

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年5月18日 (18.05.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/055332 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/322492
- (22) 国際出願日: 2006年11月10日 (10.11.2006)
- (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 2005-327133
2005年11月11日 (11.11.2005) JP
特願 2006-117695 2006年4月21日 (21.04.2006) 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];
〒1040031 東京都中央区京橋2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): 高橋 征寿 (TAKA-HASHI, Yukitoshi). 城内 一博 (JONAI, Kazuhiro). 吉廣 泰男 (YOSHIHIRO, Yasuo).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2007/055332 A1

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE INK-JET INK

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ

(57) Abstract: Disclosed is an active energy ray-curable ink-jet ink comprising a polymerizable monomer, which is characterized in that a cured film produced by curing the ink shows a loss tangent ($\tan \delta$) of 2 or higher at a glass transition temperature as measured under a vibration frequency of 1 Hz or lower.

(57) 要約: 本発明は、重合性モノマーを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインキであって、該インキを硬化させた硬化膜を振動周波数1 Hz下の条件で測定したときの損失正接 ($\tan \delta$) がガラス転移温度において2以上であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

明 細 書

活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ

技術分野

[0001] 本発明は、密着性および可撓性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。

背景技術

[0002] 従来、活性エネルギー線硬化型インキは、オフセット、シルクスクリーン、トップコート剤などに供給、使用されてきたが、乾燥工程を簡略化するコストダウンや、環境対応として溶剤の揮発量低減などのメリットから近年使用量が増加している。中でもインクジェットインキとしては水系と溶剤系が多く使用されており各々の特徴に応じて用途が使い分けられているが、工業用としては受容基材に制限があること耐水性が比較的悪い点、インキの乾燥エネルギーが大きい、また、乾燥によるヘッドへのインキ成分付着などの問題点を有し、比較的揮発性の低い活性エネルギー線硬化型インキへの置き換えを期待されている。

[0003] しかし、従来の活性エネルギー線硬化型インキによる硬化膜は、硬いが脆い特性を示す場合が多い。また、単純にガラス転移温度を室温以下に下げた硬化膜は、曲げなどの可撓性には優れる反面、極度に硬度が低下することに由来する耐擦過性、耐摩擦性が低下するため、製造工程上のハンドリング、または製品自身の品質として使用は困難となる。いずれの活性エネルギー線硬化膜も延伸加工特性に関しては従来の溶剤用インキに大きく劣ってしまう結果、特に成形加工を要求される高級用途においては、代替を期待されながらも大幅な切り替えが進まないのが現状である。またこの状況は、現行の活性エネルギー線硬化型インクジェット用インキでも同様であるが、更にインクジェットでの安定吐出するために、粘度を高くとも数十cps程度に抑える必要があるうえ、ヘッド部材を浸食しないモノマーを選択使用するため、実際配合されるモノマーは非常に制限される結果、多くの要求特性を満たすインキが上市されていないのが現状である。

[0004] 可撓性のあるインクジェットインキとして、特開2004—131725号公報は反応性オ

リゴマーを含有するインクジェットインキを開示している。しかし、構成成分は多官能のモノマー、オリゴマーが中心となっているため、基材を延伸加工するような高度な変形には硬化膜が追従できずにひび割れが生じてしまい、実用上適さなかった。

[0005] 特表2004-518787号公報は硬化時の収縮を緩和するためポリカプロラクトンエステル成分とヒドロキシル成分を持った単官能以上のポリエステルウレタンオリゴマーと反応性希釈剤で構成されたインキ組成物を開示している。このインキは密着性と柔軟性をウレタンオリゴマー成分でもたせ、反応性希釈剤によって粘度を既定範囲に調整しているが、粘度が高く、粘度の温度依存性が比較的大きく、インクジェット適性に課題が残る。また、オリゴマー成分を必要量添加するためテトラヒドロフルフリルアクリレートなどの低粘度反応希釈剤の選択が必要となり、ヘッド周辺部材の侵食によりヘッドの使用期間が短くなりコストアップになるなど課題が多い。

