アミノケトン系光重合開始剤）とイソプロピルチオキサントンを併用したインクが提案されている（例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。また、光重合開始剤にα-アミノケトン系光重合開始剤とジエチルチオキサントンを併用し、光開始助剤としてアミンを添加したインクが提案されている（例えば特許文献4参照）。さらに特開2003-25707号公報ではイソプロピルチオキサントんとアミン（光開始助剤）を併用したインクが提案されている（例えば特許文献5参照）。また、表面硬化性の良好な光重合開始剤と内部硬化性の良好な光重合開始剤が併用された例として特許文献として、α-ヒドロキシケトン系開始剤とアシルフォスフィンオキサイド系開始剤を併用したインクが提案されており（例えば特許文献6参照）、2-ベンジルー2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（イルガキュア369：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製α-アミノケトン系光重合開始剤）とアシルフォスフィンオキサイド系開始剤を併用したインクが提案されている（例えば特許文献7参照）。また、印刷物の臭気を考慮したインクとして、分解物臭が小さい低臭気的光重合開始剤としてヒドロキシエトキシ基を含有する開始剤（イルガキュア2529：チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製α-ヒドロキシケトン系光重合開始剤）を用いたインクが提案されている（例えば特許文献8参照）。

20

30

【0010】

しかしながら、光重合開始剤にチオキサントンをを用いたインクは、硬化物が黄色に着色するため、プロセスカラー用のシアン色、マゼンタ色のインクに使用した場合、色相が黄味になり、フルカラー印刷物の色再現性領域が狭くなるという問題がある。また、光重合開始剤にイルガキュア907を用いたインクは光重合開始剤分解物の臭気が多いという問題があり、イルガキュア369を用いたインクは光重合開始剤分解物が黄色に着色するため、チオキサントンをを用いたインクと同様フルカラー印刷物の色再現性領域が狭くなるという問題がある。更に、従来の光重合性開始剤の組み合わせによる紫外線硬化型ジェットインク組成物の薄膜と厚膜での硬化性は、インクジェット記録方式用のインクとして必ずしも満足できるものではなく、光重合開始剤の選定、組み合わせが適切ではなかった。

40

【0011】

【特許文献1】特開2001-207098号公報

【特許文献2】特開2002-187343号公報

50

【特許文献3】特開2004-18656号公報
【特許文献4】特開2001-288387号公報
【特許文献5】特開2003-025707号公報
【特許文献6】特表2001-525479号公報
【特許文献7】特開2002-241647号公報
【特許文献8】特開2005-154537号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、印刷画像の領域における低濃度の薄膜部分と高濃度の厚膜部分の双方の硬化性と、被印刷基材への接着性に優れ、印刷画像の臭気が少なく、かつフルカラー印刷物の色再現性に優れた紫外線硬化型プロセスカラージェットインクを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、揮発度が低く、硬化乾燥後の印刷画像の臭気が少ない各種の光重合開始剤の組み合わせによる薄膜部分と厚膜部分の硬化性の両立を検討した結果、特定の光重合開始剤と特定の光開始助剤を組み合わせることが有効であることを見だし本発明に至った。

【0014】

即ち本発明は、顔料、エチレン性二重結合を有する光重合性化合物、光重合開始剤としてのオキシフェニルーアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルーアセトキシ-エトキシ]-エチルエステルとオキシフェニルーアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステルの混合物、及びアシルフォスフィンオキサイド系化合物、並びに光開始助剤としてアミンを含有することを特徴とする紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物を提供する。

本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インクは、光重合開始剤として、薄膜硬化性の良好なオキシフェニルーアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルーアセトキシ-エトキシ]-エチルエステルとオキシフェニルーアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステルの混合物、及び厚膜硬化性の良好なアシルフォスフィンオキサイド系化合物を併用し、且つ光開始助剤としてアミンを添加しているため、印刷画像領域の薄膜部分と厚膜部分の双方での硬化性、及び厚膜部分と被記録材との接着性が良好である。さらにこれら光重合開始剤に含まれる前記混合物及び化合物は低臭気であるため、形成された印刷画像の臭気も小さく抑えることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物は、硬化乾燥した印刷画像の臭気が少なく、低濃度の薄膜部分と高濃度の厚膜部分双方の硬化性、被印刷基材への接着性、フルカラー印刷物の色再現性に優れており、インクジェット記録方法に用いる紫外線硬化型プロセスカラーインク組成物として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

