

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-534514

(P2009-534514A)

(43) 公表日 平成21年9月24日(2009.9.24)

|                   |                  |               |         |             |
|-------------------|------------------|---------------|---------|-------------|
| (51) Int.Cl.      |                  | F I           |         | テーマコード (参考) |
| <b>C09D 11/00</b> | <b>(2006.01)</b> | C O 9 D 11/00 |         | 2 C O 5 6   |
| <b>B41M 5/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | B 4 1 M 5/00  | E       | 2 H 1 8 6   |
| <b>B41J 2/01</b>  | <b>(2006.01)</b> | B 4 1 J 3/04  | 1 O 1 Y | 4 J O 3 9   |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

|               |                              |          |                     |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2009-507139 (P2009-507139) | (71) 出願人 | 500007897           |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年4月19日 (2007.4.19)       |          | セリコル リミテッド          |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成20年12月22日 (2008.12.22)     |          | イギリス国 ケント シーティー10 2 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/GB2007/001416            |          | エルイー ブロードステアーズ パイソン |
| (87) 国際公開番号   | W02007/125273                |          | ズ ロード インダストリアル エステー |
| (87) 国際公開日    | 平成19年11月8日 (2007.11.8)       |          | ト パトリシア ウエイ         |
| (31) 優先権主張番号  | 0608463.6                    | (74) 代理人 | 100092783           |
| (32) 優先日      | 平成18年4月27日 (2006.4.27)       |          | 弁理士 小林 浩            |
| (33) 優先権主張国   | 英国 (GB)                      | (74) 代理人 | 100095360           |
|               |                              |          | 弁理士 片山 英二           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100120134           |
|               |                              |          | 弁理士 大森 規雄           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100104282           |
|               |                              |          | 弁理士 鈴木 康仁           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用インク

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの単官能(メタ)アクリレートモノマーと、少なくとも1つの単官能N-ビニルアミドモノマーと、少なくとも1つのラジカル光重合開始剤と、少なくとも1つの着色剤とを含むインクジェット用インクに関する。該インクは、25で100mPa s未満の粘度を有し、少なくとも1つの該単官能(メタ)アクリレートモノマーの少なくとも1つの該単官能N-ビニルアミドモノマーに対するモル比率が1.0~6.0である。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 1 つの単官能（メタ）アクリレートモノマーと、少なくとも 1 つの単官能 N - ビニルアミドモノマーと、少なくとも 1 つのラジカル光重合開始剤と、少なくとも 1 つの着色剤とを含むインクジェット用インクであって、25 で 100 mPa s 未満の粘度を有し、少なくとも 1 つの前記単官能（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも 1 つの前記単官能 N - ビニルアミドモノマーに対する前記モル比率が 1 . 0 ~ 6 . 0 であるインクジェット用インク。

**【請求項 2】**

少なくとも 1 つの前記単官能（メタ）アクリレートモノマーと、少なくとも 1 つの前記単官能 N - ビニルアミドモノマーとの総量が、インク全重量に対して少なくとも 60 重量 % である、請求項 1 に記載のインクジェット用インク。

10

**【請求項 3】**

前記総量が少なくとも 70 重量 % である、請求項 2 に記載のインクジェット用インク。

**【請求項 4】**

前記総量が少なくとも 80 重量 % である、請求項 3 に記載のインクジェット用インク。

**【請求項 5】**

少なくとも 1 つの前記単官能（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも 1 つの前記単官能 N - ビニルアミドモノマーに対するモル比率の上限が 4 . 0 以下である、前記請求項のいずれかに記載のインクジェット用インク。

20

**【請求項 6】**

前記比率の上限が 3 . 5 以下である、請求項 5 に記載のインクジェット用インク。

**【請求項 7】**

少なくとも 1 つの前記単官能（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも 1 つの前記単官能 N - ビニルアミドモノマーに対するモル比率の下限が 1 . 1 以上である、前記請求項のいずれかに記載のインクジェット用インク。

**【請求項 8】**

インク全重量に対して 30 重量 % 以下の多官能モノマーを含有する、前記請求項のいずれかに記載のインクジェット用インク。

**【請求項 9】**

少なくとも 1 つの多官能モノマーを含有し、該多官能モノマーの 1 つ以上が多官能（メタ）アクリレートモノマーである、前記請求項のいずれかに記載のインクジェット用インク。

30

**【請求項 10】**

少なくとも 1 つの前記単官能（メタ）アクリレートが、フェノキシエチルアクリレート（PEA）、環状 TMP ホルマールアクリレート（CTFA）、イソボルニルアクリレート（IBOA）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（THFA）、2 - （2 - エトキシエトキシ）エチルアクリレート、オクタ / デシルアクリレート（ODA）、トリデシルアクリレート（TDA）、イソデシルアクリレート（IDA）およびラウリルアクリレートから選択される、前記請求項のいずれかに記載のインクジェット用インク。

