



등록특허 10-2756550



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월16일

(11) 등록번호 10-2756550

(24) 등록일자 2025년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 11/30 (2014.01) C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/32 (2014.01) C09D 11/38 (2014.01)

(52) CPC특허분류

C09D 11/30 (2013.01)

C09D 11/101 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7025217

(22) 출원일자(국제) 2017년01월31일

심사청구일자 2021년11월24일

(85) 번역문제출일자 2018년08월31일

(65) 공개번호 10-2018-0115715

(43) 공개일자 2018년10월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/003457

(87) 국제공개번호 WO 2017/145671

국제공개일자 2017년08월31일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-032395 2016년02월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015168723 A\*

KR1020140092847 A

JP2013203845 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

사카타 인쿠스 가부시키가이샤

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메  
23반 37고

(72) 발명자

나카시마 오키노리

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메  
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키가이샤 내

묘세 다쿠야

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1쵸메  
23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키가이샤 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

서종완

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 권오은

(54) 발명의 명칭 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물

### (57) 요 약

본 발명은 토출 안정성이 우수함과 동시에, 자외선의 조사 에너지의 적산광량이 작은 경우에 있어서도, 경화성, 밀착성 및 내찰성이 우수하고, 도막의 끈적거림이 적으며, 연신성이 우수하고, 후가공 적성에 있어서 크랙이 발생하지 않는 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물의 제공을 과제로 한다.

상기 과제를, 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하는 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물로서, 상기 잉크 조성물 중에, a. 아크릴아미드계 모노머를 5.0~50 질량%, b. 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머를 15~70 질량%, c. 2관능성 이상의 중합성 화합물을 5.0~30.0 질량%, d. 비닐카프로락탐을 0.1~15 질량 및/또는 분자 내에 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물을 0~10 질량%, e. 광중합성 화합물 중 단관능 모노머의 비율이 60~99.5 질량%인 상기 잉크 조성물에 의해 해결한다.

(52) CPC특허분류

*C09D 11/32* (2013.01)

*C09D 11/38* (2013.01)

(72) 발명자

**오카모토 다쿠야**

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1죠메

23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키가이샤 내

**후케 가즈히로**

일본국 오사카후 오사카시 니시구 에도보리 1죠메

23반 37고 사카타 인쿠스 가부시키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

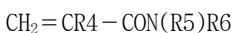
광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하는 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물로서, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물 100 질량% 중에,

- a. 아크릴아미드계 모노머를 15~50 질량% 포함하고,
- b. 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머를 15~70 질량% 포함하며,
- c. 2관능성 이상의 중합성 화합물을 5.0~30.0 질량% 포함하고, 또한 상기 2관능성 이상의 중합성 화합물은, 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물 이외의 2관능성 이상의 중합성 화합물을 함유하고,
- d. 비닐카프로락탐을 0.1~15 질량% 포함하거나, 비닐카프로락탐을 함유하지 않는 경우에는, 분자 내에 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물을 0 초과~10 질량% 포함하며, 여기서,
- e. 상기 광중합성 화합물 중 단관능 모노머의 합계 비율이 60~99.5 질량%인, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴아미드계 모노머가 아래 일반식(I) :



(식 중, R4는 수소원자 또는 메틸기이다. R5 및 R6는 동일 또는 상이하며, 수소원자 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~8의 알킬기인데, 모두 수소원자가 되는 경우는 없다. 또는 R5 및 R6는 서로 결합하여 인접하는 질소원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 된다.)으로 표시되는 아크릴아미드계 모노머인, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 아크릴아미드계 모노머가 아크릴로일모르폴린인 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광중합 개시제가 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제는 상기 광중합성 화합물 100 질량%에 대해 2~15 질량%인 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광중합 개시제가 티옥산톤계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 티옥산톤계 광중합 개시제는 상기 광중합성 화합물 100 질량%에 대해 5 질량% 이하인 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

착색제를 함유하는 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

## 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,  
25°C에 있어서의 점도가 5.0~30 mPa · s인 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

## 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물 이외의 상기 2관능성 이상의 중합성 화합물은, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, PEG400 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트로부터 선택된 1종 이상인, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 보존 안정성이 우수하고, 또한 보통지 등의 흡수성 미디어 및 오프셋 코트지 등의 저흡수성 미디어에 인쇄하더라도, 번짐 등이 없는 양호한 인쇄 적성 및 고색역을 갖는 광경화형 잉크젯용 잉크 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 광경화형 잉크는 건조가 빠른 것, 휘발성 용체를 포함하지 않아 환경에 대해 유해한 성분의 휘발이 없는 것, 다양한 기재에 인쇄할 수 있는 것 등의 우수한 성능을 갖기 때문에, 오프셋 인쇄, 그라비아 인쇄, 스크린 인쇄, 볼록판 인쇄 외에, 각종 도공이나 잉크젯 인쇄 등의 폭넓은 분야에서 이용되고 있다.

[0003] 특히, 잉크젯 인쇄는 기재의 재질이나 형상을 불문하고, 간편하고 저렴하게 화상을 제작할 수 있기 때문에, 로고, 도형, 사진화상 등의 통상의 인쇄부터, 마킹, 컬러 필터 등의 특수 인쇄까지의 다양한 분야에 응용되고 있으며, 광경화형 잉크의 성능과 맞물려 보다 양호한 인쇄물이 얻어지는 것으로서 기대가 높아지고 있다.

[0004] 그리고 최근에는, 인자 후에 연신이나 굽힘 가공되는 다양한 기재에도 잉크젯 방식으로 인쇄할 수 있도록 요구되고 있다.

[0005] 또한, 최근 들어서는 환경보호의 관점에서, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물의 광원이 수은 램프나 메탈할라이드 램프에서 발광 다이오드(LED)로 치환되고 있어, 생산 효율성의 관점에서, LED의 조사 에너지가 작은 경우(예를 들면 적산광량이 100 mJ/cm<sup>2</sup> 이하)에도, 충분히 경화 가능한 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물이 요구되어지고 있다.

[0006] 이들 문제를 해결하기 위해, 단관능 모노머 및 다관능 모노머를 병용하고, 또한 단관능 모노머로서 폐녹시기를 갖는 (메타)아크릴레이트나 그의 에틸렌옥사이드 부가물, 프로필렌옥사이드 부가물 등을 함유하는 활성 에너지 선 경화형 잉크가 제안되어 있다(예를 들면 특허문현 1 참조). 확실히 상기의 모노머 구성으로 이루어지는 활성 에너지선 경화형 잉크는 연신 가공성을 양호해지나, 경화성, 택(끈적거림)성, 후가공 적성, 내찰성을 불충분한 것이었다.

