

(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
2018年9月27日(27.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/173785 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/30 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009132
- (22) 国際出願日: 2018年3月9日(09.03.2018)
- (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 2017-058288 2017年3月23日(23.03.2017) JP
- (71) 出願人: サカタインクス株式会社(SAKATA INX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 洋一(SATO Yoichi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 中島 興範(NAKASHIMA Okinori); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 明瀬 拓哉(MYOSE Takuya); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号 サ
- カタインクス株式会社内 Osaka (JP). 川端 潤(KAWABATA Jun); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号7号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 山田 泰之, 外(YAMADA Yasuyuki et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2-9-1 4 発明会館ビル5階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: INK COMPOSITION FOR PHOTOCURABLE INK JET PRINTING

(54) 発明の名称: 光硬化型インクジェット印刷用インク組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a composition which achieves both sufficiently high adhesion and reduced surface tackiness and thereby functions well as a primer capable of ink jet printing on a polyolefin molded article surface and which is such that if a surface of a primer layer adheres to another surface during storage, the surfaces can be separated without either of the surfaces being damaged. To solve this problem, an ink composition for photocurable ink jet printing is provided which comprises (A) a chlorinated polyolefin, (B) a monofunctional monomer 1 having a glass transition temperature (T_g) of 0°C or lower, and (C) a monofunctional monomer 2 having a glass transition temperature (T_g) of 60°C or higher, wherein the content of (A) in the ink composition is 0.2 mass% or more, the content of a total of (B) and (C) in the ink composition is 40 mass% or more, and the mass-based ratio (C)/(B) of the content of (C) to (B) is 0.80 to 3.00.

(57) 要約: 本発明の課題は、ポリオレフィン成形体表面に対するインクジェット印刷をすることが可能なプライマー用として、十分に高い密着性と表面のタック性の低下を両立させて、プライマーとして十分に機能すると同時に、保管時において、プライマー層の表面が他の表面と密着しても互いの表面を傷めることなく剥離可能な組成物を得ることである。解決手段として、(A) 塩素化ポリオレフィン、(B) ガラス転移温度(T_g)が0°C以下の単官能モノマー1、(C) ガラス転移温度(T_g)が60°C以上の単官能モノマー2、の(A)~(C)を含有し、(A)の含有量はインク組成物中に0.2質量%以上であり(B)と(C)の合計の含有量はインク組成物中に40質量%以上で、かつ(B)と(C)の含有量の質量ベースの比率は(C)/(B)=0.80~3.00である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を提供する。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：光硬化型インクジェット印刷用インク組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に関する。さらに詳しくは、特にポリプロピレン等のポリオレフィン成形体表面に使用するプライマー用の組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート成形体に対して、塩化ビニル樹脂等の樹脂と単官能モノマーを含むインクジェット用活性エネルギー線硬化型インク組成物によって印刷を行うことは特許文献1に記載されているように公知であり、ポリオレフィン成形体表面を樹脂で被覆するために、被覆用組成物として塩素化ポリオレフィンと1分子中に1個の重合性不飽和基を含有する組成物を採用することは特許文献2により公知である。

さらに、イソボルニルアクリレート又はテトラヒドロフルフリルアクリレートを含有し、さらに塩化ビニル系樹脂を含有するインクジェットインクによって樹脂成形体に印刷を行うことも特許文献3により公知である。

さらに、ポリプロピレンフィルム等の表面に、印刷用コート層として、塩素化ポリオレフィン樹脂、活性エネルギー線重合性官能基を有する成分を含有する層を形成することは特許文献4により公知である。

この特許文献4等に記載されているように、ポリオレフィン成形体の表面に、インキ組成物により印刷を行う際には、予め、ポリオレフィン成形体の表面に対してプライマーを塗布する処理が行われている。