次に、本発明の実施形態を示すとともに、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】

本発明で第一の光重合開始剤として使用するオキシフェニルーアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルーアセトキシ-エトキシ]-エチルエステルとオキシフェニルーアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシ-エトキシ]-エチルエステルの混合物は硬化乾燥後の残存臭気が非常に少ない。また短波長側に主吸収領域を持つため、薄膜硬化性、表面硬化性が良好な開始剤である。しかし、単独で使用した場合、厚膜での硬化性は不十分であり、また、多量に配合すると表面吸収が大きくなりすぎて、特に厚膜形成

10

20

30

40

50

時における被印刷基材との接着性が低くなる傾向がある。前記混合物を用いた光重合開始剤としてチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製のイルガキュア754がある。

【0018】

本発明で第二の光重合開始剤として使用するアシルフォスフィンオキシサイド系化合物としては、ビス(2, 4, 6トリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキシサイド(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製 商品名: イルガキュア819)や、2, 4, 6トリメチルベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシサイド(BASF製 諸品名: ルシリンTPO)が挙げられる。アシルフォスフィンオキシサイド系光重合開始剤は長波長側にも吸収領域を持つ広域な吸収特性を有する開始剤であることから、着色剤を高濃度に含む有色のインクに対し好適であり、特に厚膜硬化性(内部硬化性)に優れた開始剤である。しかし、薄膜硬化性および表面硬化性は不十分であり、またエチレン性二重結合を含有する化合物への溶解性も大きくはないため、単独で十分な硬化性を実現する目的でインク中に多量に配合した場合などは、低温保存によりインク中に析出し吐出不良を引き起こす場合がある。

10

【0019】

本発明で使用する光開始助剤とは、それ自身は紫外線照射により活性化しないが、光重合開始剤と併用すると光重合開始剤単独より開始反応が促進され、硬化反応を効率的に進行させるものである。光開始助剤として使用するアミンは、従来の紫外線硬化型インキ、塗料等に光開始助剤として用いられるものを広く使用することができるが、特に本発明で使用する光開始助剤としてのアミン系化合物としては、第3級アミンが好ましく、例えばトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の脂肪族アミンや、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等の芳香族アミンがあげられる。なお、本発明に使用するアミンとしては、芳香族3級アミンがさらに好ましい。

20

【0020】

前述した通り、オキシフェニルアセチックアシッド2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]ーエチルエステルとオキシフェニルアセチックアシッド2-[2-ヒドロキシエトキシ]ーエチルエステルの混合物は、光重合開始剤として用いた場合薄膜硬化性および表面硬化性が良好であるが、厚膜硬化性や被印刷基材との接着性に劣っている。そこで該開始剤を、長波長側に吸収領域を持つ厚膜硬化性(内部硬化性)に優れたアシルフォスフィンオキシサイド系化合物を用いた光重合開始剤と併用することにより、薄膜部分、厚膜部分の硬化性のある程度改良されたインクを得ることができる。しかし、低粘度のため酸素による重合禁止作用を受け易い紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物としては、薄膜での硬化性が実用上十分であるとは言えない。

30

本願発明においては、上記2種類の光重合開始剤を併用し、更に光開始助剤としてアミンを含有させることにより、印刷画像の領域において、低濃度の薄膜部分と高濃度の厚膜部分双方の硬化性と被印刷基材への接着性に優れ、硬化乾燥した印刷画像の臭気が少なく、かつフルカラー印刷物の色再現性に優れたインクを得ることができる。また、芳香族3級アミンの配合量は1~5質量%が好ましい。1質量%より少ないと硬化性が不十分となる傾向があり、5質量%を越えるとインクの保存安定性の低下、印刷被膜の黄変が発生しやすく、また印刷物の臭気が強くなる傾向がある。