[0007] 또한, 광중합성 화합물 중에 단관능 모노머를 85.0~99.9 질량%, 에틸렌 볼포화 이중결합을 갖는 우레탄 올리고머를 0.1~15 질량% 함유하는 것으로, 단관능 모노머는 아크릴로일모르폴린을 포함하고, 아크릴로일모르폴린의 함유량이 광중합성 화합물 전량에 대해 30 질량% 이상이며, 단관능 모노머는 복소환을 갖는 단관능 모노머와 지환 구조를 갖는 단관능 모노머를 포함하고, 그의 합계 함유량이 상기 광중합성 화합물 전량에 대해 50 질량% 이상인 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물이 제안되어 있다(예를 들면 특허문현 2 참조). 최근 들어 보다 높은 성능이 요구되고 있어, 경화성, 택(끈적거림)성, 밀착성을 양호해지나, 내결곡성에 문제를 가지고 있는 것이었다.

### 선행기술문현

#### 특허문현

- [0008] (특허문헌 0001) 국제공개 제2007/013368호  
 (특허문헌 0002) 국제공개 제2013/027672호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 이에, 본 발명은 토출 안정성이 우수한 동시에, 자외선(특히 LED를 광원으로 한 자외선)의 조사 에너지의 적산 광량이 작은 경우(예를 들면 적산광량이 100 mJ/cm<sup>2</sup> 이하)에 있어서도, 경화성, 밀착성 및 내찰성이 우수하고, 도막의 끈적거림이 적으며, 연신성이 우수하고, 후가공 적성에 있어서 크랙이 발생하지 않는 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 아래의 광경화성 잉크젯 잉크 조성물을 발명하였다.
- [0011] 1. 광중합성 화합물 및 광중합 개시제를 함유하는 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물로서, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물 100 질량% 중에,
- a. 아크릴아미드계 모노머를 5~50 질량%
  - b. 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머를 15~70 질량%
  - c. 2관능성 이상의 중합성 화합물을 5.0~30.0 질량%
- [0015] d. 비닐카프로락탐을 0.1~15 질량 및/또는 분자 내에 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물을 0~10 질량%
- [0016] e. 광중합성 화합물 중 단관능 모노머의 비율이 60~99.5 질량%
- [0017] 인, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.
- [0018] 2. 상기 아크릴아미드계 모노머가 아래 일반식(I) :
- [0019]  $\text{CH}_2 = \text{CR}_4 - \text{CON}(\text{R}_5)\text{R}_6$
- [0020] (식 중, R4는 수소원자 또는 메틸기이다. R5 및 R6는 동일 또는 상이하며, 수소원자 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~8의 알킬기인데, 모두 수소원자가 되는 경우는 없다. 또는 R5 및 R6는 서로 결합하여 인접하는 질소원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 된다.)으로 표시되는 아크릴아미드계 모노머인, 1에 기재된 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.
- [0021] 3. 상기 아크릴아미드계 모노머가 아크릴로일모르폴린인 1 또는 2에 기재된 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.
- [0022] 4. 상기 광중합 개시제가 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제는 상기 광중합성 화합물 100 질량%에 대해 2~15 질량%인, 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.
- [0023] 5. 상기 광중합 개시제가 티옥산톤계 광중합 개시제를 함유하고, 상기 티옥산톤계 광중합 개시제는 상기 광중합성 화합물 100 질량%에 대해 5 질량% 이하인, 1 내지 4 중 어느 하나에 기재된 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.
- [0024] 6. 착색제를 함유하는, 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.
- [0025] 7. 25°C에 있어서의 점도가 5.0~30 mPa · s인, 1 내지 6 중 어느 하나에 기재된 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물.

## 발명의 효과

[0026] 그리고, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물은 자외선(특히 LED를 광원으로 한 자외선)의 조사 에너지의 적산광량이 작은 경우(예를 들면 적산광량이 120 mJ/cm<sup>2</sup> 이하)에 있어서도, 도막의 끈적거림이 적고, 후가 공에 있어서도 크랙이 발생하지 않는 경화막을 형성할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물로 형성된 경화막은 자외선의 조사 에너지의 적산광량이 작은 경우에 있어서도, 충분한 밀착성, 경화성, 내찰성을 갖는다.

[0028] 또한, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 사용한 잉크젯 인쇄방법은, 자외선의 조사 에너지의 적산광량이 작은 경우에 있어서도 경화막을 형성할 수 있기 때문에, 생산 효율성이 높아 유용하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 광경화성 잉크젯 잉크 조성물 중에 아크릴아미드계 모노머, 기타 단관능 모노머, 2관능성 이상의 중합성 화합물, 비닐카프로락탐 및/또는 분자 내에 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물을 특정량 함유시키고, 또한 광중합성 화합물 중에 단관능 모노머를 특정 비율로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0030] 아래에, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 대해서 설명한다.

[0031] (a. 아크릴아미드계 모노머)

[0032] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 사용하는 아크릴아미드계 모노머로서는,

[0033] 일반식(I) : CH<sub>2</sub>=CR4-CON(R5)R6

[0034] (식 중, R4는 수소원자 또는 메틸기이다. R5 및 R6는 동일 또는 상이하며, 수소원자 또는 치환 또는 비치환의 탄소수 1~8의 알킬기인데, 모두 수소원자가 되는 경우는 없다. 또는 R5 및 R6는 서로 결합하여 인접하는 질소원자와 함께 고리를 형성하고 있어도 된다.)으로 표시되는 아크릴아미드계 모노머를 사용할 수 있다. 일반식(I)으로 표시되는 아크릴아미드계 모노머의 구체적인 예로서는, 아크릴로일모르폴린, N-(메타)아크릴로일아민 등을 예시할 수 있다. 그중에서도, 안전성 등의 측면에서 아크릴로일모르폴린을 사용하는 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명에 있어서의 상기 아크릴아미드계 모노머의 함유량은 광중합성 화합물의 총질량 중에 5.0~70 질량%, 바람직하게는 10.0~20.0 질량%이다. 아크릴아미드계 모노머의 광중합성 화합물의 함유량이 5.0 질량% 미만이면 경화성이 저하되거나, 택(끈적거림)성이 악화되는 경향으로 된다. 한편, 70 질량%를 초과하면 내결곡성이 저하되는 경향으로 된다.