このようなプライマーは、軟性が高く、硬化後の架橋密度を低くすることによって、ポリオレフィン成形体及びインキ組成物に対する密着性を向上させるものである。

[0003] このようなプライマーは、プライマーを塗布後、すぐに該プライマー塗布面全面に対して、インキ組成物によって印刷を行うときには、該プライマー

の表面が露出しないので特段問題が発生しない。

しかしながら、例えば、プライマーを塗布後、インキ組成物によって印刷するまでの間に、重ね合わせて保管したり、プライマー塗布面全面にインキ組成物によって印刷をしない場合等のように、プライマー層表面が他の物と接触する場合には、プライマー層表面がタック性を有するために、他の表面と一旦密着したプライマー塗布表面が、その他の表面に対して剥離することが困難になったり、剥離後において、例えばプライマー層や他の表面の表面層が剥離する可能性がある。

[0004] 通常のプライマーは、密着性を向上させると表面のタック性も高くなるので、プライマーとしてのポリオレフィン成形体表面に対する密着性の向上と、プライマー層表面のタック性の低下とを両立させることが困難であった。

加えて、インクジェット印刷を可能とするには、ノズルから吐出できる程度の流動性を備えることが必要であり、このような高い流動性も兼ね備えることも困難であった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2016-65212号公報
特許文献2：特開昭58-162640号公報
特許文献3：特開2014-177551号公報
特許文献4：特開2015-189148号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本発明の課題は、特にポリオレフィン成形体表面に対するインクジェット印刷をすることが可能なプライマー用として、十分に高い密着性と表面のタック性の低下を両立させて、プライマーとして十分に機能すると同時に、保管時において、プライマー層の表面が他の表面と密着しても互いの表面を傷めることなく剥離可能な組成物を得ることである。

課題を解決するための手段

[0007] 発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に塩素化ポリオレフィンを含むさせ、さらに光重合性成分として、特定の単官能モノマーを特定量含むさせると共に塗膜のガラス転移温度を調整することにより、上記の課題を全て解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、

(A) 塩素化ポリオレフィン

(B) ガラス転移温度 (T_g) が 0°C 以下の単官能モノマー 1

(C) ガラス転移温度 (T_g) が 60°C 以上の単官能モノマー 2

の (A) ~ (C) を含有し、

(A) の含有量はインク組成物中に 0.2 質量% 以上であり

(B) と (C) の合計の含有量はインク組成物中に 40 質量% 以上で、かつ

(B) と (C) の含有量の質量ベースの比率は $(C) / (B) = 0.80 \sim 3.00$

である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物、である。

発明の効果

[0009] 本発明は、特にポリオレフィン成形体表面に対するプライマー用として、十分に高い密着性と表面のタック性の低下を両立させることにより、プライマーとして十分に機能すると同時に、保管時において、プライマー層の表面が他の表面と密着しても互いの表面を傷めることなく剥離可能な組成物を得るという顕著な効果を発揮することができる発明である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物（以下、本発明のインク組成物ともいう）について詳細に説明する。

[0011] < (A) 塩素化ポリオレフィン >

塩素化ポリオレフィンの原料として使用されるポリオレフィン、特に限

定されないが、結晶性ポリプロピレン、非晶質ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、エチレン-プロピレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を例示することができる。なお、ポリ塩化ビニルを包含しない。

本発明の組成物中の塩素化ポリオレフィンの含有量は0.2質量%以上であり、好ましくは0.3~20質量%、さらに好ましくは1.5~15質量%である。0.2質量%未満であると、インク組成物のポリオレフィン成形体に対する密着性が低下する。

[0012] エチレン-プロピレン- α -オレフィン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体は、それぞれ、主体としてのエチレン-プロピレン、プロピレンと、 α -オレフィンとが共重合して得られる樹脂である。共重合体の形態に特に制限はなく、ブロック共重合体及びランダム共重合体等を例示することができる。 α -オレフィン成分としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等を例示することができる。なお、プロピレン- α -オレフィン共重合体を原料として用いた場合、プロピレン成分の含有量は50モル%以上であることが被印刷物であるポリオレフィン樹脂に対する密着性の点から好ましい。

[0013] エチレン-酢酸ビニル共重合体は、エチレンと酢酸ビニルモノマーを共重合して得られる樹脂である。エチレン-酢酸ビニル共重合体のエチレンと酢酸ビニルとのモル比は特に限定されないが、酢酸ビニル成分が5~45モル%であることが、極性物質との接着性、塗膜強度の点から好ましい。