40

**【請求項 11】**

少なくとも 1 つの前記単官能（メタ）アクリレートが、環状単官能（メタ）アクリレートである、請求項 1 から 9 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

**【請求項 12】**

存在する前記唯一の単官能（メタ）アクリレートとして少なくとも 1 つの環状単官能（メタ）アクリレートを含む、請求項 11 に記載のインクジェット用インク。

**【請求項 13】**

前記環状単官能（メタ）アクリレートが、フェノキシエチルアクリレート（PEA）、環状 TMP ホルマールアクリレート（CTFA）、イソボルニルアクリレート（IBOA）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（THFA）、またはその混合物である、請求項

50

1 1 または 1 2 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 1 4】

THFA / NVC、IBOA / NVC、PEA / NVC、CTFA / NVC、IBOA / ACMO および IBOA / NVP から選択されるモノマーの組合せを含有する、請求項 1 0 から 1 3 のいずれかに記載のインクジェット用インク。

【請求項 1 5】

前記請求項のいずれかに記載の前記インクジェット用インクを基材上へ印刷し、前記インクを硬化することを含むインクジェット印刷の方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 から 1 4 のいずれかに記載の前記インクジェット用インクをその上に印刷した基材。

【請求項 1 7】

請求項 1 から 1 4 のいずれかに記載の前記インクジェット用インクを含むインクジェット用インクカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、インクジェットプリンタに使用するためのインクに関する。特に、本発明は、紫外線を用いて硬化するインクジェットプリンタに使用するためのインクに関する。

【0 0 0 2】

インクジェット印刷では、黒色、白色、または着色インクの微小滴が、インクタンクに対して移動している基材上に、1 つまたは複数のインクタンクまたは印刷ヘッドから狭いノズルを通して制御された方法で吐出される。該吐出インクは、基材上に画像を形成する。高速印刷のために、該インクは、該印刷ヘッドから急速に流出しなければならず、このことを保証するために、使用中に通常 2 5 度 1 0 0 m P a s 未満の低粘度を有していなければならないが、大部分の用途では、その粘度が 5 0 m P a s 未満、しばしば 2 5 m P a s となるべきである。該ノズルを通して吐出される場合、該インクは、多くの場合約 4 0 度（該インクは、周囲温度でははるかに高い粘度を有する恐れがある）に上昇する吐出温度で、通常 2 5 m P a s 未満、好ましくは 5 ~ 1 5 m P a s、理想的には 1 0 . 5 m P a s の粘度を有する。該インクは、インクタンクまたはノズル中での乾燥あるいはクラスト形成に対する耐性も示さなければならない。これらの理由のために、周囲温度またはそれに近い温度で使用するインクジェット用インクは、大きな比率の流動性液体ビヒクルまたは溶剤を含有するように通常配合される。1 汎用タイプのインクジェット用インクでは、この液体は水である。例えば、Journal of Imaging Science, 3 5 ( 3 ), p p . 1 7 9 - 1 8 8 ( 1 9 9 1 ) における Henry R. Kang の研究論文を参照されたい。それらの系では、該インクが水の蒸発により該ヘッド中で乾燥しないことを保証するために、大きな努力がなされなければならない。別の汎用タイプでは、該液体は、低沸点溶剤または溶剤の混合物である。例えば、EP 0 3 1 4 4 0 3 および EP 0 4 2 4 7 1 4 を参照されたい。遺憾なことに、大きな比率の水または溶剤を含むインクジェット用インクは、印刷後、該溶剤の蒸発または基材への吸収によりインクが乾燥してしまうまで取扱いができない。この乾燥経過は、しばしば遅く、しかも多くの場合（例えば、紙などの感熱性基材に印刷する場合）加速できない。

【0 0 0 3】

別のタイプのインクジェット用インクは、光重合開始剤の存在下で、一般に紫外線照射により重合するモノマーと称される不飽和有機化合物を含有する。このタイプのインクは、印刷物を乾燥するために液相を蒸発させる必要はないという利点を有しており、その代わりに印刷物は、インクを硬化または固化するために放射線に露光される。これは、中温での溶剤蒸発より速い乾燥法である。このようなインクジェット用インクでは、低粘度のモノマーを使用することが必要である。