[0006] 特開平6-184484号公報では、ポリカーボネートへの密着性、加工性に優れた紫外線硬化型インキを提示しているが、このインキでは、ポリウレタン系オリゴマーを必須で使用するため高粘度になり、インクジェットではとても吐出できない。また、加温により粘度を吐出可能なまでに低下させた場合であっても、インキ吐出時、ポリウレタン系オリゴマーの高分子量成分に起因するインキの糸曳き現象が発現し、汚れの原因となり、事実上使用できない。また、特開平6-184484号公報に記載の方法により合成されるポリカプロラクトン系ウレタンアクリレートは、あらかじめ作成したウレタンの両末端についている-NCO基にヒドロシアクリレートを付加させ得るため、2官能のオリゴマーとなる。特開平6-184484号公報では、ウレタンの有する可撓性、密着性により後加工性を付与しているが、2官能モノマーを多量に配合することになる結果、わずかな延伸加工には対応可能であるが、本発明に記載する程度の大きな延伸加工性を得ることができない。

発明の開示

[0007] 本発明は、密着性および可撓性に優れたインキ硬化膜を得ることのできる活性エネルギー線硬化型インクジェットインキの提供を目的とする。

[0008] このような問題を解決するため、 $\tan \delta$ を本発明に記載の値に制御することにより、密着性に優れ、かつ延伸加工性を有するインクジェット用インキの提供を可能とした

。また、ガラス転移温度を本発明に記載の値に制御することで耐擦過性を付与し、さらに加工工程に充分耐え、製品としても十分な硬度を有する塗工膜を形成可能なインキの提供に至った。さらに低分子量のモノマーを選択使用することにより、吐出時に発生しやすいサテライト液滴の生成を抑制し、美粧性に優れる印刷物を長時間印字することを可能とした。

- [0009] すなわち、本発明は、重合性モノマーを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインキであって、該インキを硬化させた硬化膜を振動周波数1Hz下の条件で測定したときの損失正接($\tan \delta$)がガラス転移温度において2以上であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。
- [0010] また、インキのポリカーボネート基材に対する浸食の程度が、該インキをポリカーボネート基材に塗工し、1分後に該インキを除去したときに、該ポリカーボネート表面の算術平均粗さ(Ra)値を150~300nm変化させることを特徴とする上記の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。
- [0011] また、インキの硬化膜のガラス転移温度が25~60℃であることを特徴とする上記の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。
- [0012] また、インキが、重合性モノマー全体に対して、単官能モノマーを90~99.99重量%および多官能モノマーを0.01~10重量%含有する上記の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。
- [0013] また、重合性モノマーの30~99.99重量%が、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレートである上記の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。
- [0014] また、重合性モノマーの0.01~30重量%が、N-ビニルカプロラクタムである上記の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキに関する。
- [0015] また、印刷基材に、上記の活性エネルギー線硬化型インキで印刷してなる印刷物に関する。
- [0016] 本願の開示は、2005年11月11日に出願された特願2005-327133号及び2006年4月21日に出願された特願2006-117695号に記載の主題と関連しており、そ

これらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明による活性エネルギー線硬化型インクジェットインキでは、各種基材へのインクジェット吐出後の硬化塗膜において、基材への密着だけでなく延伸加工などの成形加工における塗膜の伸び、可撓性や、加工後の密着性を有するために $\tan \delta$ さらにはRa値を制御することが重要であることがわかった。

[0018] 本発明ではガラス転移温度における損失正接($\tan \delta$)を2以上に制御することで高い可撓性を実現する塗膜を形成できた。

本発明における $\tan \delta$ とは、動的粘弾性の測定により求められる損失正接を示す。また、ガラス転移温度も動的粘弾性測定により求められる $\tan \delta$ のピークトップの温度を示す。本発明の動的粘弾性測定による $\tan \delta$ のピーク強度は、SII社の粘弾性スペクトロメータ・DMS6100DMSによる測定結果より得られたものである。今回動的粘弾性の測定は、測定精度、再現性などに優れる点より、本発明では該測定装置を用い範囲の規定にいたったが、その他一般的に“バイブロン”と呼ばれる硬化膜に直接振動を与え、その応力応答から読み取る方式の粘弾性測定装置により算出される $\tan \delta$ や、その他測定対象物にシエアなどの外部応力を与え、測定結果として求められる剪断貯蔵弾性率 G' 、剪断損失弾性率 G'' より算出される $\tan \delta$ と絶対値としては異なるものの同義である。