[0014] 本発明中の塩素化ポリオレフィンの原料として使用されるポリオレフィン樹脂は、1種類単独であってもよいし、2種類以上の組み合わせであってもよい。また、ポリオレフィン樹脂の融点は、100~180℃であることが好ましく、120~170℃であることがより好ましい。

本発明中の塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、通常、10~50質量

%であり、好ましくは15～40質量%、より好ましくは30～40質量%、さらに好ましくは32～40質量%である。塩素含有率が10質量%以上であることにより単官能モノマー1及び2に対して十分な溶解性を発現することができる。一方、塩素含有率が50質量%以下であることによりポリオレフィン系基材との付着性を良好に保つことができる。塩素含有率はJIS-K7229に準じて測定した値である。

[0015] 本発明中の塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量は特に限定されないが、3,000～200,000であることが好ましい。重量平均分子量が3,000以上であることにより、塩素化ポリオレフィンの凝集力及び基材への密着性を良好に保つことができる。200,000以下であることにより単官能モノマーとの相溶性を良好に保つことができる。

なお、本発明中の塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定されたポリスチレン樹脂を標準とした値である。

[0016] 塩素化ポリオレフィンには、通常、安定剤が添加される。安定剤としてはエポキシ化合物が例示される。エポキシ化合物は、特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するエポキシ化合物が好ましい。エポキシ化合物としては、エポキシ当量が100から500程度で、1分子当たり1個以上のエポキシ基を有する化合物が例示できる。エポキシ化合物としては例えば、以下の化合物が挙げられる：天然の不飽和基を有する植物油を、過酢酸等の過酸でエポキシ化して得られるエポキシ化植物油（エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等）；オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の、不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類；エポキシ化テトラヒドロフタレート等のエポキシ化脂環化合物；ビスフェノールA又は多価アルコールとエピクロロヒドリンとを縮合して得られる、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等のエーテル類；及び、ブチルグリシジ

ルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表される、モノエポキシ化合物類。安定剤としては、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている安定剤も例示される。該安定剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ヒドロタルサイト類化合物が挙げられる。安定剤は、1種単独でもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。安定剤を添加する場合の添加量は、塩素化ポリオレフィンに対し1~20質量%（固形分換算）であることが好ましい。

本発明中の塩素化ポリオレフィンは、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体が導入されている酸変性塩素化ポリオレフィンであってもよい。 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体の導入量は特に制限されないが、塩素化ポリオレフィン100質量%に対し0~20質量%が好ましく、0~10質量%であることがより好ましい。

[0017] < (B) ガラス転移温度 (T_g) が0℃以下の単官能モノマー1 >

本発明における (B) ガラス転移温度 (T_g) が0℃以下の単官能モノマー1としては、エチルカルビトールアクリレート (V#190) (-67℃)、エチルアクリレート (-20℃)、ブチルアクリレート (-55℃)、2-エチルヘキシルアクリレート (-70℃) 等のモノマーを使用することができる。

本発明におけるインク組成物中の (B) ガラス転移温度 (T_g) が0℃以

下の単官能モノマー1の含有量としては、10質量%以上であり、好ましくは20~40質量%である。

[0018] <(C) ガラス転移温度(T_g)が60℃以上の単官能モノマー2>

本発明における(C) ガラス転移温度(T_g)が60℃以上の単官能モノマー2としては、アクリロイルモルホリン(ACMO)(145℃)、N-ビニルカプロラクタム(VCAP)(125℃)、スチレン(80℃)、メチルメタクリレート(105℃)、エチルメタクリレート、アクリロニトリル(97℃)、メチルスチレン、アクリルアミド(165℃)、アクリル酸(106℃)、ジシクロペンタニルメタクリレート(175℃)、ジシクロペンタニルアクリレート(120℃)、イソボルニルメタクリレート(173℃)、イソボルニルアクリレート(IBXA)(97℃)、シクロヘキシルメタクリレート(66℃)、1-アダマンチルメタクリレート(153℃)が挙げられる。

本発明におけるインク組成物中の(C) ガラス転移温度(T_g)が60℃以上の単官能モノマー2の含有量としては、20質量%以上であり、好ましくは40~55質量%である。20質量%未満であると、タック性が悪化する。

