

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5077905号  
(P5077905)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C O 9 D 11/00
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 14 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-519003 (P2004-519003)	(73) 特許権者	500007897
(86) (22) 出願日	平成15年7月8日(2003.7.8)		セリコル リミテッド
(65) 公表番号	特表2005-532445 (P2005-532445A)		イギリス国 ケント シーティー10 2
(43) 公表日	平成17年10月27日(2005.10.27)		エルイー ブロードステアーズ パイソン
(86) 国際出願番号	PCT/GB2003/002954		ズ ロード インダストリアル エステー
(87) 国際公開番号	W02004/005412		ト パトリシア ウエイ
(87) 国際公開日	平成16年1月15日(2004.1.15)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成18年7月3日(2006.7.3)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	0215854.1	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成14年7月9日(2002.7.9)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷用の印刷インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、揮発性有機溶媒、および多官能性(メタ)アクリレートを実質的に含まないインクジェットインクであって、少なくとも1種の単官能性(メタ)アクリレートモノマーと、少なくとも1種の、 - 不飽和エーテルモノマーと、少なくとも1種のラジカル光開始剤と、少なくとも1種の着色剤と、を含み、25 で50 mPa・s未満の粘度を有し、前記多官能性(メタ)アクリレートが10%未満で存在する、インクジェットインク。

【請求項 2】

多孔性基材に印刷するのに好適である、請求項1に記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

重量基準で1部の、 - 不飽和エーテルモノマーに対して2~15部の単官能性(メタ)アクリレートモノマーを含む、請求項1または2に記載のインクジェットインク。

【請求項 4】

前記単官能性(メタ)アクリレートモノマーがアクリル酸のエステルである、請求項1~3のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

前記単官能性(メタ)アクリレートモノマーが50~95重量%の量で存在する、請求項1~4のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項 6】

(メタ)アクリレートモノマー対、 - 不飽和エーテルモノマーの比が2:1~15

: 1の間にあるという条件つきで、前記 , - 不飽和エーテルモノマーが1 ~ 30重量%存在する、請求項1 ~ 5のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項7】

前記 , - 不飽和エーテルモノマーがビニルエーテルモノマーである、請求項1 ~ 6のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項8】

前記ビニルエーテルが、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、およびそれらの混合物から選択される、請求項7に記載のインクジェットインク。

10

【請求項9】

前記光開始剤が、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-モルホリノフェニル)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シド、またはそれらの混合物から選択されるラジカル光開始剤である、請求項1 ~ 8のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項10】

前記光開始剤がインクの1 ~ 20重量%存在する、請求項1 ~ 9のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項11】

20

着色剤として分散性顔料を含む、請求項1 ~ 10のいずれかに記載のインクジェットインク。

【請求項12】

前記分散性顔料がインクの0.5 ~ 15重量%存在する、請求項11に記載のインクジェットインク。

【請求項13】

請求項1 ~ 12のいずれかに記載のインクジェットインクを使用する、インクジェット印刷方法。

【請求項14】

印刷が多孔性基材上に行われる、請求項13に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェットプリンター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される、インクジェットプリンターに使用するためのインクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷では、黒色インクまたは着色インクの微小液滴が、制御された形で1つ以上のリザーバーまたは印刷ヘッドから細いノズルを介して、リザーバーに対して移動している基材上に吐出される。吐出されたインクは、基材上に画像を形成する。高速印刷の場合、インクは、印刷ヘッドから迅速に流出しなければならない、これが確実に起こるようになるために、使用時、典型的には25で50 mPa・s未満の低粘度を有していなければならないが、ほとんどの用途では、粘度は、25 mPa・s未満でなければならない。典型的には、ノズルを介して吐出させる場合、インクは、通常約40に昇温される噴射温度で10.5 mPa・sの粘度を有する(インクは、周囲温度ではより高い粘度を有するであろう)。いくつかのプリントヘッドは、信頼性のある噴射性能を達成するために、噴射温度において4または5 mPa・sのようなとりわけ低い粘度を必要とする。さらに、プリントヘッドの製造時、さまざまな材料が使用され、そのうちのいくつかは、より高い温度に敏感なこともあるので、噴射温度が周囲温度の近傍に制限されることがあ

40

50

る。これにより、製品に課される粘度要件は、さらに厳しいものとなる。また、技術の容易さおよびコストの問題などの理由で、プリンター統合者は、むしろ、信頼性のある噴射を達成すべくプリントヘッドを加熱する必要性を回避するであろう。したがって、低粘度のインクジェットインクが非常に望まれている。