$\tan \delta$ が1未満であると硬化膜の柔軟性がなくなり、延伸した際に硬化膜が変形に追従できなくなり、ひび割れや剥がれが生じる。

また、さらに高い可撓性を得るために、ガラス転移温度における $\tan \delta$ の値を1.5以上に設計することで、またより高い可撓性を必要とする場合、2以上に設計することでより好適なインキを提供することが可能である。また、 $\tan \delta$ を10以上の設計した塗膜は、柔軟ではあるが、硬度が低下する場合があります、用途によっては不適となる場合がある。

[0019] ガラス転移温度は25℃未満であると、常温にてゴム状態となるため耐擦過性、耐摩擦性が著しく低下し実用上使用が困難となる。一方、60℃よりも大きいと硬化膜の硬度が高くなりすぎ、逆に脆くなり実用に適さない。

[0020] 本発明における算術平均粗さ(Ra)値とは、表面粗さ測定により求められた、ポリカーボネート表面の最低谷底から最大山頂の平均線から絶対値偏差の平均値を示す。本発明の請求項で記載したポリカーボネート表面のRa値は、ZYGO社のNewView 5300での走査型白色干渉法による測定結果より得られたものである。Ra値は接触式の表面粗さ計、原子間力顕微鏡等によっても測定可能である。

Ra値が50未満であるとポリカーボネートとの相互作用が小さいため十分な密着性が得られず、また、延伸した際には硬化膜が基材の変形に追従できなくなる。一方で300より大きい場合は印刷物の表面に凹凸が生じたり、曇りを生じ光沢の低下を招いたりしてしまう。

また、さらに高い密着性を得るために、インキ除去後のポリカーボネート表面のRa値を100～300になるように設計することで、またより高い密着性を必要とする場合、150～300になるように設計することでより好適なインキを提供することが可能である。

[0021] 通常の活性エネルギー線硬化型のシルクスクリーン印刷などでは、印刷から硬化にタイムラグがあるため基材との十分な相互作用を持つための時間を取ることが可能である。一方、インクジェット方式では各ドットは基材に着弾後150～200 μ s程度で硬化するため、極めて高い基材侵食性が必要である。

活性エネルギー線硬化型インクジェットでは顔料と開始剤の吸収スペクトルが一部オーバーラップしているため、顔料を多く添加すると硬化不良の原因となる。結果、顔料含有率は通常のインキより低くなるため高濃度を表現する場合、数十 μ mの膜厚を形成する必要がある。このような厚い硬化膜は $\tan \delta$ で応力を緩和することにより、簡単な変形には追従可能であるが、延伸加工などの高度な変形を要求する場合は剥離が生じたりする。厚い硬化膜を高度に変形させる場合、インキと基材の界面は基材との化学的な相互作用だけでなく、基材表面を荒らして、物理的なアンカー効果を生じさせ、且つ、硬化膜上層部は $\tan \delta$ を制御するという2段構えの密着性制御が必要となる。

[0022] また、本発明で記載される硬化とは、インキをインクジェットまたは、バーコーターなどの塗工方法で基材上に塗布した後、活性エネルギー線、たとえば紫外線を照射し

てインキからなる硬化膜表面からタックが無くなった場合を示す。タックは指触評価などで判断可能である。たとえば、コンベア式の紫外線照射装置を用いた場合、照射パス回数を重ね、パス回数を重ねてもタックが変化しなくなった硬化膜を示す。インキの種類によっては、タックが消えずにのこる場合もあるが、その場合もパス回数を重ねても変化しなければ、硬化膜と判断する。また、硬化方法、硬化条件は、これに限られるものではない。

[0023] 本発明における、重合性モノマーは、活性エネルギー線硬化反応成分であり、具体的にはエチレン性不飽和二重結合を有する分子を示す。

[0024] 本発明において用いる単官能の重合性モノマーとして、具体的には、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、メチルフェノキシエチルアクリレート、4-*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリブロモフェニルアクリレート、エトキシ化トリブロモフェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレート、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、*t*-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、3-メ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、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メキシジプロピレングリコールアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、 β -カルボキシルエチルアクリレート、エチルジグリコールアクリレート、トリメチロールプロパンフォルマルモノアクリレート、イミドアクリレート、イソアミルアクリレート、エトキシ化コハク酸アクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、N-ビニルホルムアミドを挙げることができるが、これに限定されるものではない。