[0036] (b. 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머)

[0037] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 사용하는 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머로서는, 예를 들면 시클로헥실아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 4-t-부틸시클로헥실아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴아크릴레이트, 메톡시아크릴레이트, 에톡시아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 이소스테아릴아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, 트리메틸올프로판포말모노아크릴레이트, 트리플루오로에틸아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 히드록시페녹시에틸아크릴레이트, 히드록시페녹시프로필아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, β-카르복실에틸아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 메틸페녹시에틸아크릴레이트, 2-페녹시에틸아크릴레이트(또는, 그의 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 부가 모노머), 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디메탄올모노아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 에톡시에톡시에틸아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트, 디프로필렌글리콜아크릴레이트, 에톡시화 숙신산 아크릴레이트, ω-카르복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, N-비닐카프로락탐, N-비닐피롤리돈, 이소보르닐아크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 이를 단관능 모노머는 1종 또는 필요에 따라 2종 이상 사용해도 된다.

[0038] 본 발명에 있어서의 상기 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머의 함유량은 광중합성 화합물의 총질량 중에 15~70 질량%, 바람직하게는 25.0~60.0 질량%이다. 상기 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머의 광중합성 화합물의 함유량이 15 질량% 미만이면, 토출 안정성, 경화막의 밀착성 및 경화막의 내결곡성이 저하되는 경향으로 된다. 한편, 70 질량%를 초과하면, 경화성이 저하되고, 택(끈적거림)성 및 경화막의 내찰성이 저하되

는 경향으로 된다.

[0039] 또한, 경화속도를 향상시키는 측면에서, 광중합성 화합물의 총질량 중에 비닐카프로락탐을 15 질량 이하 사용하는 것이 바람직하다(아래에 기재된 분자 내에 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물(아크릴화 아민 시너지스트)을 사용하지 않는 경우는, 광중합성 화합물의 총질량 중에 비닐카프로락탐을 0.1~15 질량% 사용하는 것이 바람직하다).

[0040] 또한, 본 발명에 있어서의 단관능 모노머는 광중합성 화합물 중 단관능 모노머의 비율이 60~99.5 질량%의 범위가 되도록 사용한다. 상기 단관능 모노머의 광중합성 화합물 중의 비율이 60 질량% 미만이면, 후경화성이 저하되는 경향으로 된다. 한편 99.5 질량%를 초과하면, 택(끈적거림)성, 경화성이 저하되는 경향으로 된다.

[0041] (c. 2관능성 이상의 광중합성 화합물)

[0042] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 사용하는 2관능성 이상의 광중합성 화합물로서는, 상기 아크릴아미드계 모노머가 아닌 것으로, 비닐옥시에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에톡시화 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 에톡시화 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로포시화 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 프로포시화 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 에테르기 함유 모노머 이외의 구체적인 예로서, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메타)아크릴레이트, 분자 내에 2개의 광중합성 관능기 및 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물 등을 예시할 수 있다. 이들 2관능성 이상의 광중합성 화합물은 1종 또는 필요에 따라 2종 이상 사용해도 된다.

[0043] 본 발명에 있어서의 상기 2관능성 이상의 광중합성 화합물의 함유량은, 광중합성 화합물의 총질량에 대해 5.0~30.0 질량%, 바람직하게는 5.0~20.0 질량%이다. 상기 2관능성 이상의 광중합성 화합물의 함유량이 5.0 질량% 미만이면, 경화막의 내찰성이 저하되는 경향으로 된다. 한편, 30 질량%를 초과하면, 기재에 대한 밀착성 및 내절곡성이 저하되는 경향으로 된다.

[0044] (d. 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물)

[0045] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에는 경화속도를 향상시키는 측면에서, 분자 내에 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물(아크릴화 아민 시너지스트)을 사용한다. 이러한 아크릴화 아민 화합물을 사용함으로써, 경화성이 향상되고, 또한 폴리염화비닐계 시트에 대한 높은 밀착성이 얻어진다. 상기 광중합성 관능기는 가시광 또는 자외선이나 전자선 등의 전리방사선을 포함하는 불가시광에 의해 중합 반응하여, 분자 간에 가교결합을 형성할 수 있는 관능기를 들 수 있고, 광조사에 의해 직접 활성화하여 광중합 반응하는 좁은 의미의 광중합성 관능기, 광중합성 관능기와 광중합 개시제를 공존시켜서 광조사했을 때에 광중합 개시제로부터 발생한 활성종의 작용에 의해 중합 반응이 개시, 촉진되는 넓은 의미의 광중합성 관능기 모두 포함된다.

[0046] 상기 광중합성 관능기로서는, 예를 들면 에틸렌성 이중결합 등의 광라디칼 중합 반응성을 갖는 것, 에폭시기 등의 환상 에테르기 등의 광양이온 중합 및 광음이온 중합 반응성을 갖는 것 등을 들 수 있다. 그중에서도, (메타)아크릴로일기, 비닐기, 알릴기 등의 에틸렌성 이중결합이 바람직하고, (메타)아크릴로일기가 보다 바람직하다. 상기 광중합성 화합물은 2개의 광중합성 관능기가 모두 (메타)아크릴로일기이고, 또한, 아민가가 130~142 KOHmg/g인 것이 바람직하다. 또한, 본 출원 명세서에 있어서 아민가는 고형분 1 g당 아민가를 의미하며, 0.1 N의 염산수용액을 사용하여 전위차 적정법(예를 들면 COMTITE(AUTO TITRATOR COM-900, BURET B-900, TITSTATIONK-900), 히라누마 산교사 제조)에 의해 측정한 후, 수산화칼륨의 당량으로 환산한 값을 말한다.