#### 【 0 0 0 3 】

インクはまた、リザーバー中またはノズル中で耐乾燥性または耐クラスト形成性でなければならない。これらの理由により、周囲温度またはその近傍の温度で利用されるインクジェットインクは、一般に、可動性の液体ビヒクルまたは溶媒を大きな割合で含有するように配合される。一般的なタイプのインクジェットインクでは、この液体は水である。たとえば、Henry R. Kangの論文the Journal of Imaging Science, 35(3), pp. 179-188 (1991)を参照されたい。それらの系では、水の蒸発によりヘッドでインクが乾燥することがないように多くの労力を払わなければならない。他の一般的なタイプでは、液体は、低沸点の溶媒または溶媒混合物である。たとえば、EP 0 314 403、EP 0 424 714、およびGB 9927247.8を参照されたい。残念ながら、水または溶媒を大きな割合で含むインクジェットインクは、印刷後、溶媒の蒸発または基材中への溶媒の吸収のいずれかによりインクが乾燥した状態になるまで、取り扱うことができない。この乾燥過程は、遅いことが多く、多くの場合（たとえば、紙のような感熱性基材に印刷する場合）加速することができない。

10

#### 【 0 0 0 4 】

他のタイプのインクジェットインクは、光開始剤の存在下で一般的には紫外光の照射により重合するモノマーと呼ば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、液相を蒸発させてプリントを乾燥させる必要がないという利点をもつが、その代わりに、プリントは、放射線に暴露することにより硬化され、または固められる（穏やかな温度で溶媒を蒸発させるよりも迅速な過程）。これらのモノマーは、EP 0540203B、US-A-5,270,368、およびWO 97 31071に開示されているように、アクリレートエステルまたはメタクリレートエステルでありうる。そのようなインクジェットインクでは、低粘度を有するモノマーを使用する必要がある。實際上、インクジェット印刷に許容できないほど高い粘度を有する組成物を生じることのない（メタ）アクリレートモノマーまたは（メタ）アクリレートモノマーの組合せを見いだすことは難しい。分子中に2つ以上の重合性官能基を有する材料を選択した場合、この傾向がとりわけ強いが、これらのモノマーは、照射後、より架橋されたポリマー、したがって、より強靱なポリマーを生成するという利点を有する。このため、一般的にはより粘稠であるが、他の条件が同じであれば、重合後、より耐性のある皮膜を生成する、より高分子量の多官能性（メタ）アクリレートを選択するには、制限がある。實際上、インクジェット印刷に好適な低い粘度を得るには、単官能性アクリレートモノマーを多官能性アクリレートモノマーと併用する必要がある。しかしながら、こうすると硬化速度が低下し架橋密度が減少する傾向を生じて、非多孔性基材に印刷したときに接着性や靱性のような性質が影響を受ける。

20

30

#### 【 0 0 0 5 】

低粘度および良好なエンドユーザー特性を有するUVインクジェットインクを作製する他の方法については、PCT/GB02/00368に記載されている。 、 - 不飽和エーテルモノマー（とくに、ビニルエーテル）と多官能性（メタ）アクリレートとの併用を行うこの方法を用いれば、 、 - 不飽和エーテルモノマーの非常に良好な希釈性のおかげで、インク中の単官能性アクリレートに課される要件が回避される。かくして、非常に良好な耐薬品性、速い硬化速度、および広範にわたる材料への良好な接着性を有する低粘度の生成物が得られる。

40

#### 【 発明の開示 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 6 】

しかしながら、包装産業などで紙やボード（board）に印刷する場合のようないくつかの用途では、接着要件は、非多孔性基材に印刷するときほど厳しくない。多孔性材料中に

50

インクの一部が吸収されるので、硬化速度や接着性のような性質に対する要件は、より少なくなる。それゆえ、非常に低い粘度を有するにもかかわらず多孔性基材に対する適用要件を満たす単官能性（メタ）アクリレート含有インクを作製することが可能である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって、本発明は、水、揮発性有機溶媒、および多官能性（メタ）アクリレートを実質的に含まないインクジェットインクを提供する。このインクは、少なくとも1種の単官能性（メタ）アクリレートモノマーと、少なくとも1種の、 - 不飽和エーテルモノマーと、少なくとも1種のラジカル光開始剤と、少なくとも1種の着色剤と、を含み、25で50 mPa・s未満の粘度を有する。

10

【0008】

かくして、本発明は、極低粘度のインクを提供するが、それにもかかわらず、紙やボードのような多孔性基材に印刷するための要件を満たす。これは、十分な程度に架橋させて十分な硬化速度を達成しうる、 - 不飽和エーテルモノマーと、非常に低い粘度の生成物を生じる単官能性（メタ）アクリレートと、の混合物を用いて達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

