

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/112306 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2014.01) B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084661
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 25 日(25.12.2013)
- (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 2013-007900 2013 年 1 月 18 日(18.01.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ミマキエンジニアリング(MI-MAKI ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3890512 長野県東御市滋野乙 2 1 8 2 - 3 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 山田 豊(YAMADA, Yutaka); 〒3890512 長野県東御市滋野乙 2 1 8 2 - 3 株式会社ミマキエンジニアリング内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人綿貫国際特許・商標事務所 (WATANUKI PATENT SERVICE BUREAU); 〒3800935 長野県長野市中御所 3 丁目 1 2 番 9 号 Nagano (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ULTRAVIOLET CURABLE INK COMPOSITION FOR INKJET PRINTING AND PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物及び印刷方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an ultraviolet curable ink composition which has excellent surface curability after printing and adhesiveness to various recording media. As a means for solving the problem, this ink comprises a colorant, a polymerizable compound which polymerizes when irradiated with ultraviolet rays, a photoinitiator and a cophotoinitiator, wherein the photoinitiator includes an α -aminoalkylphenone type initiator and a thioxanthone type initiator and the cophotoinitiator includes a tertiary amine.

(57) 要約: 印刷後の表面硬化性及び様々な被記録媒体に対する接着性に優れる紫外線硬化型インク組成物を提供することを課題とする。解決手段として、本発明のインクは、着色剤、紫外線の照射を受けて重合する重合性化合物、光重合開始剤、光重合開始助剤を含み、光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系開始剤及びチオキサントン系開始剤を含み、光重合開始助剤は、3級アミンを含む。



WO 2014/112306 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物及び印刷方法

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物及び印刷方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、光重合開始剤として α -アミノアルキルフェノン系化合物及びチオキサントン系化合物を含有するエネルギー線硬化型インク組成物が記載されている。

[0003] 特許文献2には、光重合開始剤として、波長450～300nmの光により開始剤機能が発現する化合物を含む光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が記載されている。

[0004] 特許文献3には、光重合開始剤として、 α -アミノアルキルフェノン化合物（Irg369、Irg379）、アシルフォスフィンオキサイド化合物（TPO-MAPO、Irg819-BAPO）及びジアルキルアミノベンゾフェノンを用い、光重合開始助剤として3級アミンを含有する発光ダイオード硬化用インクが記載されている。

[0005] 特許文献4には、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤及び／又は α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤を含む光硬化型インクが記載されている。

[0006] 特許文献5及び6には、チオキサントン系重合開始剤を含むインクジェット記録用インクセットが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-275175号公報（2009年11月26日公開）

特許文献2：特開2009-35650号公報（2009年2月19日公開）

特許文献3：特開2010-150465号公報（2010年7月8日公開）

特許文献4：特開2012-126122号公報（2012年7月5日公開）

特許文献5：特開2012-140492号公報（2012年7月26日公開）

特許文献6：特開2012-140493号公報（2012年7月26日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上述したインクでは、印刷後のインクの表面硬化性及び被記録媒体に対する接着性が不十分である。特に、インクを硬化させるために照射する紫外線の光源として長波長のLEDを用いる場合、十分に表面が硬化しないため、硬化膜のタック感が悪く、耐摩耗性が不十分である。

[0009] 本発明はこのような事情に鑑みて成された発明であり、印刷後の表面硬化性及び様々な被記録媒体に対する接着性に優れるインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物は、着色剤、紫外線の照射を受けて重合する重合性化合物、光重合開始剤、光重合開始助剤を含み、上記光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系開始剤及びチオキサントン系開始剤を含み、上記光重合開始助剤は、3級アミンを含む。

[0011] 上記の光重合性化合物及び光重合開始助剤を共に含むことにより、本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物は表面硬化性に優れ、様々な被記録媒体に対する接着性に優れている。特に、発する輝線が350nm以上、420nm以下という長波長の紫外線である発光ダイオードを光源として用いても、表面を十分に硬化させることができる。

[0012] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物では、上記

α -アミノアルキルフェノン系開始剤は、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)-ブタノン-1及び2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オンのうち少なくとも一方であることがより好ましい。これらの重合開始剤は入手が容易である。

[0013] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成では、上記3級アミンが芳香族3級アミンであることがより好ましい。被記録媒体に対する接着性がより向上する。

[0014] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成では、上記重合性化合物としてアクリル基又はビニル基を備える単官能モノマーを、上記重合性化合物の全量に対して65重量%以上含有することがより好ましい。被記録媒体に対する接着性がより向上する。