【0 0 0 4】

10

20

30

40

50

しかし、モノマーを主にベースとするインクジェット用インクは、溶剤を含有するインクジェット用インク、または許容される粘度が高いほど配合許容範囲が大きくなるスクリーンまたはフレキソ印刷系などのより伝統的なインクと比較して、重大な欠点をかかえている。これらのタイプのインクでは、硬化プロセスの間に形成しなければならない結合数をそのより高い分子量によって減少させる、アクリレートオリゴマーまたは不活性熱可塑性樹脂によって相当量のモノマー分を代替することができる。各結合が形成される場合、繰返し単位間の結合長は減小し、その結果硬化フィルムの収縮を生じるが、もしこれを制御しなければ該基材に応力がかかる。プラスチック基材では、このフィルム収縮は、印刷製品の深刻な脆化をまねく恐れがあり、断裁などの印刷後の最終加工が問題となる。

【0005】

10

伝統的に、UVインクジェット用インクには、十分な硬化速度を得るために二官能アクリレートモノマーが配合される。これらのタイプの物質から製造されるインクは、ひどいフィルム収縮を受け、その結果、基材脆化が生じる。完全に単官能性のアクリレートまたはビニルモノマーがベースの系を使用して収縮を減ずることは、理論上は可能なはずであるが、この手法は、単官能モノマーに伴う非常に低い硬化速度のために一般に回避されてきた。

【0006】

それ故に、該インクジェット用インクの低粘度を損なうことなく硬化速度とフィルム収縮とのバランスを得るインクに対する当技術分野の要求がある。

【0007】

20

したがって、本発明は、少なくとも1つの単官能(メタ)アクリレートモノマーと、少なくとも1つの単官能N-ビニルアミドモノマーと、少なくとも1つのラジカル光重合開始剤と、少なくとも1つの着色剤とを含むインクジェット用インクであって、25で100mPa s未満の粘度を有し、少なくとも1つの該単官能(メタ)アクリレートモノマーの少なくとも1つの該単官能N-ビニルアミドモノマーに対するモル比率が1.0~6.0であるインクジェット用インクを提供する。

【0008】

本発明を添付図面を参照して以下に説明する。

【0009】

30

本発明のインクジェット用インクは、上記考察のように、主として硬化すなわち存在する該モノマーの重合により乾燥し、それ故に硬化性インクである。該インクには、それ故に、インクの乾燥をもたらす水または揮発性有機溶剤の存在を必要としないが、このような成分の存在は許容できる。しかし、本発明の該インクジェット用インクには水および揮発性有機溶剤が実質的に含まれていないことが好ましい。

【0010】

上記で説明したように、インク中にかなりの量の単官能モノマーを組み込むと、非常に不十分なUV硬化応答が従来より生じており、それ故に硬化を増強するために多官能化モノマーを添加する必要があった。単官能(メタ)アクリレートモノマーとN-ビニルアミドモノマーとの組合せは、ある種の比率で、驚くべき相乗効果をもたらす、すなわち該成分のモノマーのいずれか一方を単独で用いた場合よりも高い硬化速度が認められることが今や判明した。この効果は、二官能およびさらに三官能(メタ)アクリレートモノマーをベースとするインクで認められるものとほぼ同等かまたは一層良好な硬化速度を可能にする、単官能モノマーを配合したインクジェット用インクで特に有益である。

40

【0011】

N-ビニルアミドは、当技術分野では良く知られているモノマーであり、それ故に詳細な記述は必要ない。N-ビニルアミドは、(メタ)アクリレートモノマーと同様にさらに置換できるアミドの窒素原子に結合するビニル基を有する。

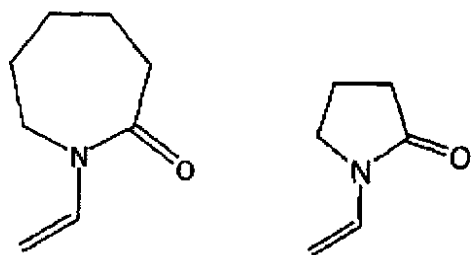
【0012】

好ましい例は、N-ビニルカプロラクタム(NVC)およびN-ビニルピロリドン(NVP)である。

50

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



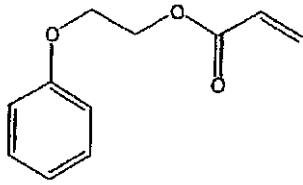
10

【 0 0 1 4 】

該単官能（メタ）アクリレートモノマーも、当技術分野で良く知られており、好ましくはアクリル酸のエステルである。好ましい例を以下に挙げる。

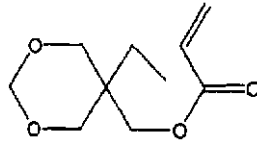
【 0 0 1 5 】

## 【化 2】

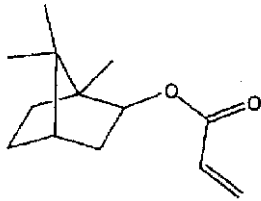


フェノキシエチルアクリレート (PEA) 環状TMPホルマールアクリレート (CTFA)

