

(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
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/134962 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/JP2016/088622
- (22) 国際出願日: 2016年12月26日(26.12.2016)
- (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 2016-021260 2016年2月5日(05.02.2016) JP
特願 2016-136905 2016年7月11日(11.07.2016) JP
- (71) 出願人: サカティンクス株式会社(SAKATA INX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37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37号 サカティンクス株式会社内 Osaka (JP). 中島 興範(NAKAJIMA Okinori); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカティンクス株式会社内 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37号 サカティンクス株式会社内 Osaka (JP). 福家 和弘(FUKE Kazuhiro); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカティンクス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 長谷部 善太郎, 外(HASEBE Zentaro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門2-9-14 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, JP, 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, 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: PHOTOCURABLE INK COMPOSITION FOR INKJET 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 photocurable ink composition for inkjet printing which exhibits: excellent curability by way of ultraviolet light, in particular ultraviolet light having a light-emitting diode (LED) as a light source; excellent adhesion to a polyvinyl chloride-based sheet or the like; and excellent ink coating film flexibility. Provided is a photocurable ink composition for inkjet printing which includes a photopolymerizable component and a photopolymerization initiator. The photocurable ink composition for inkjet printing includes, with respect to the total mass of the photopolymerizable component, 70-100 mass% of monofunctional monomers. The monofunctional monomers comprise a monofunctional monomer (A) having a homopolymer glass transition temperature of at least 20°C, and a monofunctional monomer (B) having a homopolymer glass transition temperature of less than 20°C. (A) accounts for 30-90 mass% of the total mass of the photopolymerizable component, and (B) accounts for 10-70 mass% thereof.

(57) 要約: 本発明の課題は、紫外線、特に発光ダイオード(LED)を光源とした紫外線による硬化性、ポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性、インク塗膜の柔軟性が良好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ことである。解決手段として、光重合性成分及び光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、光重合性成分の総質量に対して単官能モノマーを70~100質量%含有し、単官能モノマーが(A)ホモポリマーのガラス転移温度が20°C以上の単官能モノマー及び(B)ホモポリマーのガラス転移温度が20°C未満の単官能モノマーからなり、光重合性成分の総質量に対して前記(A)を30~90質量%、前記(B)を10~70質量%含有す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。

WO 2017/134962 A1

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及びインクジェット印刷方法に関する。さらに詳しくは、発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線による硬化性、ポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性、インク塗膜の柔軟性が良好である光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に関する。

背景技術

[0002] 最近、広い画像面積を必要とする屋外の大型宣伝広告等の製作分野でインクジェット記録方式が利用される機会が多くなっている。これらに使用される基材としては、塩化ビニル樹脂そのものからなるシートや複合材料のターポリンシート等というように、屋外の使用に耐える強靱なポリ塩化ビニル系シートが使用されている。そして、このポリ塩化ビニル系シートに印字するインクジェット印刷用インクとしては、揮発成分を用いない光硬化型のインクジェット印刷用インク組成物が提案されている。

[0003] 上記の屋外広告等が風雨に耐えるために、基材と共にインク組成物も強靱な皮膜を形成できるものでなければならない。しかしながら、光硬化型の材料で強靱な皮膜を形成できるものは、一般に皮膜硬度が高く、基材に対する密着性が低下する傾向にある。そこで、そのようなインク組成物において、基材に対する密着性を向上させるために、一部、基材を溶解させる成分をインキ中に含有させる方法が採用されている。例えば、ポリ塩化ビニルを溶解しないエチレン性二重結合含有化合物と、ポリ塩化ビニルを溶解するエチレン性二重結合含有化合物（N-ビニルカプロラクタム）を特定の比率で含有させたポリ塩化ビニル系シート用の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキが提案されている（特許文献1参照）。

しかし、このようなインクジェットインキを使用して印刷物を製造した場

合、ポリ塩化ビニル系シートへの密着性は良好となるが、コックリング（基材がたわむ現象）が起こりやすくなるという問題を有している。

[0004] また、メタルハライドランプ等、従来から一般的に使用されている高いエネルギーの光源を使用して画像を硬化させる場合は、オゾンの発生や照射装置の大型化、ランプ寿命が短い等の問題を有する。このため、近年、光源として低いエネルギーの発光ダイオードランプ（LEDランプ）が使用される。そこで、それに対する硬化性や印刷性能（密着性、コックリングの改善等）及び安全性（引火点、刺激性等）も要求され、これらに対応できる光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が提案されている。