そして、(B)と(C)の合計の含有量はインク組成物中に40質量%以上、好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上である。40質量%未満であると、形成された塗膜表面にタック性が生じる結果になる。

また、(B)と(C)の含有量の質量ベースの比率は(C)/(B)=0.80~3.00であり、好ましくは1.20~2.20であり、さらに好ましくは1.50~1.80である。この比率が3.00を超えると、基材に対する塗膜の密着性に劣ることになる。

[0019] <ガラス転移温度(T_g)が0℃を超え60℃未満の単官能モノマー>

本発明において、光重合性のモノマーとして、上記以外の単官能モノマーを本発明による効果を毀損しない範囲において併用することができる。

このような単官能モノマーとして、ビニルアセテート（32℃）、*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート（8℃）が挙げられる。

なお、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートを含有しない。

[0020] <多官能モノマー及び光重合性オリゴマー>

本発明において、単官能モノマーではない他の光重合性成分として、下記の多官能モノマーや光重合性オリゴマーやポリマーを本発明による効果を毀損しない範囲において併用することができる。

これらの他の光重合性成分としては、エチレン性二重結合含有化合物であれば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー等、特に制限なく使用できる。

このような光重合性成分として、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）、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）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド変性物、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）アクリレート等の他の光重合性成分も、1種又は必要に応じて2種以上用いてもよい。

[0021] <非重合性樹脂>

さらに、非重合性樹脂として、アミン変性アクリレートオリゴマー（CN371NS等）や芳香族ケトン-ホルムアルデヒド縮合型水素添加ケトン樹脂を併用することもできる。上記の他の光重合性成分や非重合性樹脂を、1

種又は必要に応じて2種以上用いてもよい。

[0022] <光重合開始剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、300～450nmの波長の光により開始剤機能が発現するアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤（化合物）やチオキサントン系光重合開始剤（化合物）が好ましい。なお、上記「300～450nmの波長の光により開始剤機能が発現する」とは、300～450nmの波長全域にわたって光吸収特性を有することをいう。このようなアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系光重合開始剤を用いることで、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に、さらにLEDに対する硬化性を付与することができる。

アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤として、具体的には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド（商品名：TPO、Lambson社製）、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（商品名：IRGACURE 819、BASF社製）等が挙げられる。

またチオキサントン系光重合開始剤として、具体的には、2, 4-ジエチルチオキサントン（DET X）、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。

これらアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系光重合開始剤の含有量は、好ましくは光重合性成分の総質量に対して3～25質量%の範囲であり、より好ましくは5～15質量%の範囲である。アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系光重合開始剤の含有量が3質量%未満では、硬化性が十分でないことがある。一方、25質量%を超えると、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の貯蔵安定性が低下する。

[0023] <増感剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、さらに紫外線に対する硬化性を促進するために、主に400nm以上の紫外線の波長域で光吸収特性を有し、その範囲の波長の光により硬化反応の増感機能が発現する光増感剤（化合物）を併用使用することができる。

なお、400nm以上の波長の光により増感機能が発現するとは、400nm以上の波長域で光吸収特性を有することをいう。このような増感剤を用いることで、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物のLED硬化性を促進させることができる。

上記光増感剤としては、アントラセン系増感剤、チオキサントン系増感剤等で、好ましくは、チオキサントン系増感剤である。これらは単独又は2種以上を併用して用いることができる。

具体的には、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジオトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ビス（2-エチルヘキシルオキシ）アントラセン等のアントラセン系増感剤、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、4-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系増感剤を挙げることができる。市販品の代表例としては、アントラセン系増感剤では、DBA、DEA（川崎化成工業社製）、チオキサントン系増感剤では、DET X、IT X（Lambson社製）等が例示できる。

増感剤の含有量は、好ましくは光重合性成分の総質量に対して0～8質量%の範囲である。8質量%を超えても、効果の向上が見られず、過剰添加となり好ましくない。

[0024] <着色剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、各色相の着色剤を含有させて、各色の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を得ることもできる。場合によっては、プライマーであっても着色させると、プライマー層の形成の有無を確認することができる。

