

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年1月15日 (15.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/008226 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059797
- (22) 国際出願日: 2008年5月28日 (28.05.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2007-178738 2007年7月6日 (06.07.2007) JP  
特願2007-202557 2007年8月3日 (03.08.2007) JP  
特願2007-202558 2007年8月3日 (03.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎原 暁子 (NARA-HARA, Akiko) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 井上 一哉 (INOUE, Kazuya) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo (JP). 前田 諭志 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内 Tokyo
- (74) 代理人: 鐘尾 宏紀 (KANAOKI, Hiroki); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル2階 かなえ国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: INK CURABLE WITH ACTINIC ENERGY RAY AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型インキおよび印刷物

(57) Abstract: An ink curable with actinic energy rays which is characterized by containing a photocleavage type photopolymerization initiator (A) comprising an  $\alpha$ -aminoalkylphenone compound (A1) having a molar extinction coefficient as measured at a wavelength of 365 nm of 100-100,000 l/mol·cm, excluding 100,000 l/mol·cm, and/or an acylphosphine oxide compound (A2) having a molar extinction coefficient as measured at a wavelength of 365 nm of 100-100,000 l/mol·cm, excluding 100,000 l/mol·cm, and a hydrogen abstraction type photopolymerization initiator (B) comprising a 4,4'-dialkylaminobenzophenone having a molar extinction coefficient as measured at a wavelength of 365 nm of 10,000-1,000,000 l/mol·cm, excluding 1,000,000 l/mol·cm, and by optionally containing a tertiary amine compound (C) having a molar extinction coefficient as measured at a wavelength of 365 nm of 1 l/mol·cm or lower. The ink curable with actinic energy rays further includes a resin, a pigment, and a compound having an acrylate group. When used with a light-emitting diode emitting ultraviolet rays especially having a luminescence-peak wavelength in the range of 350-420 nm as an ultraviolet irradiator, the ink has excellent curability and printability in both monochrome printing and overprinting. The ink further has excellent storage stability.

(57) 要約: 本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (1/mol·cm)以上100,000 (1/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)および/または波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (1/mol·cm)以上100,000 (1/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)からなる光開裂型光重合開始剤(A)および波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000 (1/mol·cm)以上1,000,000 (1/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)、必要に応じ波長365nmにおけるモル吸光係数が1 (1/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)を含有することを特徴とする。本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、更に樹脂、顔料、アクリレート基を含有する化合物を含有し、紫外線照射装置として、特に発光ピーク波長が350~420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオードに対し、単色刷り、重ね刷りのいずれにおいても優れた硬化特性、印刷特性を有し、さらに保存安定性も優れている。

WO 2009/008226 A1

## 明 細 書

## 活性エネルギー線硬化型インキおよび印刷物

## 技術分野

- [0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型インキ、該活性エネルギー線硬化型インキの硬化物の製造方法および印刷物に関する。さらに本発明は、単色または多色印刷後さらに印刷機で印刷される透明なオーバープリントニス(通称OPニス)などのインキや、黄、紅、藍、墨等のカラー印刷用インキの多色セットにも関する。さらに詳細には、本発明は、発光ピーク波長が350～420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオード(以下UV-LEDと記述する)による硬化に特に適した活性エネルギー線硬化型インキ、このインキからなる多色セット、インキ硬化物の製造方法および印刷物に関する。

## 背景技術

- [0002] 従来、フォーム用印刷物、各種書籍用印刷物、カルトン紙等の各種包装用印刷物、各種プラスチック印刷物、シール、ラベル用印刷物、美術印刷物、金属印刷物(美術印刷物、飲料缶印刷物、缶詰等の食品印刷物)などの種々の印刷物を得るため、平版(湿し水を使用する通常の平版および湿し水を使用しない水無し平版)、凸版、凹版、孔版印刷など種々の印刷方式が採用されており、これら印刷には各々の印刷方式に適したインキが使用されている。そのようなインキの一つとして活性エネルギー線硬化型インキが知られている。従来の活性エネルギー線硬化型インキは、水銀ランプやメタルハライドランプといった光源を用いて硬化が行われており、インキの硬化に使用されている発光波長に合わせた光重合開始剤が用いられている。前記のごとき紫外線照射光源は幅広い波長領域にわたり発光領域を有し、このため従来の活性エネルギー線硬化型インキは、インキの色や硬化させる光源の種類に応じ、吸収波長の異なる数種類の光重合開始剤が組み合わせて用いられている(特許文献1参照)。このように従来の活性エネルギー線硬化型インキは吸収波長の異なる光重合開始剤を用いることから、水銀ランプやメタルハライドランプなどによるインキ硬化に対しては対応できるが、UV-LEDのような単色の光源を用いてインキを硬化する場

合には、十分な硬化が得られなかった。また、これら従来の活性エネルギー線硬化型インキを、UV-LEDで硬化させようとする場合、波長350~420nmに吸収を有する光重合開始剤を使用する必要があるが、インキに用いられる顔料は、その吸収が大きいか少ないかの違いはあるが、多くの場合、波長350~420nmに光吸収があり、インキの光重合開始剤として単に波長350~420nmに吸収を有する光重合開始剤を用いたとしても十分な硬化は得られない。特に、墨色、藍色のインキは、黄色インキや紅インキと比較して、波長365nm付近の顔料の光吸収が大きいため、波長350~420nmに吸収を有する光重合開始剤を使用したとしても、光重合開始剤に十分な光エネルギーを与えることができず硬化性が劣っている。通常、プロセス印刷の場合、墨、藍、紅、黄の順でインキの多色重ね刷りが行われるが、印刷物の色濃度の高い部分や色の重ね部分では、インキの膜厚が厚くなるため、深さ方向に向かって、光の透過率が低下していき、インキの内部硬化性が低下する。特に4色重ね印刷部分では、墨インキ、藍インキは、黄インキや紅インキ部分を通じた光によって硬化を行わなければならないが、顕著に内部硬化性が低下していた。そこで、UV-LEDによる硬化性を付与する方法として、トリアジン開始剤を用いたインキ組成物が提案されている(特許文献2参照)。

特許文献1:特開平6-157962

特許文献2:特開2007-23151

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0003] しかし、トリアジン開始剤によっても種々の印刷態様すべてにおいて十分に満足できるとまでいえる活性エネルギー線、特に発光ピーク波長が350~420nmの範囲の紫外線を発生するUV-LEDに対する硬化特性を有するインキが得られているわけでない。

[0004] したがって、本発明は、活性エネルギー線による硬化性、特にUV-LEDが発生する紫外線を硬化波長として設計され、発光ピーク波長が350~420nmの範囲の紫外線を発生するUV-LEDによる紫外線照射により優れた光重合性、硬化性を有し、かつオフセット印刷を初めとして、上記の如き各種の印刷方式に用いた際に、極

めて優れた硬化特性を有し、さらに印刷適性、貯蔵安定性などの特性にも優れた活性エネルギー線硬化型インキを提供することを目的とする。

[0005] また、本発明は、前記特性に優れた活性エネルギー線硬化型インキからなる多色セット、インキ硬化物の製造方法、並びに印刷物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

[0006] 本発明者らは、光重合開始剤として、365nmのモル吸光係数( $l/mol \cdot cm$ )が100( $l/mol \cdot cm$ )以上である光開裂型重合開始剤、好ましくは波長365nmにおけるモル吸光係数が100( $l/mol \cdot cm$ )以上100,000( $l/mol \cdot cm$ )未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)および/または波長365nmにおけるモル吸光係数が100( $l/mol \cdot cm$ )以上100,000( $l/mol \cdot cm$ )未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)からなる光開裂型重合開始剤(A)と、波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000( $l/mol \cdot cm$ )以上、好ましくは波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000( $l/mol \cdot cm$ )以上1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )未満である4、4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型重合開始剤、さらに必要に応じ波長365nmにおけるモル吸光係数が1( $l/mol \cdot cm$ )以下である第3級アミン化合物を組み合わせると、365nmの紫外線に対し優れた光重合性を有し、かつ内部硬化性にも優れた活性エネルギー線硬化型インキが得られ、当該インキを用いることにより、色インキの重ね印刷部分においても優れた硬化性を有する印刷物が得られることを見出した。