このような、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物としては、例えば、顔料、ベンジルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、分子内に2個の光重合性官能基及び分子内に2個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物、及び増感剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物（特許文献2参照）、顔料、特定量の分子内に（メタ）アクリレート基とビニルエーテル基を有する化合物、及び特定量のビニルカプロラクタムを含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物（特許文献3参照）が提案されている。

しかし、このような方法においては多官能の重合性化合物を多く用いているため、インクの塗膜が硬くなり、印刷基材に対して密着性不良を起こす傾向がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-158638号公報

特許文献2：国際公開第2010/143738号

特許文献3：特開2012-116934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、紫外線、特に発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線による薄膜での硬化性、ポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性、インク塗膜の柔軟性が良好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の光重合性成分として、単官能モノマーを特定量含有し、単官能モノマーが

（A）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以上の単官能モノマー
及び

（B）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマー
からなり、光重合性成分の総質量に対して前記（A）及び（B）を特定量含有させることにより、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、（1）光重合性成分及び光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、光重合性成分の総質量に対して単官能モノマーを70～100質量%含有し、単官能モノマーが

（A）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以上の単官能モノマー
及び

（B）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマー
からなり、光重合性成分の総質量に対して前記（A）を30～90質量%、前記（B）を10～70質量%含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

また、本発明は、（2）前記（A）が、アクリルアミド系モノマー、N-ビニルカプロラクタム、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレートのいずれか一つ以上である、上記（1）項に記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

また、本発明は、（3）前記（A）がアクリルアミド系モノマー及びN-

ビニルカプロラクタムを含有し、光重合性成分の総質量に対してアクリルアミド系モノマーを5質量%以上、N-ビニルカプロラクタムを5質量%以上含有する、上記(1)項または(2)項に記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

また、本発明は、(4)前記(B)が、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、2-フェノキシエチルアクリレートのエチレンオキサイド付加モノマー、シクロヘキシルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートのいずれか一つ以上である、上記(1)項～(3)項のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

また、本発明は、(5)(B)ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマー、に包含されるエチルカルビトールアクリレート及びテトラヒドロフルフリルアクリレートのいずれか1種以上を、光重合性成分の総質量に対して0～30質量%含有する、上記(1)項～(4)項のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物である。

また、本発明は、(6)上記(1)項～(5)項のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を用いるインクジェット印刷方法であって、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を被記録媒体に付着させ、付着させた光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に、発光ダイオードを光源とした、発光ピーク波長が350～420nmの範囲にある紫外線を照射する、インクジェット印刷方法である。

発明の効果

[0009] 本発明は、特定の組成からなる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、紫外線、特に発光ダイオード(LED)を光源とした紫外線による薄膜での硬化性、ポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性、インク塗膜の柔軟性に優れ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。

尚、本発明において、後述する発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線とは、「発光ピーク波長が350～420nmの範囲である紫外線を生ずる、発光ダイオードから照射される光」と定義する。

本発明のインク組成物は、少なくとも光重合性成分及び光重合開始剤を含有する。

[0011] <光重合性成分>

本発明のインク組成物は、光重合性成分の総質量に対して単官能モノマーを70～100質量%を含有し、単官能モノマーが（A）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以上の単官能モノマー及び（B）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマーからなる。

[0012] 上記光重合性成分中に（A）を含むことにより、多官能モノマーを使用しないか、または少量使用する場合であっても、インクの光硬化性を高めることが可能となる。また、上記光重合性成分中に（B）を含むことにより、インク塗膜が柔軟性を有し、印刷基材に対する密着性が良好となる。

[0013] 上記（A）としては、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、スチレン、アクリロイルモルホリン等の各種（メタ）アクリルアミド系モノマー、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニルアミド系モノマー等が挙げられる。これらは一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