このような着色剤としては、通常の光硬化型インクジェット印刷用インク

組成物で従来から使用されている顔料、染料を特に制限なく使用できるが、耐光性を考慮すると、有機顔料又は無機顔料等の顔料が好ましい。

そして有機顔料としては、例えば、染料レーキ顔料、アゾ系、ベンズイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、アンストラキノン系、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系の顔料等が挙げられる。無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、ベンガラ、黒鉛、鉄黒、酸化クロムグリーン、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

また、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の代表的な色相ごとの顔料の具体例としては以下のものが挙げられる。

まず、光硬化型インクジェット印刷用イエローインク組成物として使用するためのイエロー顔料としては、例えば、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等が挙げられ、好ましくは、C. I. Pigment Yellow 150、155、180、213等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用マゼンタインク組成物として使用するためのマゼンタ顔料としては、例えば、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等が挙げられ、好ましくは、C. I. Pigment Red 122、202、Pigme

nt Violet 19等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用シアンインク組成物として使用するためのシアン顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、2、3、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、18、22、27、29、60等で、好ましくは、C. I. Pigment Blue 15：4等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用ブラックインク組成物として使用するためのブラック顔料としては、例えば、カーボンブラック（C. I. Pigment Black 7）等が挙げられる。

光硬化型インクジェット印刷用ホワイトインク組成物として使用するためのホワイト顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム等が挙げられ、好ましくは、アルミナ、シリカ等の種々の材料で表面処理された酸化チタンが挙げられる。

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物における着色剤の含有量は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の全量に対して1～20質量%であることが好ましい。着色剤の含有量が1質量%未満では、得られる印刷物の画像品質が低下する傾向がある。一方、20質量%を超えると、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の粘度特性に悪影響を与える傾向がある。

[0025] <顔料分散剤>

また、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、必要に応じて顔料分散剤を含有していてもよい。

顔料分散剤は、顔料の分散性、本発明のインク組成物の保存安定性を向上させるために使用するもので、従来から使用されているものを特に制限なく使用できるが、その中でも高分子分散剤を使用することが好ましい。このような顔料分散剤としては、カルボジイミド系分散剤、ポリエステルアミン系分散剤、脂肪酸アミン系分散剤、変性ポリアクリレート系分散剤、変性ポリウレタン系分散剤、多鎖型高分子非イオン系分散剤、高分子イオン活性剤等

が挙げられる。これら顔料分散剤は単独で又は2種以上を混合して使用できる。

上記顔料分散剤は、使用する全顔料の量を100質量部としたときに、1～200質量部含有することが好ましい。顔料分散剤の含有量が1質量部未満では、顔料分散性、本発明のインク組成物の貯蔵安定性が低下する場合がある。一方、200質量部を超えて含有させることもできるが効果に差がない場合もある。顔料分散剤の含有量のより好ましい下限は5質量部、より好ましい上限は60質量部である。

[0026] <界面活性剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、使用するインクジェットヘッドに応じて、界面活性剤として従来から光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に使用されているシリコン系界面活性剤等の界面活性剤を、吐出安定性を改良するために含有することが好ましい。

シリコン系界面活性剤の具体例としては、ポリエーテル変性シリコーンオイル、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサン（BYK-315N）等が挙げられる。これらは単独又は2種以上を併用して用いることができる。

本発明のインク組成物における界面活性剤の含有量は、好ましくは0.005～1.0質量%である。0.005質量%未満であると、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の表面張力が高くなり、インクジェットヘッドからの吐出安定性が低下する。一方、1.0質量%を超えると、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に泡が増加し吐出安定性が低下する。

[0027] <添加剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物には、必要に応じて種々の機能性を発現させるため、各種の添加剤を添加することができる。具体的には、光安定化剤、表面処理剤、酸化防止剤、老化防止剤、架橋促進剤、キノン系等の重合禁止剤、マレイン酸ジオクチル等の可塑剤、防腐剤、p