[0007] また、本発明者らは、多色印刷したときに最も活性エネルギー線照射源側であるインキに含有される、365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )未満である活性エネルギー線用光重合開始剤の重量濃度が、多色印刷したときに最も活性エネルギー線照射源側でないインキに含有される365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )未満である活性エネルギー線用光重合開始剤の重量濃度に対し、0%~80%である活性エネルギー線硬化型インキの多色セットを用いることにより、色インキの多色重ね印刷部分においても、365nm付近の紫外線に対し優れた光重合性を有し、かつ内部硬化性にも優れた活性エネルギー線硬化型インキが得られることを見出した。

[0008] さらに、通常、プロセス印刷の場合、墨、藍、紅、黄の順でインキの多色重ね刷りが行われる。したがって、黄色インキに含まれるモル吸光係数が10,000以上1,000,000 (l/mol·cm)未満である活性エネルギー線用光重合開始剤の重量濃度が、墨色インキおよび藍色インキに含まれる365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上1,000,000 (l/mol·cm)未満である活性エネルギー線用光重合開始剤重量濃度に対し、0%~80%である多色セットを用いて多色印刷を行うことにより、墨色部分まで十分に光エネルギーを与えることができ、多色重ね印刷部分において優れた硬化性が得られることを見出した。

[0009] また、活性エネルギー線硬化型インキの多色セットに用いられる黄、紅インキにおいて、顔料溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度Bとの相対強度を特定のものとする事により、重ね刷り印刷においても、硬化性に優れた印刷物が得られることを見出した。

本発明は、これら知見に基づいて成されたものである。

[0010] すなわち、本発明は、以下の活性エネルギー線硬化型インキ、該活性エネルギー線硬化型インキからなる多色セット、インキ硬化物の製造方法、および印刷物に関する。

[0011] (1)波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)および/または波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)からなる光開裂型光重合開始剤(A)、および波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000 (l/mol·cm)以上1,000,000 (l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキ。

[0012] (2)波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物(A1)が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンまたは2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブ

タン-1-オンであることを特徴とする上記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。

- [0013] (3)波長365nmにおけるモル吸光係数が100(l/mol·cm)以上100,000(l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)が、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイドまたはビス(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ことを特徴とする上記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0014] (4)上記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型インキにおいて、さらに波長365nmにおけるモル吸光係数が1(l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0015] (5)前記波長365nmにおけるモル吸光係数が1(l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)が芳香族第3級アミン化合物であることを特徴とする上記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0016] (6)前記芳香族第3級アミン化合物(C)がp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルであることを特徴とする上記(5)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0017] (7)前記活性エネルギー線硬化型インキが、350~420nmの輝線を発する発光ダイオード硬化用であることを特徴とする上記(1)または(4)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0018] (8)前記活性エネルギー線硬化型インキが、さらに顔料、樹脂およびアクリル基含有化合物を含むことを特徴とする上記(1)または(4)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0019] (9)前記活性エネルギー線硬化型インキが、平版、凸版、凹版、または孔版印刷用インキであることを特徴とする上記(1)または(4)に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [0020] (10)活性エネルギー線硬化型インキからなる多色セットにおいて、  
該多色セットの各活性エネルギー線硬化型インキは上記(1)または(4)に記載の活性エネルギー線硬化型インキからなり、また  
前記多色セットの活性エネルギー線硬化型インキは、多色印刷したときに、最も活

性エネルギー線照射源側である活性エネルギー線硬化型インキに含有される365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が、最も活性エネルギー線照射源側でない活性エネルギー線硬化型インキの365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度の、0%~80%であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0021] (11)前記活性エネルギー線硬化型インキからなる多色セットが、少なくとも、黄色インキ、紅色インキ、藍色インキ、および墨色インキを含むことを特徴とする上記(10)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0022] (12)黄色インキに含まれる、365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が、墨色インキおよび藍色インキに含まれる、365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度のうち多い方の重量濃度の0%~80%である上記(11)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0023] (13)墨色インキおよび藍色インキに含まれる365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が0.5%~5%であることを特徴とする上記(11)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0024] (14)前記黄色インキに含まれる黄色顔料が、当該顔料をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解したときの当該溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度Bとの相対強度(吸光度A/吸光度B)が0.50以下であることを特徴とする上記(11)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0025] (15)前記黄色顔料が、C. I Pigment Yellow 74、C. I Pigment Yellow 1

2、C. I Pigment Yellow 13およびC. I Pigment Yellow 83から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記(14)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0026] (16)前記紅色インキに含まれる紅色顔料が、当該顔料をイソプロピルアルコールに溶解したときの溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長530nmの吸光度Cとの相対強度(吸光度A/吸光度C)が1.00以下であることを特徴とする上記(11)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0027] (17)前記紅色顔料が、C. I Pigment Red 57:1、C. I Pigment Red 184およびC. I Pigment Red 185から選ばれる少なくとも1種である上記(16)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0028] (18)前記藍色インキを構成する藍色顔料が、ピグメントブルー15であることを特徴とする上記(11)に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

[0029] (19)上記(10)～(18)のいずれかに記載の多色セットのインキを用いて印刷し、印刷されたインキを350～420nmの輝線を発する発光ダイオードを用いて硬化させることを特徴とするインキ硬化物の製造方法。

[0030] (20)前記印刷が重ね刷り印刷であり、重ね刷り印刷後に350～420nmの輝線を発する発光ダイオードを用いて前記重ね刷り印刷されたインキを一括硬化させることを特徴とする上記(19)に記載のインキ硬化物の製造方法。

[0031] (21)上記(19)または(20)に記載のインキ硬化物の製造方法で得られたことを特徴とする印刷物。

[0032] なお、本発明において、モル吸光係数の単位( $l/mol \cdot cm$ )中「l」は、体積の単位であるリットルを表している。また、モル吸光係数は、アセトニトリル中に既知の濃度で光開始剤を溶解し、紫外可視分光光度計UV-3600(島津製作所製)にて吸光度を測定することにより求めた。

### 発明の効果

[0033] 本発明により、活性エネルギー線、特に350～420nmの範囲の紫外線を発生するUV-LEDによる紫外線照射に対し優れた硬化特性を有するとともに、重ね刷り印刷された際にも、表面硬化性および内部硬化性に優れた活性エネルギー線硬化型

インキを得ることができ、また得られたインキはオフセットインキ、凸版印刷用インキ、凹版印刷用インキ、孔版印刷用インキなど、従来の公知の種々の印刷方式のインキとして利用することができる。またこれらいずれの印刷方式に適用した際にも、印刷適正に優れるとともに、貯蔵安定性に優れた活性エネルギー線硬化型インキが得られる。さらに本発明の活性エネルギー線硬化型インキを用いることにより、紫外線照射装置としてUV-LEDを用いた場合においても、従来の紫外線硬化型インキを用い、紫外線照射ランプとして水銀ランプやメタルハライドランプといった光源を用いた場合と同様の印刷物を得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0034] 印刷インキとして、紫外線硬化型インキのような活性エネルギー線硬化型インキは広く知られており、その硬化には、一般的に有電極高圧水銀ランプ、有電極メタルハライドランプ、無電極高圧水銀ランプ、無電極メタルハライドランプのような紫外線を発光する光源が用いられている。しかし従来の紫外線硬化型インキは、紫外線照射光源として上記の如き紫外線照射装置を用いる場合には十分な硬化物が得られるものの、単色光であるUV-LEDを用いた場合、硬化特性において十分なものではない。本発明は、このような従来知られた紫外線照射用光源装置を用いた場合にも従来と同様の方法で印刷、硬化することができるが、特に単色光であるUV-LEDを紫外線照射装置として用いた場合にも、従来の紫外線硬化型インキを用い、従来の高圧水銀ランプやメタルハライドランプなどを用いて硬化した場合と同様の印刷特性、硬化特性を得ることのできる活性エネルギー線硬化型インキを提供することができる。本発明の活性エネルギー線硬化型インキにおいては、このような優れた印刷特性、硬化特性は、単色刷りのみならず色重ね刷り印刷を行った場合にも同様に得られ、迅速にかつ美しい印刷物を得ることができる。なお、本発明において活性エネルギー線とは、硬化反応の出発物質が基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーのことを表し、紫外線や電子線をさすが、UV-LEDから発せられる350～420nmの範囲の紫外線であることが特に好ましい。