[0015] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成では、上記単官能モノマーを、上記重合性化合物の全量に対して75重量%以上含有することがより好ましい。被記録媒体に対する接着性が極めて向上する。

[0016] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成では、上記単官能モノマーは、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート及びエトキシエチルアクリレートを含み、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート及びエトキシエチルアクリレートの総量が、上記単官能モノマーの全量に対して35重量%以上、50重量%以下であることがより好ましい。

[0017] これらの3種の単官能モノマーを、単官能モノマーの全量に対して35重量%以上、50重量%以下という範囲で含有させることにより、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネートに対する接着性を良好に確保した上で、良好な画像品質を得ることができる。つまり、これらの3種の単官能性モノマーは低粘度でプラスチックに対する溶解力が大きい、当該範囲で含有させることにより、プラスチックを被記録媒体としても、インクがプラスチックに侵食することを防ぐ。そのため、画像品質の低下、プラスチック透明である場合の

白化を防ぐことができる。

[0018] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成では、上記単官能モノマーは、イソボルニルアクリレートを、上記単官能モノマーの全量に対して25重量%以上、40重量%以下含むことがより好ましい。

[0019] イソボルニルアクリレートはホモポリマーのT_gが高く、含有量を多くすることにより、硬化膜のタック感、耐転写性が向上する。また、イソボルニルアクリレートはプラスチック材料に対する侵食性が低い、40重量%以下にすることにより、ポリ塩化ビニル及びポリカーボネートのようにインクが侵食することにより接着性を発現する被記録媒体を採用しても、良好に被記録媒体に接着する。

[0020] 本発明に係る印刷方法は、上述の本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物を被記録媒体上に吐出して、350nm以上、420nm以下の輝線を発する発光ダイオードを紫外線光源として用いて光を当該被記録媒体上に吐出されたインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物に照射する。

[0021] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物は、350nm以上、420nm以下という長波長の紫外線によっても良好に硬化するため、タック感及び耐摩擦性に優れた印刷物を得ることができる。

[0022] 本発明に係る印刷方法は、上述の本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物、並びに、ヘッド及び紫外線光源が被記録媒体上を走査することによって画像形成するマルチパス方式のインクジェット印刷装置を用いる。

[0023] 本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物は、表面硬化性が優れており、且つ、被記録媒体との界面での硬化性が低いことにより、被記録媒体がインクに侵され接着性が向上する。また、本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物は、薄膜を重ねることにより厚膜化した印刷膜の表面硬化性が良好であるため、マルチパス方式の印刷装置に好適に使用できる。

[0024] 本発明に係る印刷方法では、上記紫外線光源として発光ダイオードを用いることがより好ましい。発光ダイオードから発せられる長波長の紫外線によっても良好に硬化するため、タック感及び耐摩擦性に優れた印刷物を得ることができる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、印刷後の表面硬化性及び様々な被記録媒体に対する接着性が優れるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0027] <インクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物>

本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物（以下、単に「本発明に係るインク」という。）は、着色剤、紫外線の照射を受けて重合する重合性化合物、光重合開始剤、光重合開始助剤を含み、上記光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系開始剤及びチオキサントン系開始剤を含み、上記光重合開始助剤は、3級アミンを含む。

[0028] 上記の光重合性化合物及び光重合開始助剤を共に含むことにより、本発明に係るインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物は表面硬化性に優れ、様々な被記録媒体に対する接着性に優れている。特に、発する輝線が350nm以上、420nm以下という長波長の紫外線である発光ダイオードを光源として用いても、表面を十分に硬化させることができる。

[0029] 〔着色剤〕

本発明に係るインクに含まれる着色剤は、目的等に応じて、様々な着色剤から適宜選択すればよい。イエロー、シアン、マゼンダ、ブラック等の様々な色の着色剤を採用することができる。また、着色剤は顔料であってもよく染料であってもよい。

[0030] 本発明に係るインク中の着色剤の含有量は特に限定されるものではなく、着色剤の種類やインクの用途等に応じて適宜設定すればよい。

[0031] 〔重合性化合物〕

本発明に係るインクに含まれる重合性化合物は紫外線の照射を受けて重合するものであればよい。

[0032] また、重合性化合物としてアクリル基又はビニル基を備える単官能モノマーを、重合性化合物の全量に対して65重量%以上含有することがより好ましく、75重量%以上含有することがさらに好ましい。65重量%以上含有することで被記録媒体に対する接着性がより向上し、75重量%以上含有することで被記録媒体に対する接着性が極めて向上する。