H調整剤、消泡剤、保湿剤等が挙げられる。

[0028] 以上の材料から得られる本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、JIS-K2265に準拠した方法で、セタ密閉式引火点測定装置を使用して測定した引火点が、70℃以上であることが好ましい。このような引火点を有することで、本発明のインク組成物は、GHSにいう引火性液体区分4に相当するレベルとすることができ、低引火性といった安全性に優れたものとなる。

また、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、溶剤を含有してもよいが、無溶剤であることが好ましく、無溶剤のときにおいて25℃における粘度が、100cps以下であることが好ましく、さらに好ましくは20cps以下であり、より好ましくは10cps以下である。さらに光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の具体的な粘度を、各インクジェット装置に適応できるように設計することもできる。

なお、本明細書において粘度とは粘度計（商品名：RE215L型粘度計、東機産業社製）を使用して25℃、5～100rpmで測定の条件で測定した粘度である。

本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、上記した特定の光重合性成分とアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤又はチオキサントン系光重合開始剤を特定量含有させることで、紫外線、特に発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線に対する硬化性に優れ、ポリプロピレン等のポリオレフィン系材料からなる基材に対する密着性が良好で、吐出安定性及び貯蔵安定性に優れ、高い引火点、低皮膚刺激性及び低臭気といった安全性の全てにおいて優れたものとすることができる。

[0029] 本発明のインク組成物を調製する方法としては特に限定されず、上記した材料を全て添加してビーズミルや3本ロールミル等で混合して調製することができる。

なお、顔料、顔料分散剤及び光重合性成分を混合することにより、予めコンクベースインクを得ておき、そのコンクベースインクに所望の光硬化型イ

ンクジェット印刷用インク組成物の組成となるように、光重合性成分、光重合開始剤、必要に応じて界面活性剤等の添加剤を添加して調製することもできる。

[0030] 本発明のインク組成物を使用する方法として、具体的には、本発明のインク組成物をインクジェットヘッドにより基材に吐出した後、基材に着弾した本発明のインク組成物の塗膜を光で露光し硬化させる方法が挙げられる。

例えば、基材への吐出（画像の印字）は、本発明のインク組成物をインクジェット記録用プリンターの低粘度対応のプリンタヘッドに供給し、基材に対して塗膜の膜厚が、例えば、 $1\sim 60\mu\text{m}$ となるように該インク組成物をプリンタヘッドから吐出することにより行うことができる。また、光での露光、硬化（画像の硬化）は、画像として基材に塗布された本発明のインク組成物の塗膜に光を照射することにより行うことができる。

本発明のインク組成物を印字するインクジェット記録方式用プリンター装置としては、従来から使用されているインクジェット記録方式用プリンター装置が利用できる。なお、コンティニュアスタイプのインクジェット記録方式用プリンター装置を用いる場合は、本発明のインク組成物にさらに導電性付与剤を加え電導度の調節をする。

上記塗膜の硬化における光源としては、紫外線（UV）、紫外線（発光ダイオード（LED））、電子線、可視光線等を挙げることができ、環境面から好ましくは発光ピーク波長が $350\sim 420\text{nm}$ の範囲の紫外線を発生する発光ダイオード（LED）である。

[0031] 本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、ポリオレフィン成形体表面に印刷・光硬化することによって、何らかの情報を印字する層とすることができるが、硬化層表面は一般のインキ組成物に対しても密着性に優れるので、ポリプロピレン等のポリオレフィン成形体表面に、一般のインキにより印刷する際のプライマー層として形成させることもできる。

そして、本発明のインク組成物をプライマー層の形成のために使用するときには、その上に形成させるインキ層としては、光硬化性又は光硬化性では

ないインキ組成物を含む任意の一般のインキ組成物を選択して使用することができる。

[0032] (実施例)

[実施例 1～5 及び比較例 1～4]

光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の調製

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

以下の実施例、比較例で使用した材料は次の通りである。

[0033] [インク組成物の粘度の測定]

実施例 1～5 及び比較例 1～4 で得られた各光硬化型インクジェット印刷用インク組成物について、粘度計（商品名：RE 2 1 5 L 型粘度計、東機産業社製）を使用して 25℃で粘度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0034] [ポリプロピレンフィルム（PP）に対する密着性]