なかでも、アクリルアミド系モノマー、N-ビニルカプロラクタム、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレートのいずれか一つ以上を含有することが、より良好な塗膜の硬化性及び密着性を得る点において望ましく、さらにアクリルアミド系モノマー及びN-ビニルカプロラクタムを含有し、光重合性成分の総質量に対してアクリルアミ

ド系モノマーを5質量%以上、N-ビニルカプロラクタムを5質量%以上含有することがより好ましい。

(A)の含有量は、光重合性成分の総質量に対して30～90質量%、好ましくは、35～85質量%、より好ましくは40～65質量%である。(A)の含有量が30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を用いて形成した印刷物の薄膜での硬化性が低下し、一方、90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インク塗膜の印刷基材に対する密着性が低下する傾向となる。

[0014] 上記(B)としては、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、2-フェノキシエチルアクリレートのエチレンオキサイド付加モノマー、シクロヘキシルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシフェノキシプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、イソステアリルアクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルメタクリレート等が挙げられる。これらは一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

なかでも、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、2-フェノキシエチルアクリレートのエチレンオキサイド付加モノマー、シクロヘキシルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートのいずれか一つ以上であることがより良好な硬化膜の柔軟性を得る点において望ましい。

好ましくは、エチルカルビトールアクリレート及びテトラヒドロフルフリルアクリレートのいずれか1種以上を、光重合性成分の総質量に対して0～

30質量%含有することがよく、さらに3.0～7.0質量%含有することが好ましい。これらを0～30質量%含有することにより、柔軟性が特に優れる硬化膜を得ることができる。

なお、0質量%とは、エチルカルビトールアクリレート及びテトラヒドロフルフリルアクリレートのいずれも含有しないことを意味している。

(B)の含有量は、光重合性成分の総質量に対して10～70質量%、好ましくは、15～65質量%、より好ましくは50～60質量%である。(B)の含有量が10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を用いて形成したインク塗膜の柔軟性が低下し、一方、70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インク塗膜の硬化性が低下する傾向となる。

[0015] さらに、本発明の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を構成する光重合性成分として、本発明の性能を低下させないような含有量で、上述した特定のモノマー、光重合性成分以外の、多官能モノマーや、単官能または多官能のオリゴマーあるいはポリマーという他の光重合性成分を併用することも可能である。この様な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。

上記他の光重合性成分としては、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、ヘキサジオールジ(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）アクリレート等が例示できる。これら他の光重合性成分は、一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

[0016] ＜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、300～450 nm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）が好ましい。なお、上記「300～450 nmの波長の光により開始剤機能が発現する」とは、300～450 nm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。

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）－ジ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。

これらアシルフォスフィンオキサイド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。

[0017] ＜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、発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線に対する硬化性を促進するために、主に400 nm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、上記「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。

なお、増感剤として、チオキサントン系増感剤を使用した場合は、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を黄色に変色させる傾向があり、顔料に基づく色(本来の色相)より黄味がかった色相になるので、色毎に、チオキサントン系増感剤の含有量を適宜決めることが好ましい。

具体的には、色味の変化の影響を受けやすいホワイトインク組成物及びクリアーインク組成物では、増感剤として、チオキサントン化合物は含まないようにすることが好ましい。また、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物では、色相の変化が問題となるので、色相に問題が生じない範囲で使用するが好ましい。また、ブラックインク組成物、及びイエローインク組

成物は、変色があっても色相に影響しないのと、光重合性が他の色相より乏しいことから、増感剤として、チオキサントン系化合物を併用使用することが好ましい。

[0018] <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。

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、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、Pigment 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。顔料の含有量が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。

[0019] <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。

[0020] <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、光硬化型インクジェット印刷用インク組成物中に好ましくは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。

[0021] <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、重合禁止剤、可塑剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、保湿剤等が挙げられる。

[0022] 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 K 2265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、100 mPa・s以下であることが好ましく、さらに好ましくは20 mPa・s以下であり、より好ましくは10 mPa・s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、E型粘度計（商品名：RE100L型粘度計、東機産業社製）を用いて、25℃、20 rpm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、床材、塩化ビニル、ポリカーボネート等の基材に対