[0035] このように、本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、350～420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオード(UV-LED)などの単色光に最適となるように設

計されている。本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、活性エネルギー線用光開始剤として、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上である光開裂型重合開始剤(A)、特に波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)および/または波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)からなる光開裂型光重合開始剤(A)と、波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000 (l/mol·cm) 以上1,000,000 (l/mol·cm) 未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型重合開始剤(B)と、必要に応じ波長365nmにおけるモル吸光係数が1 (l/mol·cm) 以下である第3級アミン化合物(C)を組み合わせ用いることを特徴としている。

[0036] 波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満である光開裂型重合開始剤(A)は、アセトニトリル溶液中での365nmモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満となる点を有する光重合開始剤である。波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上である光開裂型重合開始剤(A)は、単独で使用されても良いし、2種類以上が併用されてもよいが、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物(A1)と、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)とを組み合わせ用いることが特に好ましい。

[0037] 波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm) 以上100,000 (l/mol·cm) 未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物(A1)としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、3,6-ビス(2-メチル-2-モルフォリノプロ

パノニル) - 9-ブチルカルバゾール、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-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 2-ジエトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等が挙げられ、これらは単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0038] 特に、上記の中でも、365nmにおけるモル吸光係数が100(l/mol·cm)以上100,000(l/mol·cm)未満かつ405nmにおけるモル吸光係数が100(l/mol·cm)以上100,000(l/mol·cm)未満であるものが好ましく、このような化合物としては、例えば2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9Hチオキサントン-2-イロキシ-N, N, N-トリメチル-1-プロパンアミン塩酸塩、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシフェニル)トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシスチリル)トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ-1-ナフチル)トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン類が挙げられる。

[0039] さらに、好ましくは、樹脂に対する溶解性の点から、2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンが望ましい。

[0040] 一方、波長365nmにおけるモル吸光係数が100(l/mol·cm)以上100,000(l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)としては、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、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらの中で

は、特に、樹脂に対する溶解線の点から、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが望ましい。波長365nmにおけるモル吸光係数が100(l/mol·cm)以上100, 000(l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキシド系化合物(A2)は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されてもよい。

[0041] 波長365nmにおけるモル吸光係数が10, 000(l/mol·cm)以上1, 000, 000(l/mol·cm)未満である4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)は、アセトニトリル溶液中での365nmモル吸光係数が10, 000(l/mol·cm)以上1, 000, 000(l/mol·cm)未満となる点を有する光重合開始剤であり、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、などの4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン類などが挙げられる。これらの中では、安全性面から、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンが好ましい。波長365nmにおけるモル吸光係数が10, 000(l/mol·cm)以上1, 000, 000(l/mol·cm)未満である4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

[0042] 波長365nmにおけるモル吸光係数が1(l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)としては、アセトニトリル溶液中での365nmモル吸光係数が1(l/mol·cm)以下となる点を有するもので、芳香族第3級アミン化合物が好ましい。前記芳香族第3級アミン化合物としては、例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、トリエチルアミンおよびN, N-ジメチルヘキシルアミン等が挙げられる。波長365nmにおけるモル吸光係数が1(l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。特に、これらの中では、N, N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ-p-安息香酸イソアミルエチルエステルが好ましい。

[0043] 上記のごとく、本発明においては、重合開始剤として、波長365nmにおけるモル吸光係数が100(l/mol·cm)以上100, 000(l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)および/または波長365nmにおけるモル吸光係数が100

( $l/mol \cdot cm$ )以上100,000( $l/mol \cdot cm$ )未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)からなる光開裂型光重合開始剤(A)と、波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000( $l/mol \cdot cm$ )以上1,000,000( $l/mol \cdot cm$ )未満である4、4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)と、必要に応じて波長365nmにおけるモル吸光係数が1( $l/mol \cdot cm$ )以下である第3級アミン化合物(C)とを組み合わせる用いることにより、紫外線照射光源としてUV-LEDを用いた場合にも硬化特性を初めとして優れた印刷特性を有する活性エネルギー線硬化型インキを得ることができるものであるが、その理由は未だ明確になったというわけではない。しかし、概要次のようなことによるものと推測される。しかし、本発明がこれにより限定されるものではない。

[0044] 吸収波長が異なる光開始剤を用いることにより、UV-LEDの発光に対して効率的に光開始剤の光吸収が起こり、硬化性が向上する。また、365nm付近での吸収が小さい第3級アミン化合物を使用することにより、この化合物がその他の光開始剤の光吸収を阻害することなく光重合促進剤として機能するためと考えられる。

[0045] 本発明における活性エネルギー線硬化型インキの(A1)、(A2)、(B)、および(C)以外の成分は、本発明の効果を損なわず、活性エネルギー線硬化型インキが得られるものであれば、いずれのものでもよい。このような成分としては、樹脂、顔料、光重合性化合物であるアクリル基含有化合物、および添加剤が挙げられる。

[0046] 樹脂としては、従来紫外線硬化型インキなどの活性エネルギー線硬化型インキに添加されている公知あるいは周知樹脂が挙げられる。このような樹脂としては、熱硬化性または熱可塑性樹脂等が挙げられ、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアマイド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム等が挙げられる。これらの樹脂は、その中の1種または2種以上を用いることができる。さらに油性インキと活性エネルギー線硬化性インキの両者の特性を持つハイブリッドインキ用樹脂としては、ロジン類フェノール樹脂、ロジン類アルキッド樹脂、石油樹脂変性アルキッド樹脂、スチレンアクリル樹脂

(例えばスチレンイソボルニルアクリル樹脂)を用いることもできるし、また動植物油またはその脂肪酸モノエステルも用いることができる。

[0047] 顔料としては、無機顔料および有機顔料を示すことができる。無機顔料としては黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、弁柄、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉、ベンガラなどが、有機顔料としては、 $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系などの溶性アゾ顔料、 $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系などの不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化(塩素または臭素化)銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドン系、ジオキサジン系、スレン系(ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノン系、ペリノン系、ペリレン系など)、イソインドリノン系、金属錯体系、キノフタロン系などの多環式顔料および複素環式顔料などの公知公用の各種顔料が使用可能である。

[0048] 本発明で用いられるアクリル基含有化合物としては、従来紫外線硬化型インキで用いられているアクリル基含有化合物を用いることができる。アクリル基含有モノマーとしては、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能モノマー、4官能以上のモノマーなどが挙げられる。

[0049] 単官能モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレートなどのカーボン数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート;ベンジル(メタ)アクリレート、ブチルフェノール、オクチルフェノールまたはノニルフェノールまたはドデシルフェノールのようなアルキルフェノール;エチレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロ

キシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、アクリオロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタレート、 $\beta$ -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ダイマー、 $\omega$ -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、(メタ)アクリロイルモルフォリン等が例示される。

[0050] また、2官能モノマーとしては、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)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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジ(メタ)アクリレート(通称マンダ)、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジカプロラクトネットジ(メタ)アクリレート、1, 6ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-オクタンジオールジ(メタ)アクリレートジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-テトラデカンジオ

ールジ(メタ)アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールオクタンジ(メタ)アクリレート、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-テトラデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2, 4-ペンタンジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールオクタンジ(メタ)アクリレート(三菱化学社製)、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレートトリシクロデカン

ジメチロールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジカプロラクトネートジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールSテトラエチレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、水添加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- [0051] 3官能モノマーとしては、例えば、グリセリントリ(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、トリメチロールプロパントリカプロラクトネートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールヘキサントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0052] 4官能以上のモノマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラカプロラクトネートテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリントテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラカプロラクトネート、テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールブタンテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールヘキサテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールオクタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリアルキレンオキサイドヘプタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0053] さらに本発明のアクリル基を含有する化合物として、脂肪族アルコール化合物のアルキレンオキサイド付加体(メタ)アクリレートも挙げられる。脂肪族アルコール化合物のアルキレンオキサイド付加体(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、脂肪族アルコール化合物のモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体

(アルキレンオキサイドとして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ペンチレンオキサイド、ヘキシレンオキサイド他)モノまたはポリ(1~10)(メタ)アクリレートがある。

[0054] 1官能モノマーとしては、カーボン数が2~20アルキレンオキサイド付加体(メタ)アクリレート、例えばメタノールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート、エタノールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート、ブタノールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート、ヘキサノールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート、オクタノールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート、ドデカノールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート、ステアシルモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド)(メタ)アクリレートが、さらにブチルフェノール、オクチルフェノールまたはノニルフェノールまたはドデシルフェノールのポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0055] さらに2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノまたはポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体

(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ペンチルグリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ジ(メタネオペンチルグリコールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシシピバリルヒドロキシシバレートポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート(通称マンダ)、ヒドロキシシピバリルヒドロキシシバレートジカプロラクトネートポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピ



リ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、1, 2-ドデカンジオールモノまたはポリ(1~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、1, 2-テトラデカンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールモノまたはポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2, 4-ペンタンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールモノまたはポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2

, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノまたはポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、ジメチロールオクタンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0056] 3官能モノマーとしては、例えば、グリセリンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールヘキサンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキ

サイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタンポリ(3~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)トリ(メタ)アクリレート等が例示される。

- [0057] 4官能以上のモノマーとしてペンタエリスリトールポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラカプロラクトネート テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールエタンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールブタンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールヘキサンポリ(2~20)アルキレン(C2~C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールヘキサンポリ(2~20)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールオクタン(2~20)アルキレン(C2

～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)テトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールオクタンポリ(4～200)アルキレンオキサイド(例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等)テトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(5～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(2～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサカプロラクトネートポリ(2～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ(2～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ(2～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)オクタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ(2～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)ヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリアルキレンオキサイドヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールポリ(2～20)アルキレン(C2～C20)オキサイド付加体(アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド)オクタ(メタ)アクリレート等が例示されるがこれに限るものではない。

[0058] さらに、本発明においてアクリレート基を含有する化合物として、活性エネルギー線硬化性のアクリル系オリゴマー、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートも適宜使用できる。このオリゴマーの一例としては、ポリオール、多塩基酸および(メタ)アクリル酸のエステル化物、さらにはエポキシアクリレート等が例示される。上記ポリオールとしてはエチレングリコール、グリセリン、トリメ

チロールプロパン、ペンタエリスリトールなど、多塩基酸としては無水フタル酸、イソフタル酸、(無水)琥珀酸、(無水)マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸などが使用される。ポリオール、多塩基酸および(メタ)アクリル酸のエステル反応は常法により行われる。

[0059] ウレタン(メタ)アクリレートとしては、一般的な芳香族系或いは脂肪族系のウレタン(メタ)アクリレートが上げられる。一例を挙げると、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の(メタ)アクリレート等が上げられる。

[0060] エポキシ(メタ)アクリレートとしては一般的な芳香族系或いは脂肪族系のエポキシ(メタ)アクリレートが上げられる。一例を挙げると、ビスフェノールAエポキシ、ビスフェノールFエポキシ、ノボラックエポキシ、リン酸系エポキシ等の(メタ)アクリレート等が上げられる。

[0061] ポリエステル(メタ)アクリレートとしては一般的なポリエステル(メタ)アクリレートの他、脂肪酸変性タイプ、塩素化ポリエステル等が上げられる。

[0062] さらに、該印刷インキには、必要に応じてその他の添加剤を使用することが可能である。例えば、耐摩擦性、ブロッキング防止性、スベリ性、スリキズ防止性を付与する添加剤としては、カルナバワックス、木ろう、ラノリン、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの天然ワックス、フィッシュアトロプスワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス、ポリアミドワックス、およびシリコン化合物などの合成ワックス等を例示することができる。

[0063] 例えば、インキの保存安定性を付与する添加剤としては、(アルキル)フェノール、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、t-ブチルハイドロキノン、ピロガロール、1,1ピクリルヒドラジル、フェノチアジン、p-ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノン、ジチオベンゾイルジスルフィド、ピクリン酸、クペロン、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、N-(3-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ジブチルクレゾール、シクロヘキサノンオキシムクレゾール、グアヤコール、o-イソプロピルフェノール、ブチラルドキシム、メチルエチ

ルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム等の重合禁止剤が例示される。

[0064] その他、要求性能に応じて、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、抗菌剤等の添加剤を添加することができる。また、必要であれば、上記(A1)、(A2)、(B)および(C)以外の光重合開始剤も添加剤として用いてもよい。

[0065] 上記(A1)、(A2)、(B)および(C)以外の開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、2,3,4-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(1,3-アクリロイル-1,4,7,10,13-ペンタオキソトリデシル)ベンゾフェノン、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタン、(4-ベンゾイルベンジル)塩化トリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-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-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-スチリルプロパン-1-オン重合体、ジエトキシアセトフェノン、ジブトキシアセトフェノン、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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインノルマルブチルエーテルなどが挙げられ、これらは2種以上が併用されてもよい。

[0066] 次に、本発明における印刷インキ組成物としての使用形態について説明する。本発明における活性エネルギー線硬化性組成物は、印刷方式により、適正な粘度など適正な性状、色濃度に設定する必要がある。本発明の活性エネルギー線硬化型インキは通常平版印刷インキとして用いられることが多いが、平版印刷インキとして用いられる場合、一般的には、顔料10~30重量%、樹脂20~50重量%、アクリル基を含有する化合物20~70重量%、ラジカル重合禁止剤0.01~1重量%、活性エネルギー線用光重合開始剤1~20重量%および増感剤0~10重量%、その他添加剤0~10重量%からなる組成にて使用される。また、上記樹脂としてアクリル系樹脂が用いられる場合、アクリル系樹脂は常温で固体のため、アクリル系モノマーもしくはオリゴマーに溶解し、ラジカル重合禁止剤を添加し調整した樹脂ワニスとして使用される。樹脂ワニスの粘度は印刷インキ組成物を作製し易い粘度(100~300 Pa·s/25

°C)にするため、樹脂20～50重量部、アクリル系モノマーおよびオリゴマー80～50重量部、ラジカル重合禁止剤0.01～1重量部を仕込み、温度80～120°C、空気気流下で30分～1時間で熱溶解される。

[0067] 活性エネルギー線用光開始剤として、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)と、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)、および波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000 (l/mol·cm)以上1,000,000 (l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン(B)、並びに波長365nmにおけるモル吸光係数が1 (l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)、更に樹脂、顔料、アクリレート基を含有する化合物の比率は、要求性能によって好適な比率が決定される。一般に、波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000 (l/mol·cm)以上1,000,000 (l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン(B)は、365nm付近の光に対する反応性が高く、インキの硬化性を向上させるが、過剰量の使用は、深さ方向への活性エネルギー線の強度を低下させ、インキの内部硬化性が著しく低下する。また、過剰量の使用は、残留未反応物が可塑剤となるため、インキ皮膜強度を劣化させる。