ポリプロピレンフィルムの表面に、実施例 1～5 及び比較例 1～4 で得られた光硬化型インクジェット印刷用インク組成物をバーコーター No. 4 を用いて塗布し、紫外線を照射して硬化した。得られた硬化塗膜表面にインキ組成物（ビニルカプロラクタム 13.0 質量%、イソボルニルアクリレート 25.0 質量%、ベンジルアクリレート 45.4 質量%、その他重合開始剤・顔料等）をバーコーター No. 4 を用いて塗布し、硬化した。

得られたインキ硬化膜表面に、ニチバン製セロハンテープを張り付け、その後そのセロハンテープを剥がしたときのインキ硬化膜表面の剥離の程度（ポリプロピレンフィルムと各光硬化型インクジェット印刷用インク組成物の硬化層との界面の剥離の程度）を目視にて評価した。

○：剥離はみられない。

×：塗膜が完全に剥離する。

[0035] [タック性]

2 枚のポリプロピレンフィルムの各表面に、実施例 1～5 及び比較例 1～

4 で得られた光硬化型インクジェット印刷用インク組成物をバーコーター N o. 4 を用いて塗布し、紫外線を照射して硬化塗膜を得た。

得られた 2 枚のポリプロピレンフィルム表面の硬化塗膜同士を一旦重ね合わせ、その後剥がしたときの貼り付きの程度を確認した。

◎：引っかかりが発生しない。

○：引っかかりが発生するが、剥がすときには硬化塗膜の剥がれが発生しない。

×：硬化塗膜同士が貼り付き、剥がすときには硬化塗膜の剥がれが発生する。

[0036] [表1]

	組成	実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
無機顔料	酸化アルミニウム(粒径80nm, AEROXIDE Alu-C, 日本アエロジル、固形分10%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
光硬化性樹脂	ACMO(T _g =145°C, 単官能モノマー2)	45.0	49.1	50.92			30.0	50.0		57.1
	V#190(T _g =-67°C, 単官能モノマー1)	27.1	31.0	30.68	22.5	22.5	42.1	32.00	53.1	15
	HDDA(T _g =43°C, 二官能モノマー)								10.0	
	IBXA(T _g =87°C, 単官能モノマー2)				40.6					
	VCAP(T _g =125°C, 単官能モノマー2)					40.6				
	CN371NS(T _g =-39°C, アミン変性オリゴマー)				4.0	4.0			4.0	
塩素化ポリオレフィン	814HS	10	2	0.50	15	15	10	0.1	15	10
光重合開始剤	TPO	12	12	12	12	12	12	12	12	12
添加剤	マレイン酸ジオクチル	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	キノン系重合禁止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シリコン系界面活性剤 BYK-315N(固形分25%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100.0	100
評価	粘度(cps)	28	12.3	8.5	74.9	57.6	28	8.2	53	99
	PP密着性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	タック性	○	○	○	○	○	×	○	○	◎
単官能モノマー1		27.1	31.0	30.7	22.5	22.5	42.1	32.0	53.1	15.0
単官能モノマー2		45.0	49.1	50.9	40.6	40.6	30.0	50.0	0.0	57.1
単官能モノマー/単官能モノマー		1.66	1.58	1.66	1.80	1.80	0.71	1.56	0.00	3.81

[0037] 上記表 1 に示す結果からみて、本発明の通りの光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である実施例 1 ~ 5 によれば、本発明のインク組成物は密着性に優れ、かつタック性が低いという効果を有することがわかる。

しかしながら、比較例 1 ~ 4 の結果によれば、(B) と (C) の含有量の質量ベースの比率が小さい比較例 1 によると、タック性が出る結果になった

。(A)の含有量が少ない比較例2、(C)を含有しない比較例3、及び(B)と(C)の含有量の質量ベースの比率が大きい比較例4によると、いずれも密着性に劣る結果になった。

[0038] このような結果によれば、本発明は特定の組成の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物とすることにより、ポリプロピレン等のポリオレフィン成形体に対して、十分な密着性を有するという効果と、インク塗膜のタック性が低いという効果をバランス良く奏することがわかる。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 塩素化ポリオレフィン