[0047] 상기 광중합성 화합물은 본 발명의 효과의 측면에서, 2관능 (메타)아크릴레이트와 아민 화합물을 반응시켜서 얻어지는 아크릴화 아민 화합물이 바람직하다. 상기 2관능 (메타)아크릴레이트로서는, 예를 들면 1,4-부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트 등의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 F의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀 S의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크

릴레이트, 티오비스페놀의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트, 브롬화 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물의 디(메타)아크릴레이트 등의 비스페놀 알킬렌옥사이드 부가물 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 등의 폴리알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜에스테르의 디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이중에서도 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 상기 아민 화합물로서는, 예를 들면 벤질아민, 페네틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, n-펜틸아민, 이소펜틸아민, n-헥실아민, 시클로헥실아민, n-헵틸아민, n-옥틸아민, 2-에틸헥실아민, n-노닐아민, n-데실아민, n-도데실아민, n-테트라데실아민, n-헥사데실아민, n-옥타데실아민 등의 단관능 아민 화합물, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,8-옥타메틸렌디아민, 1,12-도데카메틸렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, o-크실릴렌디아민, p-크실릴렌디아민, m-크실릴렌디아민, 멘тан디아민, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 이소포론디아민, 1,3-디아미노시클로헥산, 스피로아세탈계 디아민 등의 다관능 아민 화합물을 들 수 있다. 또한, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민, 폴리알릴아민 등의 고분자량 타입의 다관능 아민 화합물도 들 수 있다.

[0048] 상기 아크릴화 아민 화합물로서는, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트와 아민 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물이 적합하게 사용된다. 구체적으로는, CN371(사토미사 제조), EB7100(EBECRYL 7100, 사이테크사 제조) 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 상기 분자 내에 2개의 광중합성 관능기와 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물의 함유량은 광중합성 화합물의 총질량에 대해 0~10 질량%이다(비닐카프로락탐을 사용하는 경우는 사용하지 않아도 된다). 상기 2관능성 이상의 광중합성 화합물의 함유량이 10 질량%를 초과하면, 점도가 높아지는 경향으로 된다.

(착색제)

[0049] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에는 각 색상의 착색제를 함유시켜서, 각 색의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 얻는 것도 가능하다. 이러한 착색제로서는, 통상의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에서 종래부터 사용되고 있는 안료, 염료를 특별히 제한 없이 사용할 수 있는데, 내광성 측면에서 유기 안료 또는 무기 안료 등의 안료가 바람직하다.

[0050] 유기 안료로서는, 예를 들면 염료 레이크 안료, 아조계, 벤즈이미다졸론계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 안트라퀴논계, 디옥사진계, 인디고계, 티오인디고계, 폐릴렌계, 폐리논계, 디케토피롤로피롤계, 이소인돌리논계, 니트로계, 니트로소계, 안트라퀴논계, 플라반트론계, 퀴노프탈론계, 피란트론계, 인단트론계의 안료 등을 들 수 있다.

[0051] 무기 안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 벵갈라, 안티몬 레드, 카드뮴 옐로, 코발트 블루, 군청, 감청, 흑색 산화철, 산화 크롬 그린, 카본블랙, 흑연 등의 유색 안료(백색, 흑색 등의 무채색의 착색안료도 포함함), 및 탄산칼슘, 카올린, 클레이, 황산바륨, 수산화알루미늄, 탈크 등의 체질안료를 들 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물의 대표적인 색상별 안료의 구체적인 예로서는, 아래의 것을 들 수 있다. 먼저, 광경화형 잉크젯 인쇄용 옐로 잉크 조성물로서 사용하기 위한 옐로 안료로서는, 예를 들면 C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 42, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 95, 97, 98, 108, 109, 114, 120, 128, 129, 138, 139, 150, 151, 155, 166, 180, 184, 185, 213 등을 들 수 있고, 바람직하게는 C. I. Pigment Yellow 150, 155, 180, 213 등을 들 수 있다. 광경화형 잉크젯 인쇄용 마젠타 잉크 조성물로서 사용하기 위한 마젠타 안료로서는, 예를 들면 C. I. Pigment Red 5, 7, 12, 22, 38, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 4, 49 : 1, 53 : 1, 57, 57 : 1, 63 : 1, 101, 102, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 168, 177, 178, 179, 180, 184, 185, 190, 202, 209, 224, 242, 254, 255, 270, C. I. Pigment Violet 19 등을 들 수 있고, 바람직하게는 C. I. Pigment Red 122, 202, Pigment Violet 19 등을 들 수 있다. 광경화형 잉크젯 인쇄용 시안 잉크 조성물로서 사용하기 위한 시안 안료로서는, 예를 들면 C. I. Pigment Blue 1, 2, 3, 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6, 16, 18, 22, 27, 29, 60 등이고, 바람직하게는 C. I. Pigment Blue 15 : 4 등을 들 수 있다. 광경화형 잉크젯 인쇄용 블랙 잉크 조성물로서 사용하기 위한 블랙 안료로서는, 예를 들면 카본블랙(C. I. Pigment Black 7) 등을 들 수 있다. 광경화형 잉크젯 인쇄용 화이트 잉크 조성물로서 사용하기 위한 화이트 안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 산화알루미늄 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알루미나, 실리카 등의 여러 재료로 표면처리된 산화티탄을 들 수 있다. 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 있어서의 안료의 함유량은, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물 전량에 대해 1~20 질량%인 것이 바람직하다. 안료의 함유량이 1 질량% 미만이면, 얻어지는 인쇄물의 화상품질이 저하되는 경향이 있다. 한편, 20 질량%를 초과하면, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크

조성물의 점도 특성에 악영향을 미치는 경향이 있다.

[0054] 이를 유기 안료 및 무기 안료를 합하여 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0055] (분산제)

[0056] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물은, 필요에 따라 안료 분산제를 함유하고 있어도 된다. 안료 분산제는 안료의 분산성, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물의 보존 안정성을 향상시키기 위해 사용하는 것으로, 종래부터 사용되고 있는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있는데, 그중에서도 고분자 분산제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0057] 이러한 안료 분산제로서는, 카르보디이미드계 분산제, 폴리에스테르아민계 분산제, 지방산 아민계 분산제, 변성 폴리아크릴레이트계 분산제, 변성 폴리우레탄계 분산제, 다쇄형 고분자 비이온계 분산제, 고분자 이온 활성제 등을 들 수 있다. 이를 안료 분산제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있다. 상기 안료 분산제는 사용하는 전체 안료의 양을 100 질량%로 했을 때, 1~200 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 안료 분산제의 함유량이 1 질량% 미만이면, 안료 분산성, 본 발명의 잉크 조성물의 보존 안정성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 200 질량%를 초과하여 함유시키는 것도 가능하나 효과에 차이가 없는 경우도 있다. 안료 분산제 함유량의 보다 바람직한 하한은 5 질량%, 보다 바람직한 상한은 60 질량%이다.