好ましくは、インクは、多孔性基材に印刷するのに好適である。

【0010】

好ましくは、インクは、重量基準で1部の、 - 不飽和エーテルモノマーに対して2 ~ 15（とくに好ましくは5 ~ 15）部の単官能性（メタ）アクリレートモノマーを含む。

20

【0011】

好ましくは、単官能性（メタ）アクリレートモノマーは、好ましくはアクリル酸のエステルであり、たとえば、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソボルニル、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフリルアクリレート、2 - （2 - エトキシエトキシ）エチルアクリレート、およびそれらの混合物である。

【0012】

メタクリル酸のエステル（すなわち、メタクリレート）は、たとえば、メタクリル酸アリル、テトラヒドロフリルメタクリレート、2 - フェノキシエチルメタクリレート、およびメタクリル酸イソボルニルでありうる。

30

【0013】

好ましくは、単官能性（メタ）アクリレートモノマーは、50 ~ 95重量%、好ましくは60 ~ 80重量%の量で存在する。

【0014】

本明細書中で使用される「多官能性（メタ）アクリレートを実質的に含まない」という表現は、低粘度を保持するために多官能性（メタ）アクリレートを用いないようにしなければならないが少量の多官能性（メタ）アクリレートは許容されることを意味する。架橋の大部分が多官能性（メタ）アクリレートモノマーによってではなく、 - 不飽和エーテルモノマーによって形成されるように、多官能性（メタ）アクリレートの量を最小限に抑える。好ましくは、多官能性（メタ）アクリレートモノマーは、10%未満、とくに好ましくは5%未満で存在する。

40

【0015】

1種以上の、 - 不飽和エーテルモノマーが、本発明の組成物中に存在しなければならない。 - 不飽和エーテルモノマーの例は、ビニルエーテルモノマー、たとえば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、およびエチレングリコールモノビニルエーテル、さらにはエチル1 - プロペニルエーテル、トリエチレングリコールメチルプロペニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、および2 - シクロペンテン - 1 - イルエーテルである。 - 不飽和エーテルモノマーの混合物を使用し

50

てもよい。多官能性  $\text{A}$ 、 $\text{B}$  - 不飽和エーテルモノマーの割合は、アクリレートモノマー対  $\text{A}$ 、 $\text{B}$  - 不飽和エーテルモノマーの比が 5 : 1 ~ 15 : 1 の間にあるという条件つきで、好ましくは 1 ~ 30 重量%の間、より好ましくは 7 ~ 15 % の間にある。好ましくは多官能性の、より好ましくは二官能性および三官能性の  $\text{A}$ 、 $\text{B}$  - 不飽和エーテルモノマーを使用する。

【0016】

好ましくは、(メタ)アクリレートモノマー対  $\text{A}$ 、 $\text{B}$  - 不飽和エーテルモノマーの比が 2 : 1 ~ 15 : 1 の間にあるという条件つきで、 $\text{A}$ 、 $\text{B}$  - 不飽和エーテルモノマーは、1 ~ 30 重量%、とくに好ましくは 7 ~ 15 % 存在する。

【0017】

好ましくは、 $\text{A}$ 、 $\text{B}$  - 不飽和エーテルモノマーは、ビニルエーテルモノマーである。とくに好ましくは、ビニルエーテルは、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、およびそれらの混合物から選択される。

【0018】

以上に記載したモノマーに加えて、組成物は、紫外光による照射下でモノマーの重合を開始させる光開始剤を含む。好ましいのは、照射時にフリーラジカルを生成する光開始剤(ラジカル光開始剤)であり、たとえば、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-ホルホルノフェニル)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シドなど、またはそれらの混合物である。そのような光開始剤は、公知であり、たとえば、商品名 Irgacure、Darocur (Ciba 製)、および Lucerin (BASF 製)として市販されている。

【0019】

好ましくは、光開始剤は、インクの 1 ~ 20 重量%、好ましくは 4 ~ 10 重量% 存在する。

【0020】

本発明のインクジェットインクはまた、インクの液体媒質中に溶解されていても分散されていてもよい着色剤を含む。好ましくは、着色剤は、当技術分野で公知のタイプの市販の分散性顔料であり、たとえば、商品名 Palio tol (BASF plc から入手可能)、Cinquasia、Irgalite (両方とも Ciba Speciality Chemicals から入手可能)、および Hostaperm (Clariant UK から入手可能)として市販されているものである。顔料は、任意の所望の色を有するものであってよく、たとえば、ピグメントイエロー 13、ピグメントイエロー 83、ピグメントレッド 9、ピグメントレッド 184、ピグメントブルー 15 : 3、ピグメントグリーン 7、ピグメントバイオレット 19、ピグメントブラック 7 などである。とくに有用なのは、黒色、および三色プロセス印刷に必要とされる色である。顔料の混合物を使用してもよい。存在する顔料の合計割合は、好ましくは 0.5 ~ 15 重量%、より好ましくは 1 ~ 5 重量% である。性質または性能を改良するために、当技術分野で公知のタイプの他の成分をインク中に存在させてもよい。これらの成分は、たとえば、界面活性剤、消泡剤、分散剤、光開始剤の相乗剤、熱または光による劣化に対する安定化剤、付香剤、流動助剤または滑動助剤、殺生物剤、および識別トレーサーでありうる。