[0033] 重合性化合物のうち単官能性モノマーの具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソデシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパンフォルマルモノアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ベンジルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレートが挙げられる。

[0034] 重合性化合物のうち多官能性モノマーの具体例としては、例えば、ジエチレングリコールジ(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、ポリエチレングリコールジ(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、エトキシ化1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタ

エリスリトールトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートが挙げられる。

[0035] 以上に例示したモノマー等、重合性化合物は、単独で用いてもよく、複数種を混合してもよい。

[0036] また、重合性化合物として、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート及びエトキシエチルアクリレートの3種を含む場合には、当該3種の総量が、単官能モノマーの全量に対して35重量%以上、50重量%以下であることがより好ましい。

[0037] これらの3種の単官能モノマーを、単官能モノマーの全量に対して35重量%以上、50重量%以下という範囲で含有させることにより、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネートに対する接着性を良好に確保した上で、良好な画像品質を得ることができる。つまり、これらの3種の単官能性モノマーは低粘度でプラスチックに対する溶解力が大きいが、当該範囲で含有させることにより、プラスチックを被記録媒体としても、インクがプラスチックを過度に侵食することを防ぐ。そのため、画像品質の低下、プラスチック透明である場合の白化を防ぐことができる。

[0038] また、重合性化合物として、イソボルニルアクリレートを含む場合には、単官能モノマーの全量に対して25重量%以上、40重量%以下含むことがより好ましい。

[0039] イソボルニルアクリレートはホモポリマーのT_gが高く、含有量を多くすることにより、硬化膜のタック感、耐転写性が向上する。また、イソボルニルアクリレートはプラスチック材料に対する侵食性が低い、40重量%以下にすることにより、ポリ塩化ビニル及びポリカーボネートのようにインクが侵食することにより接着性を発現する被記録媒体を採用しても、良好に被記録媒体に接着する。

[0040] また、本発明に係るインク中の重合性化合物の含有量は、特に限定されず、顔料、分散樹脂、光重合開始剤、添加剤以外は全て重合性化合物としても

よい。

[0041] 〔光重合開始剤〕

本発明に係るインクに含まれる光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系開始剤及びチオキサントン系開始剤を含む。

[0042] α -アミノアルキルフェノン系開始剤の具体例としては、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)-ブタノン-1(イルガキュア369)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(イルガキュア379)、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-オン(イルガキュア907)が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、両方を合わせて用いてもよい。これらの重合開始剤は入手が容易であるという観点から好ましい。

[0043] チオキサントン系開始剤としては、例えば、2、4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。

[0044] また、本発明に係るインク中の光重合開始剤の含有量は、インク全量に対して3重量%以上、15重量%以下が好ましく、5重量%以上、10重量%以下がより好ましい。

[0045] 〔光重合開始助剤〕

本発明に係るインクに含まれる光重合開始助剤は、3級アミンを含む。3級アミンと上述の光重合開始剤を共に含むことにより、本発明に係るインクは表面硬化性に優れ、様々な被記録媒体に対する接着性に優れている。

[0046] 本発明に係るインクでは、3級アミンが芳香族3級アミンであることがより好ましい。芳香族3級アミンとしては、具体的には、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。

[0047] また、本発明に係るインク中の光重合開始助剤の含有量は、インク全量に対して0.5重量%以上、10重量%以下が好ましく、1重量%以上、5重

量%以下がより好ましい。

[0048] 〔その他の成分〕

本発明に係るインクは上述した着色剤、重合性化合物、光重合開始剤、光開始重合開始助剤とは他の成分を含んでもよい。

[0049] 他の成分としては、インクの経時安定性を高める目的で添加される重合禁止剤、印刷基材（被記録媒体）への濡れ性の向上並びに印刷物の耐摩耗性及びスクラッチ性等の印刷膜性能の向上を目的で添加されるシリコン系化合物が挙げられる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、メトキノン、*p*-メトキシフェノール、ニトロソアミン塩等が挙げられ、インク全量に対して0.01重量%以上、5重量%以下配合することがより好ましい。また、シリコン系化合物としては、ポリエーテル変性シリコンオイルが挙げられ、インク全量に対して0.05重量%以上、2重量%以下配合することがより好ましい。