40

【0021】

一般に光重合開始剤の含有量が多いほどインクの硬化性は良好となるが、インク粘度の上昇、析出による低温保存安定性の不良などを引き起こす。また、溶解性が良好で、粘度上昇、低温安定性不良を引き起こし難い光重合開始剤であれば、多量に配合できるかもしれないが、未反応の光重合開始剤や、光重合開始剤分解物による、硬化被膜の臭気の増加、硬化被膜強度の低下などの問題が発生する可能性がある。したがって、インク中の光重合開始剤の含有量は5~15重量%の範囲で用いることが好ましく、塗膜硬化性を重要視する場合でも、前記含有量範囲において、さらに好ましくは7~13質量%の範囲で光重

50

合開始剤の種類とその組み合わせを変えながら、最適の配合を検討することが好ましい。なお、本発明の光重合開始剤組成には、硬化性のさらなる向上等を目的に、さらに他の開始剤を併用することもできる。

【0022】

本発明の紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物に使用する顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄等の無機顔料、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、ペリレン顔料、イソインドリン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、ピランスロン顔料、チオインジゴ顔料、キノフタロン顔料等の有機顔料が挙げられる。顔料のインク中の含有量は、十分な画像濃度、印刷画像の耐光性を得るため、2～20質量%の範囲で含有させることが好ましい。

10

【0023】

本発明で用いるエチレン性二重結合有する化合物としては、各種の(メタ)アクリレートを用いることができる。具体的には、エチレン性二重結合を1個有する1官能(メタ)アクリレート、エチレン性二重結合を2個以上有する多官能(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレートオリゴマーが挙げられ、2種類以上併用して用いる事ができる。なお、良好な硬化性を得るためには、エチレン性二重結合を1個有する化合物の含有量は光重合性化合物の総量に対して20質量%以下とすることが好ましい。さらに(メタ)アクリレートオリゴマーや三官能以上の多感応アクリレートを含有させることが好ましいが、これらは粘度が高く、特に(メタ)アクリレートオリゴマーはモノマーに比較して高粘度であるため、エチレン性二重結合有する化合物の総量に対して、2～20質量%の範囲で用いることが好ましい。

20

【0024】

本発明に使用できる1官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは2種類以上併用して用いることができる。

【0025】

また、多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオールまたはトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性アルキルリン酸(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは2種類以上併用して用いることができる。

30

40

【0026】

本発明に使用できる(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アク

50

リレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー等が挙げられ、２種類以上併用して用いることができる。

【００２７】

本発明のインクジェット記録用インク組成物には、インクの保存安定性を高めるため、ヒドロキノン、メトキノン、Ｐ－メトキシフェノール、ニトロソアミン塩等の重合禁止剤をインク中に０．０１～０．５質量％の範囲で添加しても良い。

【００２８】

顔料の分散安定性を高める目的で、本発明のインクジェット記録用インク組成物に用いる分散剤として高分子分散剤を用いること好ましい。

具体的には、味の素ファインテクノ製のアジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２、ＰＢ８１７、アビシア製のソルスパーズ２４０００ＧＲ、３２０００、楠本化成製のディスパロンドＡ－７０３－５０、ＤＡ－７０５、ＤＡ－７２５等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、高分子分散剤の使用量は、顔料に対して１０～８０質量％の範囲が好ましく、特に２０～６０質量％の範囲が好ましい。使用量が少なすぎる場合には分散安定性が不十分となり、多すぎる場合にはインクの粘度が高くなり吐出安定性の点から好ましくない。

【００２９】

また、本発明のインク組成物には、インク吐出を良好に行わせるための表面張力の調整、被印刷基材に対する濡れ性や接着性の付与等を目的に、変性シリコンオイル等の添加剤や非反応性樹脂等を配合することができる。