【0021】

本発明はまた、上記のインクを用いるインクジェット印刷方法を提供する。

【0022】

好ましくは、印刷は、多孔性基材上で行われる。

【0023】

本発明のインクは、好ましくは、紫外線照射により硬化され、インクジェット印刷による適用に好適である。

【0024】

10

20

30

40

50

本発明者らは、このインクジェットインクが望ましい非常に低い粘度（ $25$  で  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満、より好ましくは  $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満、最も好ましくは  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  未満）を呈することを見いだした。

#### 【0025】

（メタ）アクリレートは、本明細書中では、その標準的な意味（すなわち、アクリレートおよび／またはメタアクリレート）を有するものとする。

#### 【0026】

本発明のインクは、たとえば、高速水冷攪拌機による攪拌または水平ビーズミルによるミリングのような公知の方法により作製可能である。

#### 【実施例】

10

#### 【0027】

次に、一例として、以下の実施例を参照しながら、本発明について説明する（示された部は、重量基準である）。実施例 1～3 は、シアン色の UV インクジェットインクである。これらのインクは、単官能性アクリレートモノマーと、不飽和エーテルとの組合せを使用する。

#### 実施例 1

Sartomer 339 (Cray Valley 製の UV 希釈剤)	69.4 部	
Solsperse 32000 (Avecia 製の分散剤)	0.40 部	
Irgalite Blue (Ciba 製の顔料)	3.60 部	
Genorad 16 (Rahn AG 製の安定化剤)	0.05 部	20
Rapi-cure DVE-3 (ISP Europe 製の二官能性ビニルエーテル)	10.0 部	
Lucirin TPO (BASF 製の光開始剤)	8.5 部	
ベンゾフェノン (光開始剤)	4.0 部	
Irgacure 184 (Ciba 製の光開始剤)	4.0 部	
Byk 307 (BYK Chemie 製の消泡剤)	0.05 部	

Sartomer 339 は、フェノキシエチルアクリレート（すなわち、単官能性アクリレート）である。生成物は、 $25$  で  $12.7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の粘度を有するインクであった。インクを紙に印刷し、鉄ドーピング紫外線ランプからの強度  $120 \text{ W/cm}$  の光の下を  $30 \text{ m/分}$  で通過させることにより照射を行った。インクは、良好な硬化性、接着性、および耐薬品性を有するプリントを与えた。

30

#### 実施例 2

Sartomer 256 (Cray Valley 製の UV 希釈剤)	69.4 部	
Solsperse 32000 (Avecia 製の分散剤)	0.40 部	
Irgalite Blue (Ciba 製の顔料)	3.60 部	
Genorad 16	0.05 部	
Rapi-cure DVE-3 (ISP Europe 製の二官能性ビニルエーテル)	10.0 部	
Lucirin TPO (BASF 製の光開始剤)	8.5 部	
ベンゾフェノン (光開始剤)	4.0 部	40
Irgacure 184 (Ciba 製の光開始剤)	4.0 部	
Byk 307 (BYK Chemie 製の消泡剤)	0.05 部	

Sartomer 256 は、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート（すなわち、単官能性アクリレート）である。生成物は、 $25$  で  $5.4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の粘度を有するインクであった。インクをボール紙に印刷し、鉄ドーピング紫外線ランプからの強度  $120 \text{ W/cm}$  の光の下を  $30 \text{ m/分}$  で通過させることにより暴露を行った。実施例 1 のときと同様に、インクは、良好な硬化性、接着性、および耐薬品性を有するプリントを与えた。