さらにこの中でもインクジェット適性が高い重合性モノマーとして、シクロヘキシルアクリレート、メチル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(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレートをより好適に用いることができる。

またさらに、安全性や塗膜性能の面から、メチル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(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレートをより好適に用いることができる。

[0025] また、多官能の重合性モノマーとして、具体的には、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、シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジアクリレート、エトキシ化イソシアヌール酸トリアクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート)トリアクリレート、トリ(メタ)アリルイソシアヌレート、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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化1,6-ヘキサ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、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヒドロキシピバリン酸トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化リン酸トリアクリレート、エトキシ化トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロール

プロパンジアクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタ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、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシレートグリセリルトリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ネオペンチルグリコールオリゴアクリレート、1,4-ブタンジオールオリゴアクリレート、1,6-ヘキサジオールオリゴアクリレート、トリメチロールプロパンオリゴアクリレート、ペンタエリスリトールオリゴアクリレート、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、トリプロピレングリコールジ(メタ)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を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

さらにこの中でもインクジェット適性が高い重合性モノマーとして、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)アクリレートをより好適に用いることができる。これら単官能、多官能のモノマーは、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

[0026] ポリカーボネートを浸食し、Ra値を大きく変化させることが可能な重合性モノマーとして、フェノキシエチルアクリレート(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)、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、エトキシエトキシエチルアクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートを挙げることができる。

中でも、密着性の向上のためにフェノキシエチルアクリレート(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)、N-ビニルカプロラクタムをより好適に用いることができる。

インキ中の重合性モノマーの構成比としてフェノキシエチルアクリレート(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)が30重量%未満、または、N-ビニルカプロラクタムを含まない場合は、インキのポリカーボネートへの侵食性が少なくなるため、相互作用が小さくなり密着性が低下する。一方、フェノキシエチルアクリレート(あるいは、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレート)が100重量%、または、N-ビニルカプロラクタムが30重量%よりも多い場合には印刷物の表面に凹凸が生じたり、曇りを生じ光沢の低下を招いたりしてしまう。

[0027] 重合性モノマーの構成比は単官能モノマーを90～99.99重量%且つ多官能モノマーを0.01～10重量%含有することがより好ましい。

単官能モノマーが80重量%未満且つ多官能モノマーを20重量%より多く含有した場合、硬化時の収縮が大きく、密着性が低下する。または、場合によっては塗膜中に残留応力が多く発生し、しわ、割れの原因となる。

[0028] 本発明で示されるインキとは、基材表面に印刷、または塗工される液体を示す。

このインキは、着色成分を含まない場合、コーティング用途として用いることができ、単独のコーティング層として、または後述の着色剤を含むインキとの積層コーティングを行うこともできる。また硬化膜の硬度、擦過性などの耐久性や成型加工性、あるいは艶の制御といった意匠性を付与するために、各種フィラーや樹脂成分を添加することもできる。フィラーとしては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、球状シリカ、中空シリカなどの体質顔料や樹脂ビーズなどを挙げることができ、樹脂成分としては、活性エネルギー線に不活性な樹脂であれば特に限定はないが、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂(例えば、ポリ塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂、ポリケトン樹脂、ポリビニル系樹脂(例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂)、セルロース系樹脂(例えば、CAB樹脂、CAP樹脂)などを挙げることができる。これらのフィラーや樹脂成分を添加する場合は、インクジ

エツト適性を考慮して種類や配合組成を調製することが好ましい。コーティング用途として用いる際には、他の印刷方法、例えばシルクスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、あるいはスプレー塗工などによるコーティングを行ってもよい。なお、着色剤を含むインキとの積層コーティングにおいては、本発明のインキ以外の一般印刷用途、例えばシルクスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷などで使用されているコーティング材を本発明の着色剤を含むインキ層の上に積層してもよいし、別途成型されたコーティング層(フィルムなど)をラミネート転写する、あるいはスプレー塗工材などによる積層を行うこともできる。

[0029] 一方、本発明のインキに着色成分を含有する場合、グラフィックや、文字、写真などを表示する材料として用いることができる。着色成分としては、従来、染料や顔料が広く使用されているが、特に耐候性の面から顔料を用いる場合が多い。顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無彩色の顔料、または有彩色の有機顔料が使用できる。