モル重量 192 g/mol

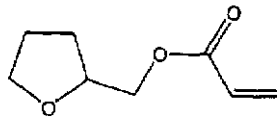


モル重量 200 g/mol

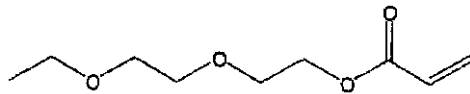


イソボルニルアクリレート (IBOA) テトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA)

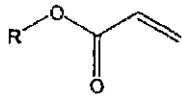
モル重量 208g/mol



モル重量 156 g/mol

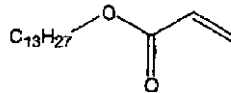


2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート モル重量 188 g/mol

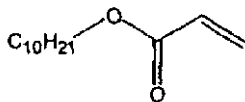
 $R = C_8H_{17} / C_{10}H_{21}$ 

オクタデシルアクリレート (ODA) トリデシルアクリレート (TDA)

モル重量 200 g/mol

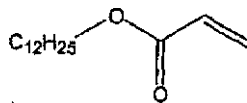


モル重量 254 g/mol



イソデシルアクリレート (IDA)

モル重量 212 g/mol



ラウリルアクリレート

モル重量 240 g/mol

## 【0016】

該単官能モノマーの置換基は、粘度、安定性、毒性などのインクジェット用インクの使用により課される制約以外に限定されない。該置換基は、通常、アルキル、シクロアルキル、アリール、およびそれらの組合せであり、それらのいずれもヘテロ原子により割り込まれてもよい。当技術分野で一般的に使用される置換基の非限定例には、 $C_1 \sim 18$ アルキル、 $C_3 \sim 18$ シクロアルキル、 $C_6 \sim 10$ アリール、およびそれらの組合せ( $C_6 \sim 10$ アリール置換または $C_3 \sim 18$ シクロアルキル置換 $C_1 \sim 18$ アルキルなど)が挙げられるが、それらのいずれも酸素または窒素などの1~10個のヘテロ原子により割り込まれてもよく、窒素は、上記置換基のいずれによってもさらに置換されてもよい。該置換基同士は、一緒になって環状構造も形成できる。

## 【0017】

好ましい実施形態では、該単官能(メタ)アクリレートは、環状単官能(メタ)アクリレートである。すなわち該(メタ)アクリレート単位へ共有結合している当該の基は、環

10

20

30

40

50

状である。該環状基は、飽和、または芳香族を含む不飽和であってもよい。好ましい環状単官能（メタ）アクリレートは、フェノキシエチルアクリレート（P E A）、環状T M Pホルマールアクリレート（C T F A）、イソボルニルアクリレート（I B O A）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（T H F A）またはその混合物である。最も好ましくは、存在する該単官能（メタ）アクリレートは、全て環状であり、すなわちそれらは存在する唯一の単官能（メタ）アクリレート（（m e t h）a c r y l a t e（s））である。

【0018】

少なくとも1つの該単官能（メタ）アクリレートモノマーと、少なくとも1つの該単官能N - ビニルアミドモノマーとを組み合わせた総量は、該インクの全重量に対して好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%、および最も好ましくは少なくとも80重量%である。

10

【0019】

少なくとも1つの該単官能（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも1つの該単官能N - ビニルアミドモノマーに対するモル比率は、1.0 ~ 6.0である。このモル比率の上限は、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下、より好ましくは2.0以下、最も好ましくは1.6以下である。このモル比率の下限は、好ましくは1.1以上、より好ましくは1.2以上、より好ましくは1.3以上、および最も好ましくは1.5以上である。特に好ましい範囲は、1.25 ~ 1.53である。

【0020】

単官能アクリレートおよび単官能N - ビニルアミドは、組み合わせた場合、非組合せモノマーに対して硬化応答の著しい改善をもたらす。試験をした全ての組合せは、硬化応答をモノマーブレンド組成（さらなる詳細は下記の実施例に示す）に対してプロットした場合、硬化に必要なUV光線量の最小値を示した。これらの最小値の深さは、該成分モノマー個々の硬化速度に依存する。すなわち単独で使用した場合の該アクリレートモノマーの硬化が速いほど、必要なUV線量の最小値がより深くなる。

20

【0021】

これらの試験したもののうち、多くのブレンドは、D P G D A（二官能アクリレート）より速い硬化速度、およびいくつかの場合T M P T A（三官能アクリレート）に等しい硬化速度を示した。これらの最適化ブレンドは、重要な利点をもたらす。すなわち多官能アクリレートを使用する多くの場合に、犠牲となる柔軟性などのフィルム特性を損ねることなく高硬化速度を達成することができる。