[0068] 顔料濃度は、10重量%未満の場合、印刷物の色濃度を上げるためインキ膜厚を厚くすることが必要となり、逆に多い場合は、インキの流動性が低下し、さらには、光開始剤の紫外線吸収を阻害するため、インキの硬化性が低下する。光重合開始剤は、インキの硬化性を向上させるが、過剰量の使用は、深さ方向への活性エネルギー線の強度を低下させ、インキの内部硬化性が低下する。また、過剰量の使用は、残量未反応物が可塑剤となるため、インキの皮膜強度を劣化させる。

[0069] したがって、本発明の活性エネルギー線硬化型インキを構成する成分の好ましい量は、組み合わせる組成、活性エネルギー線照射量、膜厚、用途によって変動するが、好ましくは、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)が1～10重量%、波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100,000 (l/m

ol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)が1~10重量%、(A1)と(A2)の合計量は2~20重量%、波長365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノン(B)が0.5~10重量%、波長365nmにおけるモル吸光係数が1(l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)が0.5~5%、更に樹脂20~30%、顔料10~30%、アクリレート基を含有する化合物20~70%の比率がよい。

[0070] 本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、従来知られた印刷方式、例えば平版、凸版、凹版、孔版印刷などのインキとして用いられる。印刷インキの製造は、従来の紫外線硬化型インキと同様の方法によって行えばよく、例えば、平版印刷インキであれば、常温から100°Cの間で、前記顔料、樹脂、アクリル系モノマーもしくはオリゴマー、重合禁止剤、開始剤およびアミン化合物等の増感剤、その他添加剤などインキ組成物成分を、ニーダー、三本ロール、アトライター、サンドミル、ゲートミキサーなどの練肉、混合、調整機を用いて製造される。

[0071] また、上記本発明の活性エネルギー線硬化型インキからなる多色インキセットは、少なくとも、黄色、紅色、藍色、および墨色インキを含む。本発明の活性エネルギー線硬化型インキの多色セットは、多色印刷したときに、最も活性エネルギー線照射源側である活性エネルギー線硬化型インキに含有される365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上1,000,000(l/mol·cm)未満である水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が、最も活性エネルギー線照射源側でない活性エネルギー線硬化型インキの365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上である水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度の、0%~80%とされることが好ましい。これにより、色インキの多色重ね印刷部分において365nm付近の紫外線により、優れた光重合性を有し、かつ内部硬化性にも優れる活性エネルギー線硬化型インキが得られる。通常、プロセス印刷の場合、墨、藍、紅、黄の順でインキの多色重ね刷りが行われる。したがって、通常、黄色インキに含まれる、モル吸光係数が10,000以上である活性エネルギー線用水素引き抜き型光重合開始剤の重量濃度が、墨色インキおよび藍色インキに含まれる、365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上である活性エネルギー線用水素引き抜き型光重合開始剤重量濃度の、0%~80%である多色インキ

セットを用いて多色印刷を行うことにより、墨色部分まで十分に光エネルギーを与えることができ、多色重ね印刷部分において優れた硬化性が得られる。

[0072] また、上記本発明の活性エネルギー線硬化型インキの多色セットに用いられる黄色インキ、紅色インキ、藍色インキに用いられる黄色顔料、紅色顔料、藍色顔料としては、次のようなものが好ましい。

[0073] 黄色インキに含有される黄色顔料としては、当該顔料をN、N—ジメチルホルムアミドに溶解したときの溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度Bとの相対強度(吸光度A/吸光度B)が0.50以下である黄色顔料が好ましい。このような好ましい特性を有する顔料としては、例えば、C. I Pigment Yellow 74、C. I Pigment Yellow 12、C. I Pigment Yellow 13、C. I Pigment Yellow 83、C. I Pigment Yellow 176などが挙げられる。

[0074] 特に、上記の中でもN、N—ジメチルホルムアミドに溶解したときの溶液の吸収スペクトルの波長430nmの吸光度Aと波長365nmの吸光度Bの相対強度(吸光度B/吸光度A)が0.30以下になるものが好ましく、C. I Pigment Yellow 74およびC. I Pigment Yellow 83が好ましい。さらに好ましくは、印刷におけるプロセスカラー黄色としての色相面からC. I Pigment Yellow 74が好ましい。

[0075] 吸光度とは、与えられた物質層が光を吸収する度合いを表す量である。波長 $\lambda$  nmの光が厚さdの物質層を通過する間に、吸収によってその強さが $I_0$ からIになったとすると、波長 $\lambda$  nmにおける吸光度は、ランベルト—ベールの法則に基づき、物質層の物質濃度をc、波長 $\lambda$  nmにおける物質固有の吸光係数(比例定数)を $\epsilon$ とすると、

$$\text{吸光度} = \log_{10} (I_0 / I) = \epsilon cd$$

で表される。この法則は、濃度が薄く、物質同士の相互作用がないときに成り立ち、本発明における吸光度および相対強度はこの法則の成立する範囲内であるとする。

[0076] 一方、本発明における相対強度とは、同一溶液の吸収スペクトルにおいて、2つの異なる波長における吸光度の比をとったものである。上記黄色顔料を例にとると、波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度B、波長365nmの吸光係数を $\epsilon_A$ 、波長430nmの吸光係数を $\epsilon_B$ とすると、

$$\text{相対強度(吸光度A/吸光度B)} = \epsilon_A / \epsilon_B$$

となり、物質層の濃度、物質層の厚みによらず、物質固有の値となる。

[0077] また、紅色インキに含有される紅色顔料としては、当該顔料をイソプロピルアルコールに溶解したときの溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長530nmの吸光度Cとの相対強度(吸光度A/吸光度C)が1.00以下である紅色顔料が好ましい。このような好ましい特性を有する顔料としては、例えば、C. I Pigment Red 53:1、C. I Pigment Red 57:1、C. I Pigment Red 48:3、C. I Pigment Red 48:2、C. I Pigment Red 48:1、C. I Pigment Red 185、C. I Pigment Red 242、C. I Pigment Red 243などが挙げられる。特に、上記の中でも印刷におけるプロセスカラー紅色としての色相面から、C. I Pigment Red 57:1、C. I Pigment Red 184およびC. I Pigment Red 185が好ましい。

[0078] 本発明の多色セットは、黄色インキ、紅インキ以外に、藍インキ、墨インキをセットにできる。また、必要に応じて、その他の色のセットとすることもできる。原則として、黄色、紅色以外のインキも重ね刷りして使用するインキ(例えば、藍インキ)に関しては、黄色顔料、紅色顔料と同様に、着色力と365nm透過率とのバランスのとれた顔料が必要となる。具体的には、藍インキの顔料としては、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化(塩素または臭素化)銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、インダンスレン系顔料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられ、印刷におけるプロセスカラー藍色としての色相面から、フタロシアニン系顔料であるピグメントブルー-15が好ましい。墨インキの顔料としては、カーボンブラックおよびアニリンブラックなどが挙げられる。

[0079] したがって、本発明の多色インキセットが、黄色インキ、紅色インキ、および藍色インキを含み、かつ、黄色インキを構成する黄色顔料が、C. I Pigment Yellow 74、C. I Pigment Yellow 12、C. I Pigment Yellow 13およびC. I Pigment Yellow 83から選ばれる少なくとも1種であり、紅色インキを構成する紅色顔料が、C. I Pigment Red 57:1、C. I Pigment Red 184およびC. I Pigment Red 185から選ばれる少なくとも1種であり、藍色インキを構成する藍色顔料がピグメントブルー-15であることが特に好ましい。