[0030] カーボンブラックの具体例としては、デグサ社製「Special Black350、250、100、550、5、4、4A、6」「PrintexU、V、140U、140V、95、90、85、80、75、55、45、40、P、60、L6、L、300、30、3、35、25、A、G」、キャボット社製「REGAL400R、660R、330R、250R」「MOGUL E、L」、三菱化学社製「MA7、8、11、77、100、100R、100S、220、230」「#2700、#2650、#2600、#200、#2350、#2300、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#900、#850、#750、#650、#52、#50、#47、#45、#45L、#44、#40、#33、#332、#30、#25、#20、#10、#5、CF9、#95、#260」などを挙げることができる。

[0031] 有機顔料の具体例としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料、リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料、アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系有機顔料、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド、ペリレンスカ

ーレットなどのペリレン系有機顔料、イソインドリノンエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系有機顔料、ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系有機顔料、チオインジゴ系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、キノフタロンエローなどのキノフタロン系有機顔料、イソインドリンエローなどのイソインドリン系有機顔料、その他の顔料として、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

[0032] 有機顔料をカラーインデックス(C. I.)ナンバーで例示すると、C. I. ピグメントエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、185、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、C. I. ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、C. I. ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64、C. I. ピグメントグリーン7、36、C. I. ピグメントブラウン23、25、26等が挙げられる。上記顔料の中で、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、ベンズイミダゾロン系有機顔料、イソインドリノン系有機顔料、縮合アゾ系有機顔料、キノフタロン系有機顔料、イソインドリン系有機顔料等は耐光性が優れているため好ましい。

[0033] さらに他の色、たとえば白などにおいては、一般的な印刷用途、塗料用途のインキに用いられる顔料を使用することができ、発色性、耐光性などの点から必要に応じて選択することができる。

なお、顔料のインキ全体に対する比率は、インキ100重量部に対して、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどの有機顔料は、0.2重量部～15重量部の割合でまた、白の酸化チタンの場合は5重量部～40重量部の任意の割合で配合することが好ましい。

[0034] また本発明のインキには、フィラーや顔料の分散性およびインキの保存安定性を向上させるために顔料分散剤を添加するのが好ましい。顔料分散剤としては、水酸基

含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート等を用いることができる。

[0035] 分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Anti-Terra-U (ポリアミノアמידリン酸塩)」、「Anti-Terra-203/204 (高分子量ポリカルボン酸塩)」、「Disperbyk-101 (ポリアミノアמידリン酸塩と酸エステル)、107 (水酸基含有カルボン酸エステル)、110、111 (酸基を含む共重合物)、130 (ポリアמיד)、161、162、163、164、165、166、170 (高分子共重合物)」、「400」、「Bykumen」(高分子量不飽和酸エステル)、「BYK-P104、P105 (高分子量不飽和酸ポリカルボン酸)」、「P104S、240S (高分子量不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン系)」、「Lactimon (長鎖アミンと不飽和酸ポリカルボン酸とシリコン)」が挙げられる。

[0036] また、Efka CHEMICALS社製「エフカ44、46、47、48、49、54、63、64、65、66、71、701、764、766」、「エフカポリマー100 (変性ポリアクリレート)、150 (脂肪族系変性ポリマー)、400、401、402、403、450、451、452、453 (変性ポリアクリレート)、745 (銅フタロシアニン系)」、共栄社化学社製「フローレン TG-710 (ウレタンオリゴマー)」、「フローレンSH-290、SP-1000」、「ポリフローNo. 50E、No. 300 (アクリル系共重合物)」、楠本化成社製「ディスパロン KS-860、873SN、874 (高分子分散剤)、# 2150 (脂肪族多価カルボン酸)、# 7004 (ポリエーテルエステル型)」が挙げられる。

[0037] さらに、花王社製「デモールRN、N (ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、MS、C、SN-B (芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩)、EP」、「ホモゲノールL-18 (ポリカルボン酸型高分子)」、「エマルゲン920、930、931、935、950、985 (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)」、「アセタミン24 (ココナッツアミンアセテート)、86 (ステアリルアミンアセテート)」、アビシア社製「ソルスパーズ5000 (フタロシアニンアンモニウム塩系)、13940 (ポリエステルアミン系)、17000 (