する密着性及び耐擦性が良好で、吐出安定性及び貯蔵安定性に優れ、高い引火点、柔軟性、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。

[0023] 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。

本発明のインク組成物を印字する基材としては、床材、塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が好ましいが、従来から光硬化型インクジェット印刷用インク組成物が印字される基材（紙、プラスチックフィルム、カプセル、ジェル、金属箔、ガラス、布等）であれば問題なく印字できる。

[0024] 本発明のインク組成物を印字、硬化する方法として、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、1～60 μm 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用プリンターとしては、従来から使用されているインクジェット記録用プリンターが利用できる

。なお、コンティニュアスタタイプのインクジェット記録用プリンターを用いる場合は、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350～420nmの範囲の紫外線を発生する発光ダイオード（LED）である。

[0025] （実施例）

＜実施例1～18及び比較例1～5＞

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。

＜顔料分散剤＞

ソルスパス32000（ループリゾール社製）

＜光重合性成分：（A）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以上の単官能モノマー＞

アクリロイルモルホリン（商品名：ACMO、KJケミカルズ社製）

N-ビニルカプロラクタム（商品名：V-CAP、ISPジャパン社製）

イソボルニルアクリレート（商品名：IBXA、大阪有機化学工業製）

環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート（商品名：ビスコート#200、大阪有機化学工業社製）

＜光重合性成分：（B）ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマー＞

2-フェノキシエチルアクリレート（商品名：SR339A、サートマー社製）

ベンジルアクリレート（商品名：ビスコート#160、大阪有機化学工業社

製)

テトラヒドロフルフリルアクリレート (商品名: SR 285、サートマー社製)

エチルカルビトールアクリレート (商品名: ビスコート # 190、大阪有機化学工業社製)

<光重合性成分: その他モノマー>

1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (商品名: ビスコート # 230、大阪有機化学工業社製)

トリメチロールプロパントリアクリレート (商品名: ビスコート # 295、大阪有機化学工業社製)

<着色剤 (顔料) >

Special Black 350 (ブラック顔料、オリオン・エンジニアードカーボonz社製)

Novoperm Yellow P-HG (イエロー顔料、クラリアント社製)

HelioGen Blue D7110F (シアン顔料、BASF社製)

FASTOGEN Super Magenta RTS (マゼンタ顔料、DIC社製)

JR-800 (ホワイト顔料、テイカ社製)

<光重合開始剤>

TPO: 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 (Lambson社製)

<増感剤>

DETX: 2, 4-ジエチルチオキサントン (Lambson社製)

<界面活性剤>

BYK-UV3500 (アクリル官能基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ビックケミー社製)

[0026] <ブラックインク組成物>

顔料 (Special Black 350) と顔料分散剤 (ソルスパース 32000) と光重合性成分 (実施例 1~4、6~9、及び 11~14 においてはベンジルアクリレート、実施例 5 においては 2-フェノキシエチルアクリレート、実施例 10 においてはエチルカルビトールアクリレート) とを、配合比率 (質量比率) が 16/6/78 となるように配合した混合物を、アイガーミル (メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズを使用) を用いて分散させて、ブラックコンクベースを得た。

得られたブラックコンクベースに、表 1 及び表 2 の配合組成 (質量%) となるように各成分を配合し、攪拌混合して、実施例 1~14 及び比較例 1~5 の光硬化型インクジェット印刷用ブラックインク組成物を得た。

[0027] <イエローインク組成物>

顔料 (Novoperm Yellow P-HG) と顔料分散剤 (ソルスパース 32000) と光重合性成分 (ベンジルアクリレート) とを、配合比率 (質量比率) が 20/8/72 となるように配合した混合物を、アイガーミル (メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズを使用) を用いて分散させて、イエローコンクベースを得た。

得られたイエローコンクベースに、表 1 の配合組成 (質量%) となるように各成分を配合し、攪拌混合して、実施例 15 の光硬化型インクジェット印刷用イエローインク組成物を得た。

[0028] <シアンインク組成物>

顔料 (HelioGen Blue D7110F) と顔料分散剤 (ソルスパース 32000) と光重合性成分 (ベンジルアクリレート) とを、配合比率 (質量比率) が 16/6/78 となるように配合した混合物を、アイガーミル (メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズを使用) を用いて分散させて、シアンコンクベースを得た。