[0080] このように、黄色、紅色、藍色の色濃度を決定する波長域、すなわち黄色における

430nm付近、紅色における530nm付近、藍色における波長620nm付近での光吸収が大きく、かつ波長365nmにおける吸収が小さい顔料を用いることにより、365nm付近の紫外線により、優れた光重合性を有し、かつ内部硬化性にも優れる活性エネルギー線硬化型インキが得られ、当該インキを用いることにより、色インキの多色重ね印刷部分においても優れた硬化性を有するインキが得られる。黄色顔料における波長430nm、紅色顔料における波長530nmおよび藍色顔料における波長620nm付近での光吸収の大きさは、色濃度を決定する要因であり、吸収が大きなものほど着色力に優れているといえる。着色力に優れた顔料を選択することにより、印刷時のインキ膜厚を薄くすることができ、かつ、365nmにおける吸収が小さい顔料を選択することにより、インキを硬化させるための光重合開始剤により多くの光を与えることができる。既に述べたが、通常、プロセス印刷の場合、墨、藍、紅、黄の順でインキの多色重ね印刷が行われるが、藍、紅、黄インキにおいて365nmの吸収が小さい顔料、すなわち365nmの透過率が高い顔料を用いることにより、墨インキ部分まで十分に硬化させることが可能となり、多色重ね印刷においても優れた硬化性が得られる。このように、黄色インキ、紅色インキを構成する顔料、中でも黄色インキを制御する必要がある。

[0081] そのほかのインキの顔料としては、前記したような無機顔料および有機顔料を示すことができる。すなわち、このような無機顔料としては黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、群青、グラファイト、アルミニウム粉、ベンガラなどが、有機顔料としては、 $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系などの溶性アゾ顔料、 $\beta$ -ナフトール系、 $\beta$ -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系などの不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化(塩素または臭素化)銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドン系、ジオキサジン系、スレン系(ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノン系、ペリノン系、ペリレン系など)、イソインドリノン系、金属錯体系、キノ

フタロン系などの多環式顔料および複素環式顔料などの公知公用の各種顔料が挙げられる。

### 実施例

[0082] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。実施例中、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表す。

[0083] 実施例1～5および比較例1～2

表1に記載された各例の組成に従って、インキ成分を三本ロールミルで練肉することにより、実施例1～5および比較例1～2の活性エネルギー線硬化型インキ組成物を得た。かくして得られた活性エネルギー線硬化型インキ組成物を、明製作所製のRIテスターを用いてOKトップコート(57.5kg/A全、王子製紙社製)に0.2cc/1000cm<sup>2</sup>展色させ、下記評価方法、評価基準に従って、「表面硬化性」、「密着性」について評価した。その結果を表2に示す。なお、RIテスターとは、紙やフィルムにインキを展色させる試験機であり、インキの転移量や印圧を調整することができる。

[0084] <表面硬化性の評価>

松下電工株式会社製LED方式SPOT型紫外線硬化装置Aicure(アイキュア)、ランプヘッドANUJ61524を用いて、コンベア速度(m/分)を変化させながら、紫外線を照射し、表面を指で触ってタックの有無を確認し、タックが無い最速のコンベア速度を「表面硬化性」とした(表1の「硬化性」欄)。

[0085] コンベア速度の速いもの、すなわち、照射光量が少ないものほど表面硬化性が良好なるものであると判断した。

[0086] <密着性の評価>

「密着性」は、硬化性と同様に松下電工株式会社製LED硬化装置Aicure(アイキュア)、ランプヘッドANUJ61524を用いて、コンベア速度(m/分)を変化させながら、LEDを照射させ、セロハンテープ剥離にて密着性を確認した。底部まで完全にインキが硬化乾燥し、さらに100%密着している最速のコンベア速度を密着性とした。紫外線の照射量が十分ではない場合は、底部まで完全にインキが硬化せず、インキ皮膜の中間層や、底部からインキが剥離する。すなわち、密着性が良好であるものは、内部硬化性も良好であると判断した。

[0087] [表1]

		重量%						
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
樹脂ワニス	①ワニス	40	40	40	40	40	40	40
アクリレート基を含有する化合物	②カラヤッド DPHA	15	15	15	15	15	15	15
	③ラロマー LR8863	10	10	10	10	10	10	10
顔料	④リオノールブルーFG-7330	21	21	21	21	21	21	21
開始剤 (A)	⑤イルガキュア379	4		4	4	4		
	⑥ルシリンTPO					4		
開始剤 (B)	⑦EAB-SS		4	4	4	4		
増感剤 (C)	⑧KAYACURE EPA				2	2		
(A)、(B)以外の開始剤	⑨イルガキュア184						4	
	⑩4MB							4

[0088] なお、表1中、「ワニス」は、ダップトートDT-170(東都化成社製)/カラヤッド DPHA(日本化薬社製)/ヒドロキノン(精工化学社製)を35/65/0.1の比率で仕込み、空気気流下、100°Cで熱溶解させて製造したワニスである。

[0089] また、表1中の、「カラヤッド DPHA」、「ラロマーLR8863」、「リオノールブルーFG-7330」、「イルガキュア379」、「ルシリンTPO」、「EAB-SS」、「KAYACURE EPA」、「イルガキュア184」、「4MB」は、各々次の通りのものである。

[0090] カラヤッド DPHA:日本化薬社製ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート  
 ラロマーLR8863:BASF社製EO変性トリメチロールプロパンテトラアクリレート  
 リオノールブルーFG-7330:東洋インキ製造株式会社製顔料

イルガキュア379: Ciba社製2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタンン; 波長365nmにおけるモル吸光係数1130(l/mol・cm)

ルシリンTPO: BASF社製2, 4, 6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキサイド; 波長365nmにおけるモル吸光係数380(l/mol・cm)

EAB-SS: 大同化成社製4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン; 波長365nmにおけるモル吸光係数43300(l/mol・cm)

KAYACURE EPA: 日本化薬社p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル; 波長365nmにおけるモル吸光係数0(l/mol・cm)

イルガキュア184: CIBA社製1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン; 波長365nmにおけるモル吸光係数0(l/mol・cm)

4MB: 高旗産業社製4-メチルベンゾフェノン; 波長365nmにおけるモル吸光係数200(l/mol・cm)

[0091] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
硬化性 (m/分)	10	20	40	60	80	5以下	5以下
密着性 (m/分)	5以下	5	30	40	50	5以下	5以下

[0092] 実施例6～8および比較例3

表3に記載された各例の組成に従って、インキ成分を三本ロールミルで練肉することにより、365nmにおけるモル吸光係数が10,000以上である活性エネルギー線用光重合開始剤(B)の重量濃度が異なる、藍インキC1、墨インキB1、黄インキY1～Y4、紅インキM1～M4を製造した。こうして得られた活性エネルギー線硬化型インキ組成物を表4の実施例6～8および比較例3記載のように組み合わせ、RIテスターにてOKトップコート(王子製紙社製)紙に、墨インキ上に藍インキさらに、その上に紅インキ、さらにその上に黄インキを重ねた展色刷りを作成した。この展色刷りの「表面硬化性」の評価および「密着性」の評価を、実施例1～5および比較例1と同様の評価基準に従って評価した。結果を表4に示す。

[0093] [表3]

サンプルNo.	色	重量%											
		C1	B1	Y1	Y2	Y3	Y4	M1	M2	M3	M4		
			藍	墨	黄				紅				
	①ワニス	40	45	42	42	42	42	40	40	40	40	40	
	②カラヤラッドDPHA	14	16	19	17	16	15	19	17	16	15	15	
	③ラロマーLR8863	12	12	14	14	14	14	13	13	13	13	13	
	④リオノールイエロー1314			18	18	18	18						
	⑤No. 7003CARMINE6B							21	21	21	21	21	
	⑥リオノールブルーFG-7330	21											
	⑦三菱カーボンMA-77		16										
	⑧イルガキュア379	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	⑨ルシリンTPO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	⑩EAB-SS	4	4	0	2	3	4	0	2	3	4	4	

[0094] なお、表3中の「ワニス」、「カラヤラッド DPHA」、「ラロマーLR8863」、「イルガキュア379」、「ルシリンTPO」、「EAB-SS」は表1で説明したとおりのものであり、「リオノールイエロー1314」、「No. 7003CARMINE6B」、「リオノールブルーFG-7330

」、**「三菱カーボンMA-77」**は、各々次の通りのものである。

[0095] リオノールイエロー1314:東洋インキ製造株式会社製C. I Pigment Yellow 13

No. 7003CARMINE6B:大同化成社製C. I Pigment Red 57:1

リオノールブルーFG-7330:東洋インキ製造株式会社製ピグメントブルー-15:3

三菱カーボンMA-77:三菱化学社製三菱カーボンブラック

[0096] [表4]