#### 実施例 3

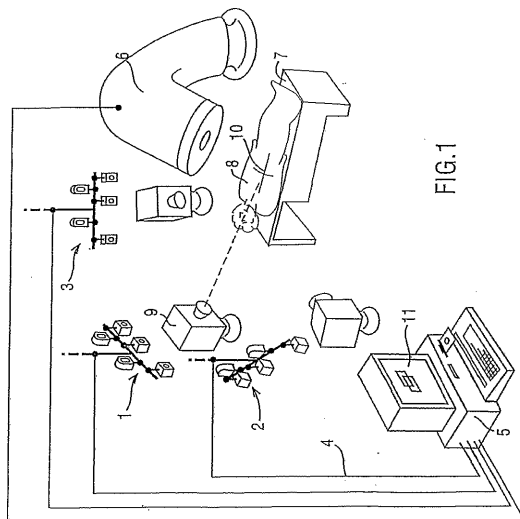
Sartomer 285 (Cray Valley 製の UV 希釈剤)	69.4 部	50
--------------------------------------	--------	----

Solsperse 32000 (Avecia製の分散剤)	0.40部
Irgalite Blue (Ciba製の顔料)	3.60部
Genorad 16	0.05部
Rapi-cure DVE-3 (ISP Europe製の 二官能性ビニルエーテル)	10.0部
Lucirin TPO (BASF製の光開始剤)	8.5部
ベンゾフェノン (光開始剤)	4.0部
Irgacure 184 (Ciba製の光開始剤)	4.0部
Byk 307 (BYK Chemie製の消泡剤)	0.05部

Sartomer 285は、テトラヒドロフリルアクリレート（すなわち、単官能性アクリレート）である。生成物は、25℃で5.8 mPa・sの粘度を有するインクであった。インクをボール紙に印刷し、鉄ドーピング紫外線ランプからの強度120 W/cmの光の下を30 m/分で通過させることにより暴露を行った。実施例1のときと同様に、インクは、良好な硬化性、接着性、および耐薬品性を有するプリントを与えた。