得られたシアンコンクベースに、表 1 の配合組成 (質量%) となるように各成分を配合し、攪拌混合して、実施例 16 の光硬化型インクジェット印刷用シアンインク組成物を得た。

[0029] <マゼンタインク組成物>

顔料 (FASTOGEN Super Magenta RTS) と顔料分散剤 (ソルスパス 32000) と光重合性成分 (ベンジルアクリレート) とを、配合比率 (質量比率) が 24 / 10 / 76 となるように配合した混合物を、アイガーミル (メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズを使用) を用いて分散させて、マゼンタコンクベースを得た。

得られたマゼンタコンクベースに、表 1 の配合組成 (質量%) となるように各成分を配合し、攪拌混合して、実施例 17 の光硬化型インクジェット印刷用マゼンタインク組成物を得た。

[0030] <ホワイトインク組成物>

顔料 (JR-800) と顔料分散剤 (ソルスパス 32000) と光重合性成分 (ベンジルアクリレート) とを、配合比率 (質量比率) が 40 / 3 / 57 となるように配合した混合物を、アイガーミル (メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズを使用) を用いて分散させて、ホワイトコンクベースを得た。

得られたホワイトコンクベースに、表 1 の配合組成 (質量%) となるように各成分を配合し、攪拌混合して、実施例 18 の光硬化型インクジェット印刷用ホワイトインク組成物を得た。

[0031] [インク組成物の粘度の測定]

実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 5 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、E 型粘度計 (商品名: RE100L 型粘度計、東機産業社製) を使用して、温度 25℃、ローター回転速度 20 rpm の条件で、粘度を測定した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0032] [インク組成物の性能評価]

実施例 1 ~ 18 及び比較例 1 ~ 5 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、PVC80 (リンテック社製) に #4 のバーコーターで塗布した。次いで、フォセオン・テクノロジー社製 UV-LED 光ランプを用いて硬化させた。

下記の方法で、UV-LED光ランプを利用した時の硬化性、密着性、柔軟性を評価した。結果を表1及び表2に示す。

[0033] (LED硬化性)

フォセオン・テクノロジー社製UV-LED光ランプにて、ランプとインクの塗布面との距離2cm、1回当たりの照射時間1秒の照射条件(1秒間当たりのUV積算光量60mJ/cm²)下で、表面のタックがなくなるまでの照射回数にて評価した。

[0034] (密着性)

表面のタックがなくなるまで硬化させた各インク組成物の硬化塗膜をカッターナイフでクロスカットし、カットした部分にセロハンテープを貼り、これを引き剥がすことにより硬化塗膜の剥離具合を以下の基準で評価した。

○：硬化塗膜の剥離なし

△：硬化塗膜の剥離があったが剥離面積が20%未満

×：硬化塗膜の剥離面積が20%以上

[0035] (柔軟性)

表面のタックがなくなるまで硬化させた各インク組成物の塗付物を折り曲げ、硬化塗膜の割れの発生を以下の基準で評価した。

○：硬化塗膜に割れの発生なし

×：硬化塗膜に割れの発生あり

[0036]

[表1]