【００３０】

本発明の紫外線硬化型ジェットインク組成物の製造は、顔料、（メタ）アクリレート等のエチレン性二重結合を有する化合物を含有し、必要に応じ高分子分散剤、樹脂を加えた混合物をビーズミル等の通常の分散機を用いて顔料を分散した後、光重合開始剤を加え、さらに必要に応じ表面張力調整剤等の添加剤を加えて攪拌、溶解することで調製できる。予め、ビーズミル等の通常の分散機を用いて高濃度の顔料分散液（ミルベース）を作製後、光重合開始剤を溶解した（メタ）アクリレート等のエチレン性二重結合を有する化合物、添加剤等を攪拌、混合して調製することもできる。

【実施例】

【００３１】

以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。本発明は、下記実施例によって何ら制限されるものではない。なお、以下実施例中にある部とは、質量部を表す。

【００３２】

（実施例１）

（高濃度シアン分散液の調整）

ファストゲンブルー５４１２ＳＤ １０部

（大日本インキ化学製フタロシアニン顔料Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）

高分子分散剤「アジスパーＰＢ８２１」 ３部

ジプロピレングリコールジアクリレート ８７部

を攪拌機で１時間攪拌混合した後、ビーズミルで４時間処理して高濃度シアン分散液を作製した。

【００３３】

（シアンインクの調整）

エポキシアクリレートオリゴマー ８部

エチレンオキサイド付加（３モル）トリメチロールプロパントリアクリレート ２８部

ジプロピレングリコールジアクリレート ２８部

イソオクチルアクリレート １６部

K F－３５１Ａ ０．２部

（信越化学製 ポリエーテルシリコンオイル）

以上の混合物に、以下の光重合開始剤を加えて60℃で光重合開始剤を加温溶解した溶液に、前記高濃度シアン分散液を20部加えて十分に混合後、1.2μmのメンブランフィルターでろ過することによってジェットプリンター用インクを作製した。

「イルガキュア819」 4部

(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)

「イルガキュア754」 4部

(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製)

ジメチルアミノ安息香酸エチル (日本化薬社製) 3部

【0034】

(実施例2～実施例3、比較例1～比較例5)

10

実施例1で用いた光重合開始剤組成に換えて、表1に示した光重合開始剤の組成及び量を用い、残りの実施例、比較例に対応する紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物を作製した。

作製した紫外線硬化型インクジェット記録用インク組成物について、下記に示す方法で特性を測定し評価を行った。シアンインクに用いた光重合開始剤組成とインク粘度(25℃)、硬化被膜の臭気、薄膜、厚膜での硬化性、接着性評価結果を示す。なお、インクの粘度、硬化被膜の臭気、インクの硬化性、接着性は下記の方法により評価した。

【0035】

[粘度測定方法]

E型粘度計により各実施例、比較例で作製したインクの25℃での粘度を測定した。

20

【0036】

[薄膜硬化性評価方法]

各実施例、比較例で作製したインクをポリカーボネート板(旭硝子製 商品名:レキサン)にインクを約2μmの厚みとなるようにスピncerotaで塗布し、コンベア式紫外線照射装置(日本電池製メタルハライドランプ1灯:出力120W/cm)により、照射エネルギー0.2J/cm²で紫外線を照射し、不織布(旭化成製 商品名:ベンコット)による擦り試験で表面に傷がつかなくなるパス回数を評価した。

【0037】

[厚膜硬化性評価方法]

各実施例、比較例で作製したインクを、ポリカーボネート板(旭硝子製 商品名:レキサン)にインクを約6μmの厚みとなるようにスピncerotaで塗布し、コンベア式紫外線照射装置(日本電池製メタルハライドランプ1灯:出力120W/cm)により、照射エネルギー0.2J/cm²で紫外線を照射し、不織布(旭化成製 商品名:ベンコット)による擦り試験で表面に傷がつかなくなるパス回数を評価した。

30

【0038】

[接着性評価方法]

カッターを用いて、ポリカーボネート板上(旭硝子製 商品名:レキサン)に6μmの厚さで実施例1～3、比較例1～5で作成したインクを塗布し、塗膜面をクロス状にカットし、カットした部分に粘着テープ(ニチバン製)を約1kg重の力で指で押しつけながら50回擦って貼り、これを引き剥がすことによる塗膜の剥離状態を目視で評価した。