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3
墨	0.13cc/ 1000cm <sup>2</sup>	B1	B1	B1	B1
藍	0.13cc/ 1000cm <sup>2</sup>	C1	C1	C1	C1
紅	0.15cc/ 1000cm <sup>2</sup>	M1	M2	M3	M4
黄	0.15cc/ 1000cm <sup>2</sup>	Y1	Y2	Y3	Y4
硬化性 (m/分)		30	80	100	100
密着性 (m/分)		20	40	30	3.9以下

[0097] 表4の結果より、重ね刷りにおいて、実施例6~8は、比較例3と比較して、密着性に優れている。すなわち、350~420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオードにより照射される紫外線に対して優れた内部硬化性を示している。

[0098] 実施例9~17および比較例4~5

実施例、比較例に用いる黄色顔料をN、N-ジメチルホルムアミドに $2.5 \times 10^{-3}$ 重量濃度で溶解させ、紫外可視分光光度計UV-3600(島津製作所製)にて吸収スペクトルを測定し、波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度Bの相対強度(吸光度A/吸光度B)を求めた。結果を表5に示す。

[0099] また、実施例、比較例に用いる紅顔料をイソプロピルアルコールに $1.0 \times 10^{-2}$ 重量濃度で溶解させ、同様に紫外可視分光光度計UV-3600(島津製作所製)にて吸収スペクトルを測定し、波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度Cの相対

強度(吸光度A/吸光度B)を求めた。結果を表6に示す。

[0100] [表5]

ピグメントナンバー	商品名	365nmにおける吸光度A	430nmにおける吸光度B	相対強度 (吸光度A/吸光度B)
C. I Pigment Yellow 13	リオノールイエロー 1314	0.1667	0.4235	0.39
C. I Pigment Yellow 74	ハンザブリリアントイエロー5GX03	0.5665	1.9640	0.29
C. I Pigment Yellow 12	リオノールイエロー 2RN	0.9637	2.4246	0.40
C. I Pigment Yellow 83	リオノールイエローFG-1842	0.3451	1.3111	0.26
C. I Pigment Yellow 176	パーマネントイエローGRV80	0.1060	0.2361	0.45
C. I Pigment Yellow 17	リオノールイエローFGNH	0.8085	1.4105	0.57

[0101] [表6]

ピグメントナンバー	商品名	365nmにおける吸光度A	530nmにおける吸光度C	相対強度 (吸光度A/吸光度C)
C. I Pigment Red 5 7:1	No. 7003CA RMINE6B	0.2101	0.3052	0.69
C. I Pigment Red 1 85	ノバパーマカーミンHF-4C	0.9852	1.2977	0.76
C. I Pigment Red 1 84	パーマネントルビンF6B	0.5231	0.5385	0.97
C. I Pigment Red 2 64	イルガジンDPP ルビンTR	0.2101	0.2089	1.01

[0102] 下記表7に記載された各例の組成に従って、インキ成分を三本ロールミルで練肉することにより、実施例9～17および比較例4～5の活性エネルギー線硬化型インキ組成物を得た。こうして得られた活性エネルギー線硬化型インキ組成物について、単色の場合での「色濃度」、「表面硬化性」および「密着性」と重ね刷りの場合での「硬化性」および「密着性」についての評価を行った。

[0103] 単色の場合での評価は、実施例9～17および比較例4～5に示すインキをRIテストターにてOKトップコート(王子製紙社製)に盛り量0.2cc/1000cm<sup>2</sup>にて展色させて行った。その結果を表8に示す。

[0104] 「表面硬化性」の評価および「密着性」の評価を、実施例1～5および比較例1と同様の評価基準に従って評価した。また、「色濃度」の評価は、下記の評価方法に基づいて行った。

[0105] <色濃度の評価>

「色濃度」は、Gretag-Macbeth濃度計D196にて測定を行った。

[0106] [表7]

	重量%														
	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
樹脂ワニス	45	45	45	45	45	42	42	42	42	45	45	45	45	45	45
①ワニス	黄	黄	黄	黄	黄	紅	紅	紅	紅	黄	黄	藍	藍	紅	紅
②カラヤッドDPHA	15	15	15	15	15	14	14	14	14	15	15	15	15	15	14
③ラロマーLR8863	14	14	14	14	14	15	15	15	15	14	14	14	14	12	15
④ハンザブリリアントイエロー 5GX 03	18														
⑤リオノールイエロー 13 14		18													
⑥パーマネントイエロー G RV80			18												
⑦リオノールイエロー 2R N				18											
⑧リオノールイエローFG- 1842					18										
⑨リオノールイエロー170 3													18		
⑩No. 7003CARM NE6B								21							
⑪ノババームカーミンHF- 4C									21						
⑫パーマネントルベン F6										21					
⑬パーマネントルベン B													21		
⑭イルガジンDPPPPルベ ンT R															21
⑮リオノールブルーFG-7 330												21			
⑯イルガキエア379	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
⑰ルシリンTPO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
⑱EAB-SS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

[0107] なお、表7中の「ワニス」、「カラヤッド DPHA」、「ラロマーLR8863」、「リオノール

イエロー1314]、「No. 7003CARMINE6B]、「リオノールブルーFG-7330]、「イルガキュア379]、「ルシリンTPO]、「EAB-SS]は表1、表3で説明したとおりのものであり、「ハンザブリリアントイエロー5GX G3]、「パーマネントイエロー GRV80]、「リオノールイエロー 2RN]、「リオノールイエロー FG-1842]、「リオノールイエロー1703]、「ノバパームカーミン HF-4C]、「パーマネントルビン F6B]、「イルガジンDPPルビンTR]は、各々次の通りのものである。

[0108] ハンザブリリアントイエロー5GX G3: クラリアント社製C. I Pigment Yellow 74

パーマネントイエロー GRV80: クラリアント社製C. I Pigment Yellow 176

リオノールイエロー 2RN: 東洋インキ製造株式会社製C. I Pigment Yellow 12

リオノールイエロー FG-1842: 東洋インキ製造株式会社製C. I Pigment Yellow 83

リオノールイエロー1703: 東洋インキ製造株式会社製C. I Pigment Yellow 17

ノバパームカーミン HF-4C: クラリアント社製C. I Pigment Red 185

パーマネントルビン F6B: クラリアント社製C. I Pigment Red 184

イルガジンDPPルビンTR: Ciba社製C. I Pigment Red 264

[0109] [表8]

表 8 単色での評価

	本発明														比較例				
	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	比較例 4	比較例 5	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	比較例 22	比較例 23		
黄色濃度	1.85	1.81	1.75	1.79	1.82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
紅色濃度	-	-	-	-	-	2.13	1.95	2.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
藍色濃度	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
硬化性 (m/分)	120	70	60	70	140	150	120	120	50	120	120	120	120	50	30	110	110	110	
密着性 (m/分)	100	60	50	50	120	140	100	80	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

[0110] 実施例18

実施例9～17および比較例4～5で得られたインキを用いて、重ね刷りの場合での

評価を行った。表9記載の多色セット1～12のように各色インキを組み合わせ用い、藍インキの上に紅インキ、藍インキの上に黄インキあるいは藍インキの上に紅インキ、さらにその上に黄インキを重ねた展色刷りをRIテスターにてOKトップコート(王子製紙社製)に作成した。この展色刷りについて、「表面硬化性」および「密着性」の評価を、実施例1～5および比較例1～2と同様にして行った。結果を表9に示す。

[0111] [表9]