(B) ガラス転移温度 (T_g) が0℃以下の単官能モノマー1

(C) ガラス転移温度 (T_g) が60℃以上の単官能モノマー2

の(A)～(C)を含有し、

(A)の含有量はインク組成物中に0.2質量%以上であり

(B)と(C)の合計の含有量はインク組成物中に40質量%以上で、かつ

(B)と(C)の含有量の質量ベースの比率は(C) / (B) = 0.80～3.00

である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D11/30 (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)

Int.Cl. C09D1/00-13/00, C09D101/00-201/10, B41M5/00, B41M5/50-5/52, B29C64/00-64/40, B29C67/00-67/08, B29C69/00-69/02, B29C73/00-73/34, B29D1/00-29/10, B29D33/00, B29D99/00, B33Y10/00-99/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	JP 2005-139305 A (TOYO KASEI KOGYO COMPANY) 02 June 2005, claims, examples & US 2007/093571 A1, examples, claims & AT 437919 T & EP 1686155 A1 & ES 2328364 T3 & KR 20070000398 A	1
Y	WO 2016/104423 A1 (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 30 June 2016, paragraph [0054], claims & TW 201630746 A	1

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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“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 28.03.2018	Date of mailing of the international search report 10.04.2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-530922 A (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO.) 16 September 2010, claims, paragraph [0013], examples & US 2008/316244 A1, paragraph [0013], examples, claims & CN 101743285 A & EP 2167592 A2 & TW 200909532 A	1
Y	JP 2011-177964 A (HITACHI MAXELL) 15 September 2011, claims, paragraph [0019] & WO 2011/104913 A1	1
A	JP 2005-263848 A (RISO KAGAKU CORPORATION) 29 September 2005, claims, paragraph [0007], examples (Family: none)	1
A	JP 9-118848 A (ILLINOIS TOOL WORKS INC.) 06 May 1997, claims, examples & DE 19631015 A1 & US 5919834 A	1
A	JP 2015-081284 A (SAKATA INX CORPORATION) 27 April 2015, claims, paragraphs [0022]-[0024] (Family: none)	1
A	JP 2015-080903 A (RICOH KK) 27 April 2015, claims (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/30(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（IPC））

Int.Cl. C09D1/00-13/00, C09D101/00-201/10, B41M5/00, B41M5/50-5/52, B29C64/00-64/40, B29C67/00-67/08, B29C69/00-69/02, B29C73/00-73/34, B29D1/00-29/10, B29D33/00, B29D99/00, B33Y10/00-99/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 請求項の番号
Y	JP 2005-139305 A（東洋化成工業株式会社） 2005.06.02, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/093571 A1, Examples, Claims & AT 437919 T & EP 1686155 A1 & ES 2328364 T3 & KR 20070000398 A	1
Y	WO 2016/104423 A1（株式会社DNPファインケミカル） 2016.06.30, 段落【0054】、請求の範囲 & TW 201630746 A	1

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.03.2018	国際調査報告の発送日 10.04.2018
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） 吉岡 沙織 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 請求項の番号
Y	JP 2010-530922 A (ヒューレット-パッカード デベロップメント カンパニー エル. ピー.) 2010.09.16, 特許請求の範囲、段落【0013】、実施例 & US 2008/316244 A1, Paragraph0013, Examples, Claims & CN 101743285 A & EP 2167592 A2 & TW 200909532 A	1
Y	JP 2011-177964 A (日立マクセル株式会社) 2011.09.15, 特許請求の範囲、段落【0019】 & WO 2011/104913 A1	1
A	JP 2005-263848 A (理想科学工業株式会社) 2005.09.29, 特許請求の範囲、段落【0007】、実施例 (ファミリーなし)	1
A	JP 9-118848 A (イリノイ ツール ワークス インコーポレイテ ィド) 1997.05.06, 特許請求の範囲、実施例 & DE 19631015 A1 & US 5919834 A	1
A	JP 2015-081284 A (サカタインクス株式会社) 2015.04.27, 特許請求の範囲、段落【0022】～【0024】 (ファミリーなし)	1
A	JP 2015-080903 A (株式会社リコー) 2015.04.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1