脂肪酸アミン系)、24000、32000、39000、41000」、日光ケミカル社製「ニコール T106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IEX(ポリオキシエチレンモノステアレート)、Hexagline 4-0(ヘキサグリセリルテトラオレート)」等が挙げられる。

- [0038] 分散剤はインキ中に0.1~10重量%含まれることが好ましい。
- [0039] 本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは可塑剤、表面調整剤、紫外線防止剤、光安定化剤、酸化防止剤等の種々の添加剤を使用することができる。
- [0040] 本発明で用いる表面調整剤としては、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエステル変性メチルアルキルシロキサン、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエーテル変性シロキサン、アクリル系共重合体、フッ素変性ポリマー、シリコン変性ポリアクリル、シリコン変性アクリレート等を用いることができる。
- [0041] 表面調整剤の具体例としては、BYK Chemie社製「BYK-302、306、307、330、331、333、337、344、UV3500、UV3510(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン)」「BYK-310、370、UV3570(ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン)」「BYK-315(ポリエステル変性メチルアルキルシロキサン)」「BYK-320、325(ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン)」「BYK-352、354、355、358N、361N、357、392(アクリル系共重合体)」「TEGO Chemie社製「TEGO-RAD 2100、2200N、2250(シリコン変性アクリレート)」が挙げられる。
- [0042] 本発明において活性エネルギー線として紫外線を使用するときは、光ラジカル重合開始剤をインキ中に配合する。光重合開始剤としては、分子開裂型または水素引き抜き型のものが本発明に好適である。具体例としては、ベンゾインイソブチルエーテル、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、ベンジル、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、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、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が好適に用いられ、さらにこれら以外の分子開裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、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-メチルプロパン-1-オンおよび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-オン等を併用しても良いし、さらに水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等も併用できる。

[0043] また上記光ラジカル重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N, N-ジメチルベンジルアミンおよび4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の、前述の重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。もちろん、上記光ラジカル重合開始剤や増感剤は、紫外線硬化性化合物への溶解性に優れ、紫外線透過性を阻害しないものを選択して用いることが好ましい。

[0044] インクジェット方式ではドットで画像を描画するため、基材に着弾後短時間で硬化しなければドットが広がり、画像が滲んでしまう。従って、活性エネルギー線硬化型インクジェット方式のインキは速やかな硬化が必要となる。これを実現するために開始剤は吸収極大波長を長波長側に持つものと短波長側に持つものの2種類またはそれ以上の種類を用いる。複数の開始剤を用いることで、光源が発するエネルギーを効率よく利用でき、硬化性を向上させることができる。

[0045] 本発明のインクジェットインキには、インキの経時での安定性、記録装置内での機上の安定性を高めるため、ハイドロキノン、p-メキシフェノール、t-ブチルカテコール、ピロガロール、ブチルヒドロキシトルエン等の重合禁止剤をインキ中0.01~5重量%配合することが好ましい。

[0046] 本発明のインクジェットインキは、重合性モノマー、顔料分散剤と共に、顔料をサンドミル等の通常の分散機を用いてよく分散することにより製造される。予め顔料高濃度の濃縮液を作成しておいて重合性モノマーで希釈することが好ましい。通常の分散機による分散においても十分な分散が可能であり、このため、過剰な分散エネルギーがかからず、多大な分散時間を必要としないため、インキ成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインキが調製される。インキは、孔径3 μ m以下さらには、

1 μm 以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

[0047] 本発明のインクジェットインキは、25°Cでの粘度が5~50mPa・sと高めに調整することが好ましい。25°Cでの粘度が5~50mPa・sのインキは、特に通常の4~10kHzの周波数を有するヘッドから、10~50kHzの高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。

粘度が5mPa・s未満の場合は、高周波数のヘッドにおいて、吐出の追随性の低下が認められ、50mPa・sを越える場合は、加熱による粘度の低下機構をヘッドに組み込んだとしても吐出そのものの低下を生じ、吐出の安定性が不良となり、全く吐出できなくなる。

[0048] また、本発明のインクジェットインキは、ピエゾヘッドにおいては、10 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下の伝導度とし、ヘッド内部での電氣的な腐食のないインキとすることが好ましい。また、コンティニューアスタンプにおいては、電解質による伝導度の調整が必要であり、この場合には、0.5ms/cm以上の伝導度の調整する必要がある。