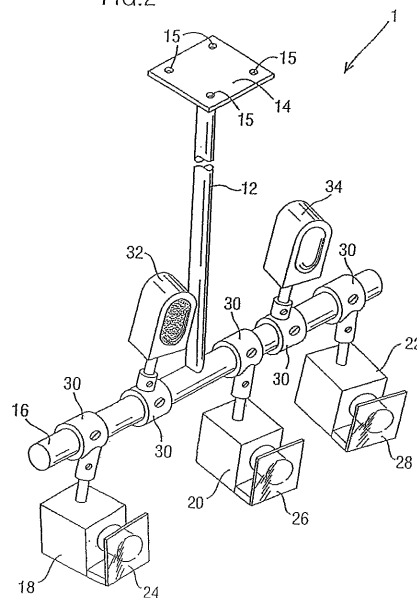
10

【図1】

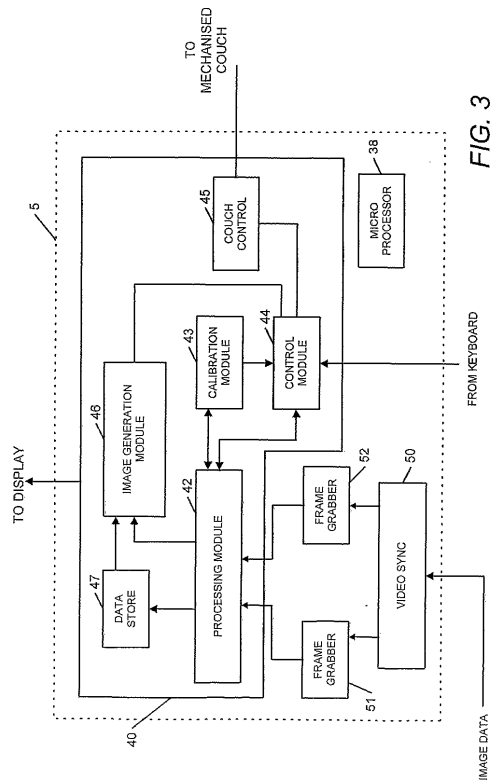


【図2】

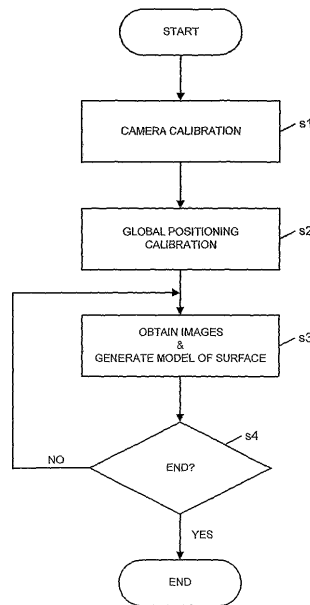
FIG. 2



【図 3】

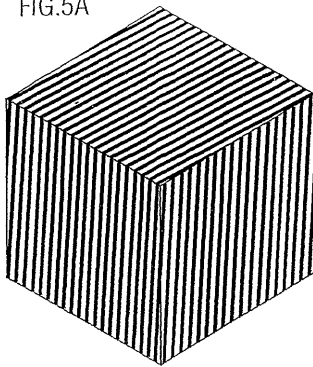


【図 4】



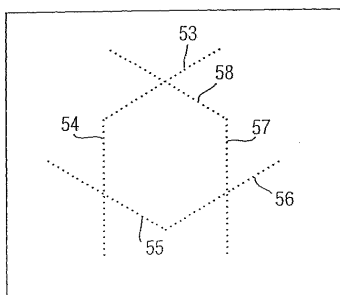
【図 5 A】

FIG.5A

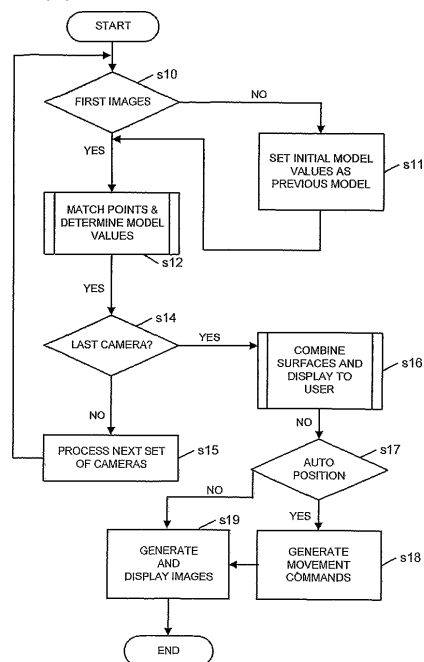


【図 5 B】

FIG.5B



【図 6】





【図 7 A】

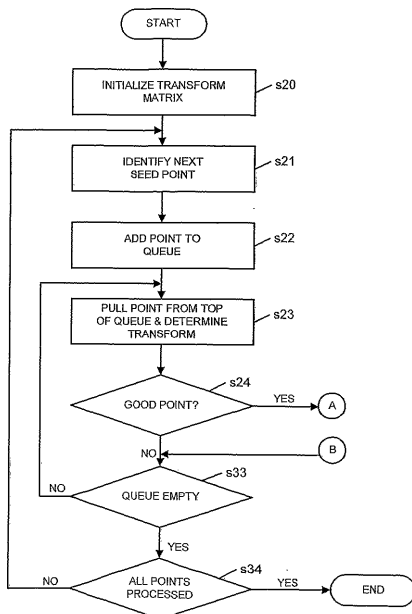


FIG. 7A

【図 7 B】