[0050] ＜印刷方法＞

本発明に係る印刷方法は、上述の本発明に係るインクを被記録媒体上に吐出して、350nm以上、420nm以下の輝線を発する発光ダイオードを紫外線光源として用いて光を当該被記録媒体上に吐出されたインクに照射する。本発明に係るインクは、350nm以上、420nm以下という長波長の紫外線によっても良好に硬化するため、タック感及び耐摩擦性に優れた印刷物を得ることができる。

[0051] また、本発明に係る印刷方法は、上述の本発明に係るインク、並びに、ヘッド及び紫外線光源が被記録媒体上を走査することによって画像形成するマルチパス方式のインクジェット印刷装置を用いる。本発明に係るインクは、表面硬化性が優れており、且つ、被記録媒体との界面での硬化性が低いことにより、被記録媒体がインクに侵され接着性が向上する。また、本発明に係るインクは、薄膜を重ねることにより厚膜化した印刷膜の表面硬化性が良好であるため、マルチパス方式の印刷装置に好適に使用できる。

[0052] 〔被記録媒体〕

本発明に係る印刷方法に適用できる被記録媒体としては、特に限定されず、様々な物を被記録媒体とすることができる。特に、本発明に係るインクを用いるので、プラスチック等にも好適に適用できる。被記録媒体として用いることができるものの具体例としては、光沢塩化ビニル、ターポリン等のポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、アクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ABS樹脂等が挙げられる。

[0053] 〔紫外線光源〕

本発明に係る印刷方法では、紫外線光源として発光ダイオードを用いることがより好ましい。現在入手できる、紫外線を発光する発光ダイオードの多くは350nm以上、420nm以下という長波長の紫外線を発光するものである。このように長波長の紫外線によっても、本発明に係るインクは良好に硬化するため、タック感及び耐摩擦性に優れた印刷物を得ることができる。

[0054] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0055] 表1に示す組成に従って、実施例1～5及び比較例1～4のインクを作製した。

[0056]

[表1]

		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	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
	単官能モノ マー比率 (重量%)	71.6	71.6	78.9	84.2	89.5	71.6	71.6	71.6	71.6	78.9
顔料分散液		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
顔料	ビグメント イエロー150	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
分散剤	ソルスパー ズ39000	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	単官能モノ マー(PEA)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2官能モノ マー	BPE4A	18	20	9	7	4.5	18	18	18	18	9
	PO-NPGDA	9	7				9	9	9	9	
	DPGDA			11	8	5.5					11
単官能モノ マー	V-Cap	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	THFA	10	10	15	15	15	10	10	10	10	15
	EOEOEA		5	5	8	10					5
	PEA	3	8	5	7	10	3	3	3	3	5
	IBXA	25	20	25	25	25	25	25	25	25	25
	IOAA	5					5	5	5	5	
光重合開始 剤	Irg369	4	4	4	4	5	5				5
	DETX-S	2	2	2	2	3	3	2	2	2	3
	Irg907				2						
	Irg819							4	4	2	
	TPO							6	4	2	
光重合開始 助剤	EPA	2	2	2	4	2				2	
添加剤	KF351A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	メトキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
物性値	粘度 (45℃)	8.5	9.4				8.9	9.5	9	8.7	10.2
	粘度 (30℃)			9.8	9.3	8.7					10.2
V+TH+EO	比率(単官能 モノマー中)	37%	44%	47%	48%	47%	37%	37%	37%	37%	47%
IBXA	比率(単官能 モノマー中)	37%	29%	33%	31%	29%	37%	37%	37%	37%	33%
硬化膜タック感		○	○	○	○	○	○	△	△	○	○
耐エタノール擦過性		40%	40%	40%	30%	30%	40%	20%	20%	30%	40%
接 着 性	光沢塩ビ	5	5	5	5	5	3	1	2	3	4
	中期ターポリン	4	4	4	4	5	1	1	1	2	2
	ポリカーボネート	4	5	5	5	5	2	1	1	2	4
	白PET	2	2	4	5	5	1	1	1	1	2
	アクリル板	1	2	4	5	5	1	1	1	1	2

[0057] 表1において、「BPE4A」は、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(MIWON製ミラマーM240)、「PO-NPGDA」は、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート(MIWON製ミラマーM216)、「DPGDA」はジプロピレングリコールジアクリレート(MIWON製ミラマーM222)、「V-Cap」はN-ビニルカプロラクタム(ISP製V-Cap)、「THFA」はテトラヒドロフルフリルアクリレート(MIWON製ミラマーM150)、「EOEOEA」はエトキシエト