30

【0022】

多官能モノマー、オリゴマー、または不活性樹脂（熱可塑性アクリル樹脂など）を含有することにより、該インクジェット用インクのフィルム特性をさらに改変することが可能である。しかし、オリゴマーおよび多官能モノマーの場合、その柔軟性に悪影響が出る恐れがあり、また、化学量論組成に対するいくつかの調整が最適な硬化速度を保持するために必要となり得ることに留意すべきである。

【0023】

該インクジェット用インク配合物に含むことができる該多官能アクリレートモノマーの例として、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、（例えば、テトラエチレングリコールジアクリレート）、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリ（プロピレングリコール）トリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビス（ペンタエリスリトール）ヘキサアクリレート、およびエトキシ化またはプロポキシ化したグリコールおよびポリオールの該アクリレートエステル、（例えば、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート）、ならびにそれらの混合物が挙げられる。200を超える分子量を有する二官能アクリレートが特に好ましい。

40

【0024】

さらに、適切な多官能アクリレートモノマーとして、ヘキサンジオールジメタクリレー

50

ト、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、トリ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クリレート、エチ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などのメタアクリル酸（すなわち、メタアクリレート）のエステルが挙げられる。

【0025】

（メタ）アクリレートの混合物も使用できる。

【0026】

1つの実施形態では、該インクには、実質的に多官能モノマーは含まれておらず、これは、例えば、単官能物質中の不純物として、または市販ペースト顔料中の成分として、極微量しか存在しないと見込まれることを意味する。多官能モノマーが含まれている場合、該多官能モノマーは、該インクの全重量に対して30重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは20重量%以下、最も好ましくは15重量%以下の量で存在する。量的に制限される該多官能モノマーは、多官能（メタ）アクリレートモノマーまたは多官能ビニルエーテルなどの硬化反応に関与し得る任意の多官能モノマーでもよい。

【0027】

ある実施形態では、該インクには、オリゴマー物質および高分子物質が実質的に含まれておらず、これは極微量しか存在しないと見込まれることを意味する。オリゴマーまたは高分子物質が含まれる場合、該インクの全重量に対して20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、最も好ましくは5重量%以下の量で存在する。オリゴマーおよび高分子物質（例えば、それぞれ、アクリレートオリゴマーおよび不活性熱可塑性樹脂）は、当技術分野で知られており、通常500超、より好ましくは1000超の分子量を有する。

【0028】

上記の該モノマーのほかに、該組成物は、例えば、紫外線による照射下で、該モノマーの重合を開始する光重合開始剤を含む。例えば、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドまたはその混合物などの照射時にフリーラジカル（フリーラジカル光重合開始剤）を生成する光重合開始剤が好ましい。このような光重合開始剤は、知られており、例えば、(Cibaから)Irgacure、Darocurおよび(BASFから)Lucerinの商標名で市販されている。

【0029】

該光重合開始剤は、該インクの1~20重量%、好ましくは4~10重量%で存在することが好ましい。

【0030】

本発明の該インクジェット用インクは、該インクの液状媒体中に溶解または分散できる着色剤も含む。該着色剤は、当技術分野で知られているタイプであって、例えば、Paliotol(BASF plcから入手できる)、Cinquasia、Irgalite(共にCiba Speciality Chemicalsから入手できる)、およびHostaperm(Clariant UKから入手できる)の商標名などで市販されている分散性顔料が好ましい。該顔料は、例えば、Pigment Yellow13、Pigment Yellow83、Pigment Red9、Pigment Red184、Pigment Blue15:3、Pigment Green7、Pigment Violet19、Pigment Black7などの任意の所望の色であってもよい。黒色および三色プロセス印刷に必要な色が特に有用である。顔料の混合物も使用できる。

【0031】

存在する顔料の全比率は、好ましくは0.5~15重量%、より好ましくは1~5重量%である。

【0032】

10

20

30

40

50



本発明の該インクは、フリーラジカル機構により硬化するが、本発明の該インクは、ラジカルおよびカチオン機構により硬化するいわゆる「ハイブリッド」インクでもあってもよい。したがって本発明の該インクジェット用インクは、1つの実施形態では、ビニルエーテルなどの少なくとも1つのカチオン硬化性モノマーと、ヨードニウム塩またはスルホニウム塩、例えばジフェニルヨードニウムフルオリドおよびトリフェニルスルホニウムヘキサフルオホスフェートなどの少なくとも1つのカチオン光重合開始剤とをさらに含む。適切なカチオン光重合開始剤として、Union Carbide UVI-69シリーズ、Deuteron UV1240およびIJY2257、Ciba Irgacure 250およびCGI552、IGM-C440、Rhodia 2047およびUV9380cが挙げられる。