試験項目		試験機													
		7002													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
(A) 試験装置「ガラス」	アクリルエチルセルロース (Tg=40℃)	15.0	10.0	20.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	5.0	5.0	15.0	10.0
	Nービニルピロリドン (Tg=60℃)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	5.0	5.0	10.0	10.0
	インボキシカルアクリレート (Tg=47℃)	10.0	-	-	-	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	20.0	10.0	10.0	10.0
	重合性化合物の重合 (質量%)	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	20.0	-	-
	2-フェノキシエチルアクリレート (Tg=57℃)	-	-	-	-	50.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(B) 試験装置「ガラス」	ベンジルアクリレート (Tg=67℃)	50.3	50.3	50.3	50.3	-	51.3	51.3	54.3	54.3	-	20.3	40.3	11.3	10.3
	ネオペンチルグリセロールアクリレート (Tg=127℃)	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	エチルカルビトールアクリレート (Tg=67℃)	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	50.3	-	-	20.3	10.3
	1,4-ヘキサンジオールジアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	10.3	-	-
	トリメチロールプロパントリアクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	10.3	22.0
着色剤 (顔料)	Speed Black 330	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Nonoprene Yellow P-403	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Helogen Blue D1120F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FASTOGLEN Super Resins R15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2B-605	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
顔料分散剤	ゾルニスル-33200	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TPD	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	増粘剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	界面活性剤	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	重合性化合物の重合 (質量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重合性化合物中のAの割合 (質量%)	重合性化合物中のBの割合 (質量%)	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8	34.8
	重合性化合物中のBの割合 (質量%)	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2	65.2
	重合性化合物中のA+Bの合計割合 (質量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(1) インク組成物の粘度 (mPa・s, 25℃)	7.0	9.2	10.3	8.8	11.1	7.3	7.2	7.8	7.8	10.0	13.0	8.1	10.2	12.8
	(2) インク組成物の硬化性 (g/cm ² /cm ² の硬化速度)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
重合性化合物中のAの割合 (質量%)	(3) 硬化後の硬化性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(4) 硬化後の柔軟性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0037]

[表2]

組成	実施例	比較例	硬化率				
			35℃				
			1	2	3	4	5
(A) 密着能低イオンモノマー	アクリロイルモルホリン (Tg:145℃)	10.0	10.0	10.0	26.3	5.0	10.0
	N-ヒニルプロピラミン (Tg:60℃)	10.0	10.0	10.0	25.0	5.0	10.0
	イソボルニルアクリレート (Tg:97℃)	10.0	10.0	10.0	26.0	5.0	10.0
	原料1450-ホルモノリンモノアクリレート (Tg:97℃)	-	-	-	-	-	-
	イブキエチルアクリレート (Tg:55℃)	55.7	55.7	45.9	7.5	78.3	21.3
(B) 密着能低イオンモノマー	ペンシルアクリレート (Tg:66℃)	-	-	-	-	-	-
	テトラヒドロフルフリルアクリレート (Tg:12℃)	-	-	-	-	-	-
	エチルカルビトールアクリレート (Tg:67℃)	-	-	-	-	-	-
	1,8-ヘキサジオールアクリレート	-	-	-	-	-	38.3
	トリメチロールプロパントリアクリレート	-	-	-	-	-	15.0
着色剤 (顔料)	Special Black 350	-	-	-	1.0	1.0	1.0
	Monochem Yellow P-HG	2.0	-	-	-	-	-
	Helogen Blue E710F	-	1.0	-	-	-	-
	FASTOGEN Super Magenta RTS	-	-	2.4	-	-	-
	PR-800	-	-	-	8.0	-	-
顔料分散剤	ソルズバース22330	0.8	0.8	1.0	0.6	0.6	0.6
	TPO	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	DET-X	4.0	2.0	2.0	-	4.0	4.0
	BYK-UV3530	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	BYK-UV3530 (質量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重合性化合物中のAの割合 (質量%)	重合性化合物中のBの割合 (質量%)	35.0	34.0	34.0	39.5	31.3	34.8
	重合性化合物中のBの割合 (質量%)	65.0	66.0	66.0	60.5	68.7	65.2
	重合性化合物中のA+Bの合計割合 (質量%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(1) インク組成物の粘度 (mPa・s, 25℃)	7.2	7.1	7.3	7.8	18.3	8.8
	(2) インク組成物の硬化性 (60 mJ/cm ² の照射回数)	1	1	1	1	2	1
硬化性	(3) 硬化膜の密着性	○	○	○	○	○	○
	(4) 硬化膜の柔軟性	○	○	○	○	○	○

[0038] 上記表1及び表2に示す結果からみて、本発明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1～18は、LED硬化性、密着性、及びインク塗膜の柔軟性に優れることがわかる。

しかしながら、上記表2に示す比較例の結果によれば、(A)を過剰に含む比較例1によると、柔軟性に劣る結果になった。(A)を含まない比較例2によると、硬化性及び密着性に劣る結果になった。(A)が不足し、(B)を過剰に含む比較例3によると、硬化性に劣る結果になった。(A)と(B)の合計が不足する比較例4及び5によると、密着性及び柔軟性に劣る結