キシエチルアクリレート（MIWON製ミラマーM170）、「PEA」は2-フェノキシエチルアクリレート（MIWON製ミラマーM140）、「IBXA」はイソボルニルアクリレート（大阪有機化学工業製IBXA）、「IOAA」はイソオクチルアクリレート（大阪有機化学工業製IOAA）、「Irg369」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）-ブタノン-1（ α -アミノアルキルフェノン系開始剤 BASF製）、「Irg907」は、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（ α -アミノアルキルフェノン系開始剤 BASF製）、「Irg819」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シサイド（アシルフォスフィンオキシサイド系開始剤 BASF製）、「TPO」は、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サイド（アシルフォスフィンオキシサイド系開始剤 BASF製）、「DET-X-S」は2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬製カヤキュアDET-X-S）、「EPA」はp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル（日本化薬製カヤキュアEPA）、「KF351A」はポリエーテル変性シリコンオイル（信越化学製）を示す。

[0058] また、「V+TH+EO」は、V-Cap、THFA及びEOEOEAの合計を表す。

[0059] 顔料分散液はつぎのように調製した。すなわち、「ピグメントイエロー150」20重量部、ソルスパーズ39000（ルーブリゾール社製；顔料分散剤）1重量部、フェノキシエチルアクリレート79重量部を合わせて100重量部として、これらを混合して攪拌した。得られた混合液を横型ビーズミル（直径0.5mmのジルコニアビーズを使用）で分散させて、イエロー顔料分散液とした。

[0060] また、得られた各実施例及び比較例のインクの粘度についてはコーンプレート型粘度計で測定した。

[0061] また、得られた各実施例及び比較例のインクをインクジェットプリンタ（

ミマキエンジニアリング社製、商品名：U J F 3 0 4 2、マルチパス方式、U V - L E D ランプ搭載）を用いて、各印刷基材（被記録媒体）に印刷して、100%濃度部分の印刷膜の接着性（密着性）、印刷膜表面タック感（硬化膜タック感）、耐溶剤擦過性を評価した。

[0062] 印刷基材としては、光沢を有する白色塩化ビニルシート（表1において「光沢塩ビ」と示す。）、中期用のターポリン、ポリカーボネートシート、白色P E Tシート（表1において「白P E T」と示す。）、アクリル板を用いた。

[0063] 接着性は次のように評価した。すなわち、基盤目（2mm角25個）のセロハンテープによる剥離評価を実施して、25個のうち剥離した数を調べた。そして、次のように評価した。

- [0064] 5：基盤目試験にて剥離数が0個
4：基盤目試験にて剥離数が1個～5個
3：基盤目試験にて剥離数が6個～13個
2：基盤目試験にて剥離数が14個～19個
1：基盤目試験にて剥離数が20個以上。

[0065] 印刷膜表面タック感については、白色塩化ビニルシートに印刷して得られた印刷膜を指で触り、べたつきを次の基準で評価した。

- ：べたつき（タック感）が全くない。
△：べたつき（タック感）がわずかにある。
×：べたつき（タック感）がある。

[0066] 耐溶剤擦過性は次のように評価した。エタノールと精製水とを混合した混合液を綿棒につけて、白色P E Tシートに印刷して得られた印刷膜表面を往復で20回擦った。印刷膜に擦りあとの残らない最大のエタノール濃度を耐エタノール擦過性として評価した。

[0067] [結果]

実施例1のようにI r g 3 6 9、D E T X及びE P Aを含むインクにおいては、印刷膜表面タック感、耐溶剤擦過性、接着性が良好であった。これに

対して、EPAを含有しない比較例1のインクは、接着性が不良であった。

[0068] また、アシルフォスフィンオキサイド系開始剤であるIrg819、TPOを含む比較例2、3のインクは、印刷膜表面タック感、耐溶剤擦過性、接着性が全て不良であった。