[0058] (계면활성제)

[0059] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물은 사용하는 잉크젯 헤드에 따라, 계면활성제로서 바람직하게는 종래부터 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 사용되고 있는 실리콘계 계면활성제 등의 계면활성제를 토출 안정성을 개량하기 위해 함유하는 것이 바람직하다. 실리콘계 계면활성제의 구체적인 예로서는, 폴리에테르 변성 실리콘오일, 폴리에스테르 변성 폴리디메틸실록산, 폴리에스테르 변성 메틸알킬폴리실록산 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 병용해서 사용할 수 있다. 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 있어서의 계면활성제의 함유량은 0.005~1.0 질량%이다. 0.005 질량% 미만이면, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물의 표면장력이 높아지고, 잉크젯 헤드로부터의 토출 안정성이 저하된다. 한편, 1.0 질량%를 초과하면, 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물 중에 기포가 증가하여 토출 안정성이 저하된다.

[0060] (첨가제)

[0061] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에는, 필요에 따라 여러 기능성을 발현시키기 위해 각종 첨가제를 첨가할 수 있다. 구체적으로는, 광안정화제, 표면처리제, 산화방지제, 노화방지제, 가교축진제, 중합금지제, 가소제, 방부제, pH 조정제, 소포제, 보습제 등을 들 수 있다.

[0062] (점도)

[0063] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물은 25°C에 있어서의 점도가 5.0~30 mPa · s 이하인 것이 바람직하다. 또한 각 잉크젯 인쇄장치에 적응할 수 있도록 설계하는 것도 가능하다.

[0064] 또한, 본 명세서에 있어서 점도란, E형 점도계(상품명 : RE100L형 점도계, 도카 산교사 제조)를 사용하여 25°C, 50 rpm의 조건에서 측정한 점도이다.

[0065] (잉크 조성물의 조제방법)

[0066] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 조제하는 방법으로서는 특별히 한정되지 않고, 전술한 재료를 모두 첨가하여 비드 밀이나 쓰리를 밀 등으로 혼합하여 조제할 수 있다. 또한, 안료를 사용하는 경우는, 안료, 상기 안료 분산제 및 상기 광중합성 화합물을 혼합함으로써 사전에 농축 베이스 잉크를 얻고, 거기에 목적하는 조성이 되도록 상기 성분의 잔여분을 첨가하여 조제하는 것도 가능하다.

[0067] (인쇄물의 제조)

[0068] 다음으로, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 사용하는 인쇄방법에 대해서 설명한다.

[0069] 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 사용하여 인쇄하는 대상의 기재로서는, 종래 공지의 자외선 경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물이 적용 가능한 기재(플라스틱 기재, 종이, 캡슐, 젤, 금속박, 유리, 목재, 천 등)라면 특별히 한정되지 않는다. 이중에서도, 상기 기재로서는 폴리카보네이트, 경질 염화비닐, 연질 염화비닐, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로 이루어지는 기재인 것이 바람직하다.

- [0070] 다음으로, 본 발명의 상기 잉크 조성물을 경화시키는 방법으로서는, 구체적으로는 본 발명의 상기 잉크 조성물을 기재에 토출한 후, 기재에 착탄(着彈)된 잉크 조성물을 빛으로 노광하여 경화시키는 방법을 들 수 있다.
- [0071] 구체적으로는, 예를 들면 기재로의 토출(화상의 인자)은 본 발명의 상기 잉크 조성물을 잉크젯 기록방식용 프린터장치의 프린터 헤드에 공급하고, 이 프린트 헤드로부터 피기록재에 도막의 막 두께가 1~20  $\mu\text{m}$ 가 되도록 그 잉크 조성물을 토출시킴으로써 행할 수 있다. 빛으로의 노광, 경화(화상의 경화)는 화상으로서 피기록재에 도공된 상기 잉크 조성물에 빛을 조사함으로써 행할 수 있다.
- [0072] 본 발명의 상기 잉크 조성물을 인자하는 잉크젯 기록방식용 프린터장치로서는, 종래부터 사용되고 있는 잉크젯 기록방식용 프린터장치를 이용할 수 있다. 또한 연속형(continuous type) 잉크젯 기록방식용 프린터장치를 사용하는 경우는, 잉크 조성물에 추가로 도전성 부여제를 첨가하여 전도도를 조절하는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 화상의 경화에 있어서의 광원으로서는, 자외선, 전자선, 가시광선, 발광 다이오드(LED) 등을 들 수 있다.
- [0074] (성형 가공품의 제조)
- [0075] 전술한 방법으로 얻어진 인쇄물은 나중에 연신·굽힘 가공이나 편침 가공, 절단 가공 등의 각종 기계 가공이 이루어지는 분야에서 적합하게 이용할 수 있다. 상기 연신·굽힘 가공이나 편침 가공 등의 기계 가공의 방법으로서는, 관용의 연신장치에 의한 연신, 가열하 또는 비가열하에서 소정 형상의 금형에 의해 프레스 가공, 절단 가공하는 방법 등의 각종의 일반적인 방법을 들 수 있다.
- [0076] 그리고, 미장 인쇄를 간단하게 실현하는 잉크젯 인쇄방식과, 광경화성으로 기재에 대한 밀착성, 연신성, 내열성, 내찰성 및 각종 가공 적성이 우수한 본 발명의 잉크 조성물의 경화 도막 성능의 상승효과에 의해 간단하고 깨끗하게 인쇄물을 얻을 수 있으며, 또한 얻어진 인쇄물은 열에너지의 절약으로 이어지는 저온도부터, 열성형 가공이 용이한 고온도에 이르기까지, 보다 가혹한 조건이더라도 연신·굽힘 가공을 적합하게 할 수 있다. 이와 같이, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 기재에 잉크젯 인쇄방식으로 인쇄하여 도막을 형성하고, 광중합에 의해 상기 도막을 경화시킨 후, 열성형 등의 기계 가공에 의한 성형을 행하여 얻어지는 성형 가공품도 또한 본 발명에 포함된다.
- [0077] **실시예**
- [0078] 아래에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「%」는 「질량%」를 의미하고, 「부」는 「질량부」를 의미한다.
- [0079] 아래의 실시예, 비교예에서 사용한 재료는 다음과 같다.
- [0080] <안료 분산제>
- [0081] 아지스퍼(등록상표) PB821(아지노모토 파인테크노 주식회사 제조)
- [0082] 솔스퍼스 56000(일본 루브리콜사 제조)
- [0083] <광중합성 성분>
- [0084] 아크릴로일모르폴린(고진 필름 & 케미컬즈사 제조)
- [0085] 이소보르닐아크릴레이트(오사카 유기 화학공업사 제조)
- [0086] 2-페녹시에틸아크릴레이트(SARTOMER사 제조)
- [0087] 벤질아크릴레이트(오사카 유기 화학공업사 제조)
- [0088] N-비닐카프로락탐(아이에스피·재팬사 제조)
- [0089] 디프로필렌글리콜디아크릴레이트(SARTOMER사 제조)
- [0090] PEG400 : 폴리에틸렌글리콜(400)디아크릴레이트(SARTOMER사 제조)
- [0091] 1,6-헥산디올아크릴레이트(SARTOMER사 제조)
- [0092] 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(SARTOMER사 제조)
- [0093] 아크릴화 아민 화합물 : CN371(SARTOMER사 제조, 문자 내에 2개의 광중합성 관능기 및 2개의 아미노기를 갖는 아크릴화 아민 화합물)