果になった。

[0039] 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、LED硬化性、硬化膜の密着性、及び硬化膜の柔軟性に優れるという効果を奏することがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 光重合性成分及び光重合開始剤を含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物であって、光重合性成分の総質量に対して単官能モノマーを70～100質量%含有し、
単官能モノマーが
(A) ホモポリマーのガラス転移温度が20℃以上の単官能モノマー及び
(B) ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマーからなり、光重合性成分の総質量に対して前記(A)を30～90質量%、前記(B)を10～70質量%含有する光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。
- [請求項2] 前記(A)が、アクリルアミド系モノマー、N-ビニルカプロラクタム、環状トリメチロールプロパンフォルマルアクリレート、イソボルニルアクリレートのいずれか一つ以上である、請求項1に記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。
- [請求項3] 前記(A)がアクリルアミド系モノマー及びN-ビニルカプロラクタムを含有し、光重合性成分の総質量に対してアクリルアミド系モノマーを5質量%以上、N-ビニルカプロラクタムを5質量%以上含有する、請求項1または2に記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。
- [請求項4] 前記(B)が、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、2-フェノキシエチルアクリレートのエチレンオキサイド付加モノマー、シクロヘキシルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートのいずれか一つ以上である、請求項1～3のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。
- [請求項5] (B) ホモポリマーのガラス転移温度が20℃未満の単官能モノマー、に包含されるエチルカルビトールアクリレート及びテトラヒドロ

フルフリルアクリレート of のいずれか 1 種以上を、光重合性成分の総質量に対して 0 ～ 30 質量% 含有する請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を用いるインクジェット印刷方法であって、前記光硬化型インクジェット印刷用インク組成物を被記録媒体に付着させ、付着させた光硬化型インクジェット印刷用インク組成物に、発光ダイオードを光源とした、発光ピーク波長が 350 ～ 420 nm の範囲にある紫外線を照射する、インクジェット印刷方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

C09D11/30, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2013-227515 A (Fujifilm Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; 0192, 0207 to 0222, 0228 to 0229 & US 2013/0260092 A1 tables 3 to 4 & EP 2644664 A1 & CN 103450744 A	1-6
X A	JP 2012-67178 A (Fujifilm Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; 0092, 0104 to 0118 & US 2012/0069082 A1 tables 1 to 4 & EP 2433807 A1	1-2, 4-6 3

☒ 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
27 January 2017 (27.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

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/JP2016/088622

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 2011-52107 A (Sakata INX Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), claims; 0038, 0043 to 0047, 0053 (Family: none)	1-2, 4-6 3
P, X	JP 2016-210951 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 December 2016 (15.12.2016), claims; 0057, 0062, 0068 to 0076 & US 2016/0326387 A1 tables 1 to 2	1-6
P, X	JP 2016-172841 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 September 2016 (29.09.2016), claims; 0078 to 0080, 0088 to 0090 (Family: none)	1-2, 4-6

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. C09D11/30, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2013-227515 A (富士フイルム株式会社) 2013.11.07, 特許請求の範囲, 0192, 0207-0222, 0228-0229 & US 2013/0260092 A1 (TABLE 3-4) & EP 2644664 A1 & CN 103450744 A	1-6

☒ 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

27.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

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）

西澤 龍彦

4 V

5376

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
X A	JP 2012-67178 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲, 0092, 0104-0118 & US 2012/0069082 A1 (TABLE 1-4) & EP 2433807 A1	1-2, 4-6 3
X A	JP 2011-52107 A (サカタインクス株式会社) 2011. 03. 17, 特許請求の範囲, 0038, 0043-0047, 0053 (ファミリーなし)	1-2, 4-6 3
P, X	JP 2016-210951 A (株式会社リコー) 2016. 12. 15, 特許請求の範囲, 0057, 0062, 0068-0076 & US 2016/0326387 A1 (TABLE 1-2)	1-6
P, X	JP 2016-172841 A (株式会社リコー) 2016. 09. 29, 特許請求の範囲, 0078-0080, 0088-0090 (ファミリーなし)	1-2, 4-6