[0069] また、アシルフォスフィンオキサイド系開始剤及びチオキサントン系開始剤を共に含有し、さらに芳香族アミンを配合した比較例4では接着性が不良であった。

[0070] また、単官能モノマーを重合性化合物全体の75重量%以上含む実施例3～5では、全ての印刷基材に対する接着性が極めて良好であった。

[0071] 単官能モノマーが実施例3と同じであるが、EPAを含まないインクでは、接着性が不良であった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明は、様々な被記録媒体への印刷分野に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 着色剤、紫外線の照射を受けて重合する重合性化合物、光重合開始剤、光重合開始助剤を含み、
- 上記光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系開始剤及びチオキサントン系開始剤を含み、
- 上記光重合開始助剤は、3級アミンを含む、インクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。
- [請求項2] 上記 α -アミノアルキルフェノン系開始剤は、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)-ブタノン-1及び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-4-イルフェニル)-ブタン-1-オンのうち少なくとも一方である、請求項1に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。
- [請求項3] 上記3級アミンが芳香族3級アミンである、請求項1に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。
- [請求項4] 上記重合性化合物としてアクリル基又はビニル基を備える単官能モノマーを、上記重合性化合物の全量に対して65重量%以上含有する、請求項1に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。
- [請求項5] 上記単官能モノマーを、上記重合性化合物の全量に対して75重量%以上含有する、請求項4に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。
- [請求項6] 上記単官能モノマーは、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート及びエトキシエトキシエチルアクリレートを含み、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート及びエトキシエトキシエチルアクリレートの総量が、上記単官能モノマーの全量に対して35重量%以上、50重量%以下である、請求項4又は5に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。

物。

[請求項7] 上記単官能モノマーは、イソボルニルアクリレートを、上記単官能モノマーの全量に対して25重量%以上、40重量%以下含む、請求項4又は5に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物を被記録媒体上に吐出して、350nm以上、420nm以下の輝線を発する発光ダイオードを紫外線光源として用いて光を当該被記録媒体上に吐出されたインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物に照射する、印刷方法。

[請求項9] 請求項1～7のいずれか1項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化型インク組成物、並びに、ヘッド及び紫外線光源が被記録媒体上を走査することによって画像形成するマルチパス方式のインクジェット印刷装置を用いる、印刷方法。

[請求項10] 上記紫外線光源として発光ダイオードを用いる、請求項9に記載の印刷方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(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, B41J2/01, B41M5/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-169418 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), claims 1, 2; paragraphs [0023] to [0025], [0035] to [0037], [0041] (Family: none)	1-3, 8-10 4-7
X A	JP 2001-525479 A (Xaar Technology Ltd.), 11 December 2001 (11.12.2001), paragraphs [0024] to [0027], [0029] to [0034] & US 6593390 B1 & GB 9725929 A & EP 1034228 A2 & WO 1999/029787 A2 & AU 1346299 A & CA 2310633 A & BR 9813371 A & CN 1301284 A	1-3, 8-10 4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 January, 2014 (28.01.14)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084661

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-311021 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 November 2001 (09.11.2001), claim 1; paragraphs [0020], [0021], [0031] to [0036] (Family: none)	1-3, 8-10 4-7
Y	JP 2012-140492 A (Fujifilm Corp.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims 4, 6, 7; paragraphs [0005], [0007], [0063] to [0088], [0091], [0095] to [0097], [0103] to [0105], [0112] to [0125] & EP 2471879 A1 & CN 102585599 A	1-10
Y	JP 2007-231082 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims 1, 2, 4; paragraphs [0011], [0016] to [0020], [0035] to [0043] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(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（I P C））

Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
X A	JP 2006-169418 A（東洋インキ製造株式会社）2006.06.29, 【請求項1】、【請求項2】、【0023】～【0025】、【0035】～【0037】、【0041】（ファミリーなし）	1-3, 8-10 4-7
X A	JP 2001-525479 A（ザール テクノロジー リミテッド） 2001.12.11, 【0024】～【0027】、【0029】～【0034】 & US 6593390 B1 & GB 9725929 A & EP 1034228 A2 & WO 1999/029787 A2 & AU 1346299 A & CA 2310633 A & BR 9813371 A & CN 1301284 A	1-3, 8-10 4-7

☒ 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

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

安積 高靖

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

5 3 7 6

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 請求項の番号
X A	JP 2001-311021 A (凸版印刷株式会社) 2001. 11. 09, 【請求項 1】、 【0020】、【0021】、【0031】～【0036】 (ファミリーなし)	1-3, 8-10 4-7
Y	JP 2012-140492 A (富士フイルム株式会社) 2012. 07. 26, 【請求項 4】、【請求項 6】、【請求項 7】、【0005】、【0007】、【006 3】～【0088】、【0091】、【0095】～【0097】、【0 103】～【0105】、【0112】～【0125】 & EP 2471879 A1 & CN 102585599 A	1-10
Y	JP 2007-231082 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007. 09. 13, 【請求項 1】、【請求項 2】、【請求項 4】、【0011】、【0016】 ～【0020】、【0035】～【0043】 (ファミリーなし)	1-10