40

○:剥離しない。

△:一部剥離する。

×:完全に剥離する。

【0039】

[硬化被膜の臭気の評価方法]

厚膜硬化性評価後の硬化被膜の臭気を5人で感応評価し、臭気の強いさを3段階区分してそれぞれ3点、2点、1点をつけ、合計点によって以下のように臭気「大」、「中」、「小」に分類した。

(評価基準)

臭気「大」 15点～12点

50

臭気「中」 1 1点～8点
臭気「小」 5点～7点

【0040】

(表1)

【0041】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
光重合開始剤 配合量	Irg819	4部	4部	4部		4部		4部	4部
	Irg754	4部	6部	4部	10部	4部	8部		
	irgl27							4部	
	Irg2529								4部
	EPA	3部	3部	4部			3部	3部	3部
粘度(25℃) mPa・s		20.9	21.3	20.8	20.3	21	19.4	22.3	22.5
硬化性	薄膜	5パス	3パス	4パス	4パス	8パス	4パス	4パス	5パス
	厚膜	2パス	1パス	2パス	3パス	2パス	2パス	1パス	2パス
接着性	薄膜	○	○	○	○	○	○	○	○
	厚膜	○	○	○	×	△	×	×	△
臭気	厚膜	小	小	小	小	小	小	小	小

【0042】

略称で示した表中の開始剤の物質名及び製造メーカー名は以下の通りである。

I r g . 8 1 9 (イルガキュア819) : チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製
ビス(2, 4, 6トリメチルベンゾイル)ーフェニルフォスフィンオキサイド

I r g . 7 5 4 (イルガキュア754) : チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製
オキシフェニルアセチックアシッド2ー[2ーオキシ2ーフェニルアセトキシ
ーエトキシ]ーエチルエステルとオキシフェニルアセチックアシッド2ー[2ーヒド
ロキシエトキシ]ーエチルエステルの混合物

E P A : 日本化薬製 ジメチルアミノ安息香酸エチル

I r g . 1 2 7 (イルガキュア368) : チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製
2ーヒドロキシ1ー{ー4ー[4ー(2ーヒドロキシ2ーメチルプロピオニル)
ーベンジル]ーフェニル}ー2ーメチルプロパンー1ーオン

I r g . 2 9 5 9 (イルガキュア2959) : チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製
1ー[4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル]ー2ーヒドロキシ2ーメチル
1ープロパンー1ーオン

【0043】

上記の通り、実施例1、2、3のインクは、硬化被膜の臭気小さく、薄膜硬化性、厚
膜硬化性、厚膜硬化被膜の接着性が共に良好であった。これに対し、比較例1と比較例3
のインクは低粘度で薄膜硬化性は良好であるが、厚膜硬化性、あるいは厚膜硬化被膜の接
着性が不良である。比較例2のインクは厚膜硬化性、厚膜硬化被膜の接着性は比較例1、
比較例3と比べて良好であるが、薄膜硬化性が不良である。また、低臭気のαーヒドロキ
シケトン系開始剤として、イルガキュア127、イルガキュア2529を使用した比較例
4と比較例5のインクは薄膜硬化性は良好であるが、粘度が高くなり、厚膜硬化被膜の接
着性が不良であった。また双方の光重合開始剤ともに溶解性が必ずしも十分ではなく、常
温で液体状態のイルガキュア754と比較して、溶解安定性に劣っており、インク中に多
量に使用したときは、特に低温で保存、駆動したときに析出物がノズルに詰まって吐出不
良を起こす危険性が大きくなる。また、従来技術において記載したように、酸素阻害を受
け難く薄膜硬化性の良好なαーアミノアセトフェノン系開始剤の中で揮発度の小さいイル
ガキュア369、イルガキュア907を主成分として用いたI光重合開始剤は、それぞれ
分解物の着色(黄変)、臭気の点で問題があることがわかっていないため、実施例、比較例
には最初から採用していない。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 尾島 治

埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4 4 7 2 番地1 大日本インキ化学工業株式会社埼玉工場内

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 0 7 6 0 7 4 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 0 0

B 4 1 J 2 / 0 1

B 4 1 M 5 / 0 0