多色セットでの評価		本発明										比較例				
		多色セット ト1	多色セット ト2	多色セット ト3	多色セット ト4	多色セット ト5	多色セット ト6	多色セット ト7	多色セット ト8	多色セット ト9	多色セット ト10	多色セット ト11	多色セット ト12			
藍	0.13cc/ 1000cm <sup>2</sup>	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	実施例17	
紅	0.2cc/1 000cm <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	実施例14	実施例16	実施例17	—	比較例5	比較例5	比較例5	—	比較例5	
黄	0.2cc/1 000cm <sup>2</sup>	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	—	—	実施例14	—	—	—	—	比較例4	—	比較例4
硬化性 (m/分)		120	70	60	70	140	150	120	120	100	30	110	20	3.9	50	3.9
密着性 (m/分)		60	30	20	30	70	80	60	60	40	以下	以下	以下	以下	以下	以下

[0112] 表8、9の結果より、実施例9～17の単色刷り、および実施例18の重ね刷りにおいて、比較例と比較して本発明は350～420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオード

ドにより照射される紫外線に対して優れた硬化性を示した。

[0113] 本発明については、オフセット印刷を代表例として説明したが、そのほかの平版印刷、フレキソ印刷などの凸版印刷、グラビア印刷などの凹版印刷、シルクスクリーン印刷などの孔版印刷、インクジェット印刷など、多色重ね刷りし一括で硬化させる印刷に広く、本発明は適用できる。

## 請求の範囲

- [1] 波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100, 000 (l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物(A1)および/または波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100, 000 (l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)からなる光開裂型光重合開始剤(A)および波長365nmにおけるモル吸光係数が10, 000 (l/mol·cm)以上1, 000, 000 (l/mol·cm)未満である4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキ。
- [2] 波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100, 000 (l/mol·cm)未満である $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物(A1)が、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンまたは2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンであることを特徴とする請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [3] 波長365nmにおけるモル吸光係数が100 (l/mol·cm)以上100, 000 (l/mol·cm)未満であるアシルフォスフィンオキサイド系化合物(A2)が、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイドまたはビス(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ことを特徴とする請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [4] 請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インキにおいて、さらに波長365nmにおけるモル吸光係数が1 (l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキ。
- [5] 前記波長365nmにおけるモル吸光係数が1 (l/mol·cm)以下である第3級アミン化合物(C)が芳香族第3級アミン化合物であることを特徴とする請求項4に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [6] 前記芳香族第3級アミン化合物(C)がp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルであることを特徴とする請求項5に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。

- [7] 前記活性エネルギー線硬化型インキが、350～420nmの輝線を発する発光ダイオード硬化用であることを特徴とする請求項1または4に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [8] 前記活性エネルギー線硬化型インキが、さらに顔料、樹脂およびアクリル基含有化合物を含むことを特徴とする請求項1または4に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [9] 前記活性エネルギー線硬化型インキが、平版、凸版、凹版、または孔版印刷用インキであることを特徴とする請求項1または4に記載の活性エネルギー線硬化型インキ。
- [10] 活性エネルギー線硬化型インキからなる多色セットにおいて、  
該多色セットの各活性エネルギー線硬化型インキは請求項1または4に記載の活性エネルギー線硬化型インキからなり、また  
前記多色セットの活性エネルギー線硬化型インキは、多色印刷したときに、最も活性エネルギー線照射源側である活性エネルギー線硬化型インキに含有される365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が、最も活性エネルギー線照射源側でない活性エネルギー線硬化型インキの365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度の、0%～80%であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [11] 前記活性エネルギー線硬化型インキからなる多色セットが、少なくとも、黄色インキ、紅色インキ、藍色インキ、および墨色インキを含むことを特徴とする請求項10に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [12] 黄色インキに含まれる、365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000,000(l/mol·cm)未満である4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が、墨色インキおよび藍色インキに含まれる、365nmにおけるモル吸光係数が10,000(l/mol·cm)以上1,000

, 000 (l/mol·cm) 未満である4、4′-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度のうち多い方の重量濃度の0%~80%である請求項11に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。

- [13] 墨色インキおよび藍色インキに含まれる365nmにおけるモル吸光係数が10, 000 (l/mol·cm) 以上1, 000, 000 (l/mol·cm) 未満である4、4′-ジアルキルアミノベンゾフェノンからなる水素引き抜き型光重合開始剤(B)の重量濃度が0. 5%~5%であることを特徴とする請求項11に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [14] 前記黄色インキに含まれる黄色顔料が、当該顔料をN, N-ジメチルホルムアミドに溶解したときの当該溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長430nmの吸光度Bとの相対強度(吸光度A/吸光度B)が0. 50以下であることを特徴とする請求項11に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [15] 前記黄色顔料が、C. I Pigment Yellow 74、C. I Pigment Yellow 12、C. I Pigment Yellow 13およびC. I Pigment Yellow 83から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項14記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [16] 前記紅色インキに含まれる紅色顔料が、当該顔料をイソプロピルアルコールに溶解したときの溶液の吸収スペクトルの波長365nmの吸光度Aと波長530nmの吸光度Cとの相対強度(吸光度A/吸光度C)が1. 00以下であることを特徴とする請求項11に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [17] 前記紅色顔料が、C. I Pigment Red 57:1、C. I Pigment Red 184およびC. I Pigment Red 185から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項16に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [18] 前記藍色インキを構成する藍色顔料が、ピグメントブルー-15であることを特徴とする請求項11に記載の活性エネルギー線硬化型インキの多色セット。
- [19] 請求項10に記載の多色インキセットのインキを用いて印刷し、印刷されたインキを350~420nmの輝線を発する発光ダイオードを用いて硬化させることを特徴とするインキ硬化物の製造方法。

- [20] 前記印刷が重ね刷り印刷であり、重ね刷り印刷後に350～420nmの輝線を発する発光ダイオードを用いて前記重ね刷り印刷されたインキを一括硬化させることを特徴とする請求項19に記載のインキ硬化物の製造方法。
- [21] 請求項19に記載のインキ硬化物の製造方法で得られた印刷物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/059797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
C09D11/00 (2006.01) i

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)  
C09D11/00-11/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-056187 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 March, 2007 (08.03.07), Claims; Par. Nos. [0035] to [0038], [0041]; examples (Family: none)	1-13, 19-21 14-18
X Y	JP 2001-335728 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; Par. Nos. [0020] to [0026]; examples (Family: none)	1-13, 19-21 14-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 August, 2008 (18.08.08)	Date of mailing of the international search report 02 September, 2008 (02.09.08)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059797

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-016510 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims; Par. Nos. [0045] to [0051]; examples (Family: none)	1-13, 19-21 14-18
X Y	JP 7-33810 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Claims; examples (Family: none)	1-13, 19-21 14-18
Y	JP 2006-335924 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 December, 2006 (14.12.06), Claims; Par. Nos. [0017] to [0030]; examples (Family: none)	14-18
Y	JP 2007-23256 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 01 February, 2007 (01.02.07), Par. Nos. [0051] to [0052] & WO 2006/134766 A1	14-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2007-056187 A (東洋インキ製造株式会社) 2007.03.08, 【特許請求の範囲】、【0035】 - 【0038】、【0041】、実施例等 (ファミリーなし)	1-13, 19-21 14-18
X Y	JP 2001-335728 A (東洋インキ製造株式会社) 2001.12.04, 【特許請求の範囲】、【0020】 - 【0026】、実施例等 (ファミリーなし)	1-13, 19-21 14-18
X Y	JP 2006-016510 A (東洋インキ製造株式会社) 2006.01.19, 【特許請求の範囲】、【0045】 - 【0051】、実施例等 (ファミリーなし)	1-13, 19-21 14-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.08.2008

国際調査報告の発送日

02.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

菅原 洋平

4V

3133

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 7-33810 A (東洋インキ製造株式会社) 1995. 02. 03, 【特許請求の範囲】、実施例等 (ファミリーなし)	1-13, 19-21 14-18
Y	JP 2006-335924 A (東洋インキ製造株式会社) 2006. 12. 14, 【特許請求の範囲】、【0017】 - 【0030】、実施例等 (ファミリーなし)	14-18
Y	JP 2007-23256 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2007. 02. 01, 【0051】 - 【0052】 等 & WO 2006/134766 A1	14-18