[0094] <광중합 개시제>

[0095] TPO : 2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide(LAMBERTI사 제조)

[0096] DETX : 2,4-디에틸티옥산톤(Lambson사 제조)

[0097] <첨가제>

[0098] BYK-315(실리콘 첨가제, BYK Chemie사 제조)

[0099] [실시예 1~9 및 비교예 1~5]

[0100] 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물의 조제

[0101] (블랙 잉크 조성물)

[0102] 안료(피그먼트 블랙 7), 안료 분산제(아지스퍼 PB821, 아지노모토 파인테크노 주식회사 제조) 및 광중합성 화합물(벤질아크릴레이트)을 배합 비율(질량 비율)이 20/8/72가 되도록 배합한 혼합물을, 아이거 밀(미디어로서 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드를 사용)을 사용하여 분산시켜서 농축 베이스를 얻었다. 얻어진 농축 베이스에 표 1의 배합 조성(질량%)이 되도록 각 성분을 배합하고 교반 혼합하여, 실시예 1~5, 비교예 1~5의 광경화형 잉크젯 인쇄용 블랙 잉크 조성물을 얻었다.

[0103] (옐로 잉크 조성물)

[0104] 안료(피그먼트 옐로 150), 안료 분산제(솔스퍼스 56000, 일본 루브리콜사 제조) 및 광중합성 화합물(벤질아크릴레이트)을 배합 비율(질량 비율)이 16/6.4/77.6이 되도록 배합한 혼합물을, 아이거 밀(미디어로서 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드를 사용)을 사용하여 분산시켜서 농축 베이스를 얻었다. 얻어진 농축 베이스에 표 1의 배합 조성(질량%)이 되도록 각 성분을 배합하고 교반 혼합하여, 실시예 6의 광경화형 잉크젯 인쇄용 옐로 잉크 조성물을 얻었다.

[0105] (시안 잉크 조성물)

[0106] 안료(피그먼트 블루 15 : 4), 안료 분산제(솔스퍼스 56000, 일본 루브리콜사 제조) 및 광중합성 화합물(벤질아크릴레이트)을 배합 비율(질량 비율)이 20/8/72가 되도록 배합한 혼합물을, 아이거 밀(미디어로서 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드를 사용)을 사용하여 분산시켜서 농축 베이스를 얻었다. 얻어진 농축 베이스에 표 1의 배합 조성(질량%)이 되도록 각 성분을 배합하고 교반 혼합하여, 실시예 7의 광경화형 잉크젯 인쇄용 시안 잉크 조성물을 얻었다.

[0107] (마젠타 잉크 조성물)

[0108] 안료(피그먼트 레드 122), 안료 분산제(솔스퍼스 56000, 일본 루브리콜사 제조) 및 광중합성 화합물(벤질아크릴레이트)을 배합 비율(질량 비율)이 16/9.4/74.4가 되도록 배합한 혼합물을, 아이거 밀(미디어로서 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드를 사용)을 사용하여 분산시켜서 농축 베이스를 얻었다. 얻어진 농축 베이스에 표 1의 배합 조성(질량%)이 되도록 각 성분을 배합하고 교반 혼합하여, 실시예 8의 광경화형 잉크젯 인쇄용 마젠타 잉크 조성물을 얻었다.

[0109] (화이트 잉크 조성물)

[0110] 산화티탄, 안료 분산제(아지스퍼 PB821, 아지노모토 파인테크노 주식회사 제조) 및 광중합성 화합물(벤질아크릴레이트)을 배합 비율(질량 비율)이 40/4/56이 되도록 배합한 혼합물을, 아이거 밀(미디어로서 직경 0.5 mm의 지르코니아 비드를 사용)을 사용하여 분산시켜서 농축 베이스를 얻었다. 얻어진 농축 베이스에 표 1의 배합 조성(질량%)이 되도록 각 성분을 배합하고 교반 혼합하여, 실시예 9의 광경화형 잉크젯 인쇄용 화이트 잉크 조성물을 얻었다.

[0111] [잉크 조성물의 점도 측정]

[0112] 실시예 1~9 및 비교예 1~5에서 얻어진 각 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물에 대해서, E형 점도계(상품명 : RE100L형 점도계, 도키 산교사 제조)를 사용하여 온도 25°C, 로터 회전속도 50 rpm의 조건에서 점도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0113] [잉크 조성물의 성능평가]

[0114] <통상 막 두께>

[0115] (경화성, 밀착성, 택(끈적거림)성, 내찰성, 내절곡성, 토출 안정성)

[0116] 실시예 1~9 및 비교예 1~5에서 얻어진 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 PVC80(린텍사 제조)에 #4의 바코터로 도포하였다. 이어서, 포세온·테크놀로지사 제조 UV-LED 광 램프를 사용하여 경화시켰다.

[0117] (내절곡성)

[0118] 실시예 1~9 및 비교예 1~5에서 얻어진 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 PET(린텍사 제조)에 #4의 바코터로 도포하였다. 이어서, 포세온·테크놀로지사 제조 UV-LED 광 램프를 사용하여 경화시켰다.