10

#### 【0033】

当技術分野で知られているタイプの他成分が、特性または性能を改善するためにインク中に存在できる。これらの成分は、例えば、界面活性剤、脱泡剤、分散剤、光重合開始剤用化学相乗剤、熱劣化または光劣化に対する安定剤、付香剤、流動助剤またはスリップ助剤、殺生物剤および識別トレーサーでもよい。

#### 【0034】

本発明は、また、上記のインクおよび硬化インクをその上に有する基材を用いるインクジェット印刷方法を提供する。適切な基材にはスチレン、Poly Carb（ポリカーボネート）、Banner PVC（PVC）およびVIVAK（改質ポリエチレンテレフタレートグリコール）が挙げられる。本発明の該インクは、好ましくは紫外線照射により硬化し、かつインクジェット印刷による用途に適している。本発明は、本明細書で定義されているような該インクジェット用インクを含有するインクジェット用インクカートリッジをさらに提供する。該カートリッジは、インク容器と、インクジェットプリンタとの接続に適しているインク吐出口とを備えている。

20

#### 【0035】

該インクジェット用インクは、所望の低粘度（25 で100 mPa s未満、好ましくは50 mPa s未満、および最も好ましくは25 mPa s未満）を示す。

#### 【0036】

（メタ）アクリレートは、本明細書で、その標準的意味すなわちアクリレートおよび/またはメタアクリレートを有することを意図している。単官能および多官能も、その標準的意味すなわち硬化時の重合反応に参加する、それぞれ、1つおよび2つ以上の基を有することを意図している。

30

#### 【0037】

本発明の該インクは、例えば、高速水冷攪拌機で攪拌、または水平ビードミル上での混練などの知られた方法により調製できる。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下の実施例（部は、重量%）を参照しながら例証として、本発明を以下に説明する。

#### 【0039】

実施例1（参照実施例）

40

インクジェット用インク配合物を、表1に示すような全ての他成分を一定に保ちながら、モノマー組成を変えることにより調製した。

#### 【0040】

【表 1】

表1. 全ての硬化応答試験に使用するシアン配合物

| 成分            | 配合率%  |
|---------------|-------|
| カラーコンセントレイト   | 4.53  |
| モノマー          | 81.86 |
| UV安定剤         | 0.8   |
| Irgacure184   | 1.88  |
| アシルホスフィンオキサイド | 8.01  |
| ベンゾフェノン       | 2.82  |
| シリコーン系湿潤剤     | 0.1   |

10

## 【0041】

上記配合において一連のモノマーを評価し、硬化速度の比較をした。12ミクロンKバーアプリケーションャーを用いて220ミクロン光沢性PVC上にインクをドロダウした。2つの個々に切替可能な80W/cmランプを備えたSveciaUV乾燥器を用いてフィルムを硬化した。それぞれの場合に、該インクフィルムを不粘着状態に硬化するために必要な該UV線量を測定した。

20

## 【0042】

それぞれ、2個のランプを用いて全出力で硬化した試料と半出力で硬化した試料の結果を、表2aおよび表2bに示す。

## 【0043】

## 【表 2】

表2a. 試験配合におけるモノマー硬化速度

| モノマー  | 必要UV線量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | ランプ数と<br>出力設定 | ベルト速度<br>(m/分) |
|-------|---------------------------------|---------------|----------------|
| TMPTA | 105                             | 2×半出力         | 30             |
| CTFA  | 220                             | 2×半出力         | 16             |
| DPGDA | 400                             | 2×半出力         | >10            |
| IBOA  | 480                             | 2×半出力         | 7              |
| PEA   | >480                            | 2×半出力         | <7             |

30

40

## 【0044】

## 【表 3】

表 2 b. 試験配合におけるモノマー硬化速度

| モノマー       | 必要UV線量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | ランプ数と<br>出力設定 | ベルト速度<br>(m/分) |
|------------|---------------------------------|---------------|----------------|
| THFA       | 500                             | 2×全出力         | 14             |
| EOEOEA     | 840                             | 2×全出力         | 8              |
| NVC        | 1000+                           | 2×全出力         | <7             |
| TDA        | 1000+                           | 2×全出力         | <7             |
| ODA        | 1000++                          | 2×全出力         | <<7            |
| IDA        | 1000++                          | 2×全出力         | <<7            |
| ラウリルアクリレート | 1000++                          | 2×全出力         | <<7            |