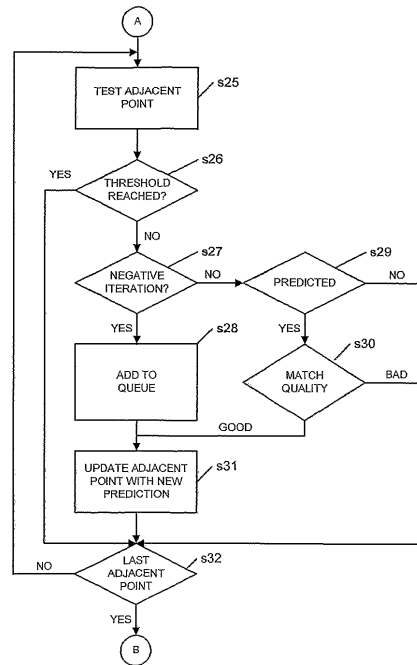


FIG. 7B

【図 8】

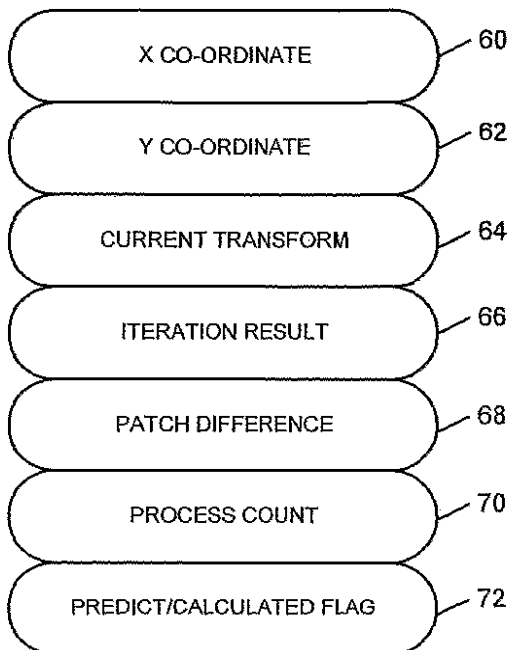


FIG. 8

【図 9】

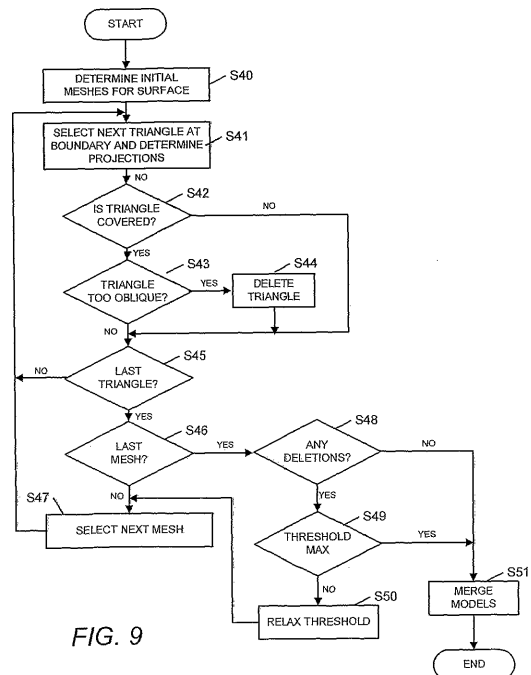
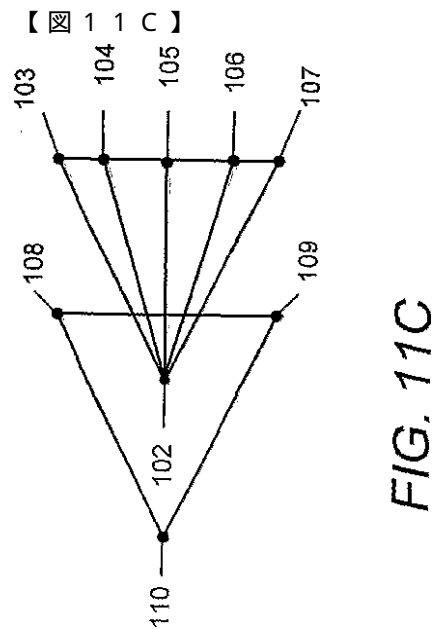
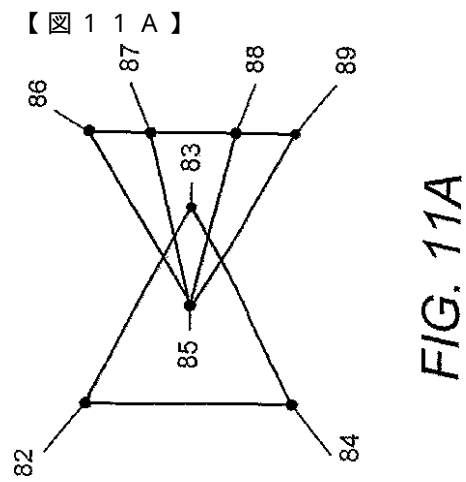
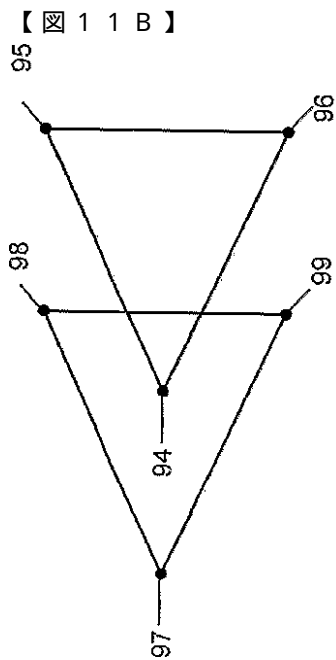
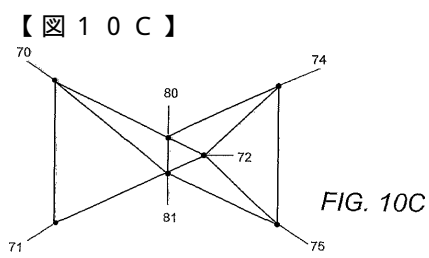
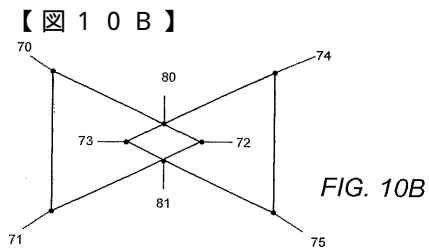
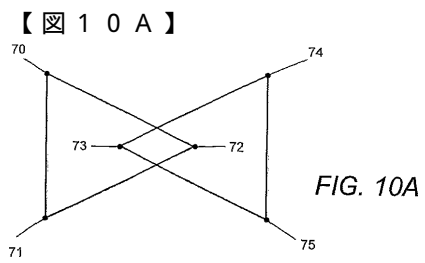