[0119] 아래의 방법으로 경화성, 밀착성, 택(끈적거림)성, 내찰성, 토출 안정성, 내절곡성을 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0120] <LED 경화성>

[0121] 포세온·테크놀로지사 제조 UV-LED 광 램프로 램프와 잉크 도막면의 거리 2 cm, 1회당 조사시간 1초의 조사 조건(1초당 UV 적산광량 60 mJ/cm<sup>2</sup>)하에서, 면봉으로 문질러 취해지지 않을 때까지의 적산량 또는 표면의 끈적거림이 없어질 때까지의 조사 횟수로 평가하였다.

[0122] (택(끈적거림)성)

[0123] 포세온·테크놀로지사 제조 UV-LED 광 램프로 램프와 잉크 도막면의 거리 2 cm, 1회당 조사시간 1초의 조사 조건(1초당 UV 적산광량 60 mJ/cm<sup>2</sup>)하에서, 1회 조사 후의 각 경화 도막을 손가락으로 접촉하여, 그 도막 표면의 상태를 육안으로 확인하고, 아래의 기준으로 끈적거림을 평가하였다.

[0124] ○ : 끈적거림이 없는 것

[0125] × : 끈적거림이 있는 것

[0126] <밀착성>

[0127] PVC80(린텍사 제조)에 인쇄하여 표면의 끈적거림이 없어질 때까지 경화시킨 각 잉크 조성물의 경화 도막을 커터ナイ프로 크로스커팅하여, 커팅한 부분에 셀로판테이프를 붙이고, 이것을 잡아떼으로써 경화 도막의 박리 상태를 아래의 기준으로 평가하였다.

[0128] ○ : 경화 도막의 박리 없음

[0129] △ : 경화 도막의 박리가 있었지만 박리면적이 20% 미만

[0130] × : 경화 도막의 박리면적이 20% 이상

[0131] <내찰성>

[0132] 가쿠신 타입 견뢰도 시험기(다이에이 가가쿠 세이키 제작소 제조)를 사용하여, 표백천으로 500 g×100회 도막을 문질렀을 때의 도막이 취해지는 상태를 육안으로 관찰하여, 아래의 기준으로 평가하였다.

[0133] ○ : 도막의 취해짐 없음

[0134] △ : 도막의 표면에 흠집이 있음

[0135] × : 도막이 취해져 기재가 보임

[0136] <토출 안정성>

[0137] 25°C의 분위기 온도하에 저점도 잉크용 잉크젯 노즐을 구비한 잉크젯 기록장치와, 실시예 1~9 및 비교예 1~5에서 얻어진 각 잉크 조성물을 24시간 두어, 잉크젯 기록장치 및 각 잉크 조성물의 온도를 25°C로 하였다. 그 후 25°C의 분위기 온도하에서, 각 잉크 조성물을 사용하여 PVC80(린텍사 제조) 상에 연속적으로 인자하여 토출 안정성 평가를 행하고, 아래의 기준으로 평가하였다.

[0138] ○ : 인쇄의 흐트러짐이 없고, 안정하게 토출 가능

[0139] △ : 인쇄의 흐트러짐이 조금 있음

[0140] × : 인쇄의 흐트러짐이 있거나 또는 안정하게 토출 불가능

[0141] <내절곡성>

[0142] 표면이 끈적거림이 없어질 때까지 경화시킨 각 잉크 조성물의 인쇄물을 180° 절곡하여 크랙의 상태를 육안으로 평가하였다.

[0143] ○ : 크랙이 없는 것

[0144] △ : 크랙이 없으나, 스트라이프가 들어간 것

[0145] × : 크랙이 있는 것

## 표 1

조성		실시예							
		블랙						옐로	
		1	2	3	4	5	6		
중합성 화합물	아크릴아미드계 모노머	아크릴로일모르폴린	8.0	15.0	25.0	48.0	35.0	25.0	22.0
	아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머	이소보르닐아크릴레이트	15.0	20.0	5.0	-	8.5	10.0	15.0
		페녹시에틸아크릴레이트	18.0	-	10.0	-	-	15.0	8.0
		벤질아크릴레이트	28.0	25.0	34.7	20.0	23.0	24.0	24.0
		N-비닐카프로락탐	5.0	10.0	6.0	10.0	-	10.0	12.0
	2관능 이상의 중합성 성분	디프로필렌글리콜 디아크릴레이트	10.0	-	-	-	-	8.0	8.0
		PEG400 디아크릴레이트	-	-	-	5.0	13.0	-	-
		1,6-헥산디올 디아크릴레이트	-	6.0	-	-	-	-	-
		트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	-	-	5.0	-	-	-	-
		아크릴화 아민 화합물	-	2.0	-	-	2.0	-	-
수지	아크릴 수지 (MMA/BMA MW30000)		0.0	5.0	1.0	-	1.5	1.0	1.2
	착색제 (안료)	Printex35	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	-	-
		G01	-	-	-	-	-	2.0	-
		D7110F	-	-	-	-	-	-	1.6
		RGT	-	-	-	-	-	-	-
	안료 분산제	CR-50	-	-	-	-	-	-	-
		PB821	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	-	-
	솔스퍼스 56000		-	-	-	-	-	0.8	0.6
	아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제	TPO	9.7	10.5	7.0	10.5	10.5	7.0	6.6
		DETX	3.6	3.8	3.6	3.8	3.8	2.0	0.5
		BYK315	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
잉크 조성물의 합계(질량부)	잉크 조성물의 합계(질량부)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	105.3	100.0
	중합성 화합물 중 아크릴아미드계 모노머의 비율(질량%)		8.0	15.0	25.0	48.0	35.0	25.0	22.0
	중합성 화합물 중 아크릴아미드 이외의 단관능 모노머의 비율(질량%)		66.0	55.0	55.7	30.0	31.5	59.0	59.0
	상기 모노머의 합계 비율(질량%)		74.0	70.0	59.5	76.0	71.1	72.1	73.1
	2관능 이상의 아크릴레이트 합계		10.0	8.0	5.0	5.0	15.0	8.0	8.0
	중합성 화합물 100 질량부에 대한 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제의 함유량(질량부)		11.5	13.8	8.2	12.7	13.2	7.6	7.4
	중합성 화합물 100 질량부에 대한 티옥산톤계 광중합 개시제의 함유량(질량부)		4.3	5.0	4.2	4.6	4.8	2.2	0.6
	안료 100 질량부에 대한 티옥산톤계 광중합 개시제의 함유량(질량부)		225.0	237.5	225.0	237.5	237.5	100.0	31.3
	(1) 잉크 조성물의 점도 (mPa·s, 25°C)		5.8	10.2	8.2	10.5	23.1	14.3	14.8
	(2) 잉크 조성물의 토출 안정성		○	○	○	○	○	○	○
[0146]	(3) 잉크 조성물의 경화성 (60 mJ/cm <sup>2</sup> 의 조사 횟수)		2	1	1	1	1	1	1
	(4) 잉크 조성물의 택(끈적거림) 성 (60 mJ/cm <sup>2</sup> ) 1패스 조사		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(5) 경화막의 밀착성(PET기재)		◎	○	◎	○	○	○	○
	(6) 경화막의 내절곡성		◎	○	○	○	◎	◎	◎
	(7) 경화막의 내활성		○	○	○	○	○	○	○