10

## 【0045】

## 実施例 2

単官能アクリレートのブレンドに関するさらなる試験では、単官能アクリレートの NVC とのブレンドが、非線形の硬化速度応答を示し、硬化応答の最大値が、例えば、NVC : PEA の重量比 1 : 1.7 で認められるという興味深い結果が際立った。表 3 は、各モノマー対について最大硬化速度が得られたモノマー組成を示す。

20

## 【0046】

## 【表 4】

表 3. ピーク硬化応答時のモノマー組成

| モノマー   | 硬化UV線量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | NVC<br>重量% | モノアクリ<br>レート<br>重量% | モノアクリレート<br>/NVC<br>のモル比率 |
|--------|---------------------------------|------------|---------------------|---------------------------|
| THFA   | 205                             | 30         | 51.86               | 1.53                      |
| IBOA   | 140                             | 30         | 51.86               | 1.15                      |
| EOEOEA | 700                             | 15         | 66.86               | 3.30                      |
| IDA    | 880                             | 30         | 51.86               | 1.13                      |
| PEA    | 200                             | 30         | 51.86               | 1.25                      |
| CTFA   | 120                             | 37.5       | 44.36               | 1.47                      |

30

40

## 【0047】

表 2 と表 3 のデータを表 4 に要約する。

## 【0048】

【表 5】

表 4. 個々のアクリレートと対応するNVC／アクリレートブレンドの最小UV線量

| モノマー   | 硬化UV線量 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |              |
|--------|------------------------------|--------------|
|        | アクリレートのみ                     | アクリレート + NVC |
| THFA   | 500                          | 205          |
| IBOA   | 480                          | 140          |
| EOEOEA | 840                          | 700          |
| IDA    | 1000++                       | 880          |
| PEA    | >480                         | 200          |
| CTFA   | 220                          | 100          |
| TMPTA  | 105                          | <60          |
| NVC    | 1000+                        | 1000+        |

10

20

## 【0049】

また、図1は、存在するNVC量に対するUV線量最小値のグラフ表示を示す。NVC量が0の場合、硬化線量は参照実施例1に示す通りである。NVC量が増すにつれて硬化必要線量は減少し、NVCの添加が硬化速度を増加させるのに有利であることを示す。硬化速度の増加により、硬化速度の最大限の改良が図1の最小値により確認される改良されたインクが得られる。参照として、二官能アクリレートDPGDAと三官能アクリレートTMPTAとを単独で用いた場合の硬化必要線量も図1に示す。

30

## 【0050】

## 実施例3

NVCとN-アクリロイルモルホリン(ACMO)の組合せのみがこの傾向を示さないことが、評価の間に認められた。理論にこだわることは望まないが、これは、二重結合に近い窒素を有する両モノマー中の不飽和部に類似した性質のためであることが考えられる。

## 【0051】

## 実施例4

NVPとIBOAのブレンドを含有する配合を調製し、前述のように評価したところ、図2に示す同様な結果を得た。

40

## 【0052】

## 実施例5

本発明のインクジェット用インクの特に好ましい実施例を表5に示す。

## 【0053】

【表 6】

表5. アクリレートとアミドの好ましいブレンド

| モノマーブレンド | 重量比        | 比較速度      |
|----------|------------|-----------|
| THFA/NVC | 51.86/30   | DPGDAより速い |
| IBOA/NVC | 51.86/30   | DPGDAより速い |
| PEA/NVC  | 51.86/30   | DPGDAより速い |
| CTFA/NVC | 44.36/37.5 | TMPTAと同等  |
| IBOA/NVP | 51.86/30   | TMPTAと同等  |

10

## 【0054】

## 実施例 6

本発明のインクジェット用シアンインク配合物を、以下の成分を組み合わせで調製した。

|                |       |
|----------------|-------|
| ペースト顔料*        | 4.53  |
| Nビニルカプロラクタム    | 30.70 |
| フェノキシエチルアクリレート | 51.16 |
| Firstcure ST-1 | 0.8   |
| Irgacure 184   | 1.88  |
| アシルホスフィンオキサイド  | 8.01  |
| ベンゾフェノン        | 2.82  |
| Byk 307        | 0.1   |

20

## \*ペースト顔料

|                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| SOLSPERSE 32000 | 10.00                   |
| FIRSTCURE ST-1  | 1.00                    |
| SARTOMERSR 9003 | 59.00 (プロポキシ化NPGDA - 二官 |

能)