FIG. 9



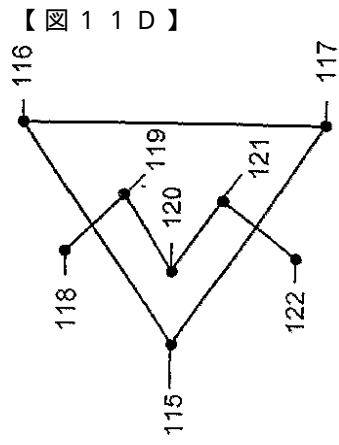


FIG. 11D

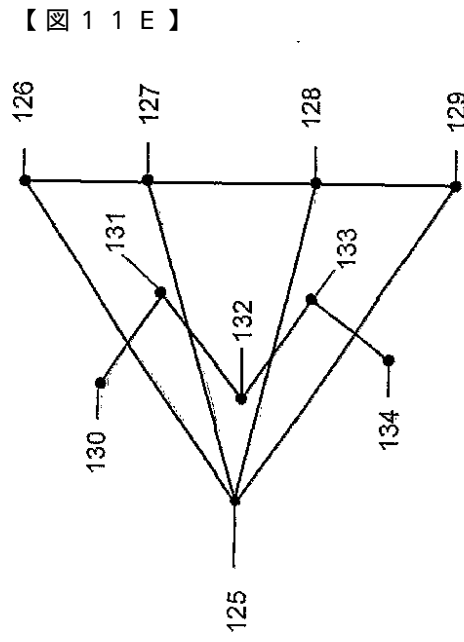


FIG. 11E

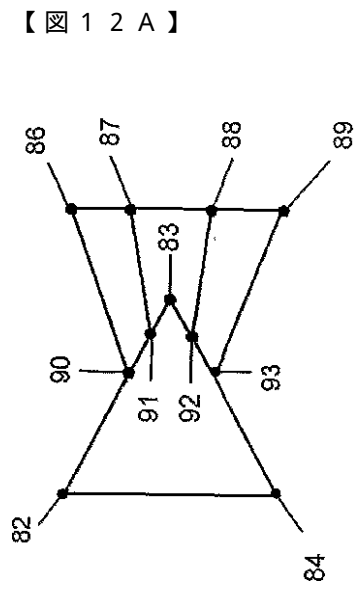


FIG. 12A

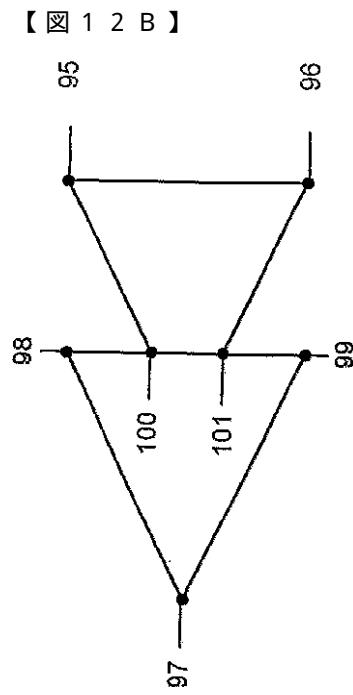
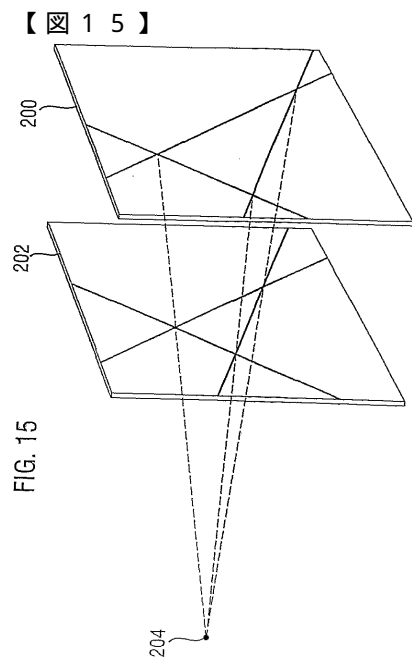


FIG. 12B





---

フロントページの続き

(72)発明者 ノウタリー, キャロル  
イギリス国 シーティー 10 1 エイチゼット ケント, ブロードステアズ, ロイド ロード 1  
9, ロイド ハウス

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開平 05 - 214279 (JP, A)  
特開平 09 - 183927 (JP, A)  
特開 2000 - 191710 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00