조성		실시예		비교예					
		마젠타 화이트		블랙					
		8	9	1	2	3	4	5	
종합성 화합물	아크릴아미드계 모노머	아크릴로일모르폴린	23.8	24.0	1.2	8.0	5.0	45.0	65.0
	아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머	이소보르닐아크릴레이트	12.0	10.0	30.0	15.0	20.0	-	10.0
		페녹시에틸아크릴레이트	6.0	6.0	10.0	10.0	30.0	-	-
		벤질아크릴레이트	24.0	26.0	26.8	11.2	22.6	14.0	8.0
		N-비닐카프로락탐	14.0	2.0	5.0	9.5	2.0	-	-
	2관능 이상의 종합성 성분	디프로필렌글리콜 디아크릴레이트	8.0	8.0	10.0	-	-	14.0	-
		PEG400 디아크릴레이트	-	-	-	-	3.8	-	-
		1,6-헥산디올 디아크릴레이트	-	*	-	31.0	-	-	2.0
		트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	-	*	-	-	-	-	-
		아크릴화 아민 화합물	-	-	-	-	-	-	2.0
	수지	아크릴 수지 (MMA/BMA MW30000)	0.8	2.0	1.0	0.8	1.4	10.0	0.5
착색제 (안료)	Printex35	-	-	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
	G01	-	-	-	-	-	-	-	
	D7110F	-	-	-	-	-	-	-	
	RGT	2.4	-	*	*	-	-	-	
	OR-50	-	12.8	-	-	-	-	-	
안료 분산제	PB821	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	솔스퍼스 56000	1.0	-	-	-	-	-	-	
아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제	TPO	7.0	8.1	9.7	8.0	8.5	10.5	6.8	
	티옥산트네 광중합 개시제	DETX	0.5	-	3.6	3.8	4.0	3.8	3.0
개면활성제	BYK315	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	잉크 조성물의 합계(질량부)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
종합성 화합물 중 아크릴아미드계 모노머의 비율(질량%)	23.8	24.0	1.2	8.0	5.0	45.0	65.0		
	종합성 화합물 중 아크릴아미드 이외의 단관능 모노머의 비율(질량%)	56.0	44.0	71.8	45.7	74.6	14.0	18.0	
상기 모노머의 합계 비율(질량%)	74.1	68.0	73.0	53.7	59.5	59.0	83.0		
	2관능 이상의 아크릴레이트 합계	8.0	8.0	10.0	31.0	3.8	14.0	4.0	
종합성 화합물 100 질량부에 대한 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제의 함유량(질량부)	8.0	10.7	11.7	9.4	10.2	14.4	7.8		
	종합성 화합물 100 질량부에 대한 티옥산트네 광중합 개시제의 함유량(질량부)	0.6	0.0	4.3	4.5	4.8	5.2	0.0	
안료 100 질량부에 대한 티옥산트네 광중합 개시제의 함유량(질량부)	20.8	0.0	225.0	237.5	250.0	237.5	0.0		
	(1) 잉크 조성물의 점도 (mPa·s, 25°C)	12.2	16.2	6.8	8.2	7.8	22.4	13.8	
(2) 잉크 조성물의 토출 안정성	○	○	○	○	○	△	○		
	(3) 잉크 조성물의 경화성 (60 mJ/cm <sup>2</sup> 의 조사 횟수)	1	1	3	3	3	2	1	
(4) 잉크 조성물의 택(끈적거림)성 (60 mJ/cm <sup>2</sup> ) 1파스 조사	◎	◎	△	◎	△	◎	◎		
	(5) 경화막의 밀착성(PET기재)	○	○	◎	*	◎	△	○	
(6) 경화막의 내절곡성	◎	◎	◎	*	○	△	△		
	(7) 경화막의 내찰성	○	○	○	○	△	○	○	

[0147]

상기 표에 나타내어지는 결과에 의하면, 본 발명의 광경화형 잉크젯 인쇄용 잉크 조성물을 사용하면, 잉크의 토출 안정성이 우수한 것은 물론, 자외선을 조사했을 때의 경화성이 우수하고, 또한 기재에 대한 밀착성, 경화막의 내절곡성과 내찰성도 우수한 인쇄층을 형성시킬 수 있다. 이 때문에, 예를 들면 수지 필름과 같이 인쇄 후에 연신이나 절곡 등의 후가공을 행하는 경우에는, 그 후가공 후의 인쇄층이 우수한 외관 및 내찰성을 구비하게 된다.

[0148]

이에 대해 본 발명의 요건을 충족시키지 않는 각 비교예에 의하면, 이들 성질을 모두 갖는 경우는 없고, 아크릴아미드계 모노머의 함유량이 적은 비교예 1에 의하면, 경화성이 불충분하거나, 택(끈적거림)성을 가지고 있거나 한다. 단관능 모노머의 함유 비율이 적고, 2관능 이상의 아크릴레이트가 많은 비교예 2에 의하면, 경화성, 경화막의 밀착성과 내절곡성이 떨어지는 결과가 되었다. 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머가 많고, 2관능 이상의 아크릴레이트의 함유량이 적은 비교예 3에 의하면, 경화성과 내찰성이 떨어지고, 경화막이 택(끈적거림)성을 갖는 결과가 되었다. 아크릴아미드계 모노머 이외의 단관능 모노머의 함유량이 적은 비교예 4에 의하면, 토출 안정성, 경화막의 밀착성과 내절곡성이 떨어지는 결과가 되었다. 또한 아크릴아미드계 모노머의 함유량이 많고, 2관능 이상의 아크릴레이트의 함유량이 적은 비교예 5에 의하면, 경화막의 내절곡성이 떨어지는

결과가 되었다.