30

IRGALITE BLUE GLVO 30.00

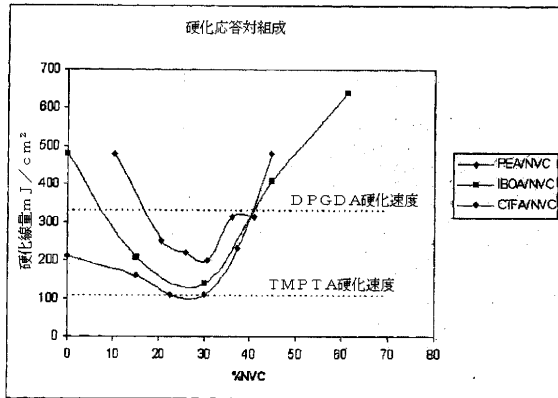
## 【図面の簡単な説明】

## 【0055】

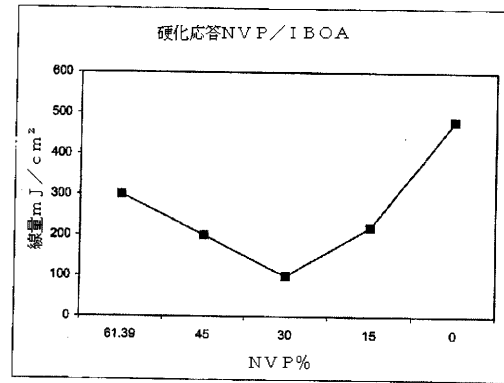
【図1】本発明の3種のインクジェット用インク組成物に対する硬化応答のグラフである。

【図2】NVPおよびIBOAを含有する本発明のインクジェット用インクの組成に対する硬化応答のグラフである。

【図 1】



【図 2】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2007/001416

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C09D11/10

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)  
C09D

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

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

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | WO 02/38687 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 16 May 2002 (2002-05-16)<br>examples 1,3; table 7<br>-----                                | 1-17                  |
| X         | WO 2005/026270 A (SUN CHEMICAL B V [NL]; SELMAN HARTLEY DAVID [GB]; CAIGER NIGEL ANTHONY) 24 March 2005 (2005-03-24)<br>example 5<br>----- | 1-17                  |
| X         | WO 03/010249 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 6 February 2003 (2003-02-06)<br>examples 1-48<br>-----                                   | 1-17                  |
| X         | US 2004/006157 A1 (GLOSTER DANIEL F [US] ET AL) 8 January 2004 (2004-01-08)<br>claim 10; example 3<br>-----                                | 1-17                  |

☐ 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 document but published on or after the international filing date

'I' document which may throw doubt 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

3 July 2007

Date of mailing of the international search report

11/07/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.O. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ellrich, Klaus

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2007/001416

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0238687                                | A  | 16-05-2002          | AU 9698801 A               | 21-05-2002          |
|   |    |                     | EP 1332188 A1              | 06-08-2003          |
|   |    |                     | JP 2004522813 T            | 29-07-2004          |
|   |    |                     | US 2003158283 A1           | 21-08-2003          |
|   |    |                     | US 6558753 B1              | 06-05-2003          |
|   |    |                     |                            |                     |
| WO 2005026270                             | A  | 24-03-2005          | BR PI0414302 A             | 07-11-2006          |
|   |    |                     | CA 2539369 A1              | 24-03-2005          |
|   |    |                     | EP 1668084 A1              | 14-06-2006          |
|   |    |                     | GB 2422612 A               | 02-08-2006          |
|   |    |                     | JP 2007505964 T            | 15-03-2007          |
|   |    |                     | KR 20060119981 A           | 24-11-2006          |
|   |    |                     | US 2007042162 A1           | 22-02-2007          |
| WO 03010249                               | A  | 06-02-2003          | BR 0211348 A               | 21-09-2004          |
|   |    |                     | CA 2453250 A1              | 06-02-2003          |
|   |    |                     | CN 1537149 A               | 13-10-2004          |
|   |    |                     | EP 1412438 A1              | 28-04-2004          |
|   |    |                     | JP 2004536925 T            | 09-12-2004          |
|   |    |                     | US 2003083396 A1           | 01-05-2003          |
| US 2004006157                             | A1 | 08-01-2004          | NONE                       |                     |
|   |    |                     |                            |                     |



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ワード, ジェレミー

イギリス国 ケント シーティー 10 2エルイー, ブロードステアーズ, パysonズ ロード  
インダストリアル エステート, パトリシア ウェイ, フジフィルム セリコル リミテッド

(72)発明者 ゴウルド, ニゲル

イギリス国 ケント シーティー 10 2エルイー, ブロードステアーズ, パysonズ ロード  
インダストリアル エステート, パトリシア ウェイ, フジフィルム セリコル リミテッド

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H186 AB11 BA08 DA08 FB04 FB13 FB17 FB18 FB30 FB32 FB36

FB37 FB42 FB46 FB54

4J039 AD21 BE27 FA02 GA24