[0049] 本発明のインクジェットインキを使用するには、まずこのインクジェットインキをインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから基材上に吐出し、その後紫外線または電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上の組成物は速やかに硬化する。

印刷基材には、特に限定はないが、ポリカーボネート、硬質塩ビ、軟質塩ビ、ポリスチレン、発砲スチロール、PMMA、ポリプロピレン、ポリエチレン、PETなどのプラスチック基材やこれら混合または変性品、並びにガラス、ステンレスなどの金属基材、木材が挙げられる。

また、上記基材に印刷した後、加工を行う場合、その加工温度などの加工条件は、必要に応じて設定することができる。

[0050] なお、活性エネルギー線の光源としては、紫外線を照射する場合には、例えば高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、紫外線レーザー、および太陽光を使用することができる。また、電子線を活性エネルギー線として用いる場合、上記開始剤や増感剤を除いて配合することにより、電子線硬化用インキとして調製可能である。

[0051] 本発明のインキは、顔料の異なる複数、例えば4種、5種、6種、7種などのインキのセットとして用いることができる。例えば、4種であれば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、あるいは、イエロー、マゼンタ、シアン、ホワイトなどが例示できる。

[0052] 活性エネルギー線硬化型インクジェットインキの $\tan \delta$ さらにはRa値を制御することで、密着性および可撓性に優れた活性エネルギー線硬化型インクジェットインキを提供することができた。具体的な用途としては、インクジェット印刷後変形加工を行う用途を要求される印刷が挙げられる。本発明により変形加工のときにひび割れを起こすことがなくなり、これまでにない形状への印刷物の加工が可能となった。

実施例

[0053] 以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「重量部」を表す。

[0054] まず、下記のような配合で顔料分散体Aを作成した。以下分散体は、モノマーに顔料および分散剤を投入し、ハイスピードミキサー等で均一になるまで攪拌後、得られたミルベースを横型サンドミルで約1時間分散して作成した。

・LIONOL BLUE FG-7400G (東洋インキ製造社製 フタロシアニン顔料)

30部

・ソルスパーズ32000 (ルーブリソール社製 顔料分散剤) 9部

・フェノキシエチルアクリレート 61部

[0055] また、下記のような配合で顔料分散体Bを作成した。分散体の製造方法は、分散体Aと同様の製造方法で作成した。

・Novoperm Yellow P-HG (クラリアント社製 Benzimidazolone顔料) 35

部

・ソルスパーズ24000 (ルーブリソール社製 顔料分散剤) 7部

・フェノキシエチルアクリレート 58部

[0056] また、下記のような配合で顔料分散体Cを作成した。分散体の製造方法は、分散体Aと同様の製造方法で作成した。

・Hostaperm Red E5B02 (クラリアント社製 キナクリドン顔料) 20部

・ソルスパーズ24000 (ルーブリソール社製 顔料分散剤) 6部

・フェノキシエチルアクリレート 74部

[0057] また、下記のような配合で顔料分散体Dを作成した。分散体の製造方法は、分散体Aと同様の製造方法で作成した。

・Special Black 350(デグサ社製 カーボンブラック顔料) 30部

・ソルスパーズ32000(ルーブリソール社製 顔料分散剤) 6部

・フェノキシエチルアクリレート 64部

[0058] また、下記のような配合で顔料分散体Eを作成した。分散体の製造方法は、分散体Aと同様の製造方法で作成した。

・タイペークPF740(石原産業社製 シリカ処理1.0%、アルミナ処理2.0%の白顔料) 40部

・アジスパーPB821(味の素ファインテクノ社製 顔料分散剤) 2部

・フェノキシエチルアクリレート 58部

[0059] 実施例1

表1の原料を表の上から順次攪拌しながら添加した。2時間の攪拌の後、溶解残りが無いことを確認し、メンブランフィルターで濾過を行い、ヘッドつまりの原因となる粗大粒子を除去し、インキを作成した。このインキをインクジェット吐出装置によりポリエチレン板上に吐出した。吐出の直後、ハリソン東芝ライティング社製120W/cm、高圧水銀ランプ1灯、コンベア速度5m/min、照射距離10cm、1Passで紫外線硬化し、塗膜を得た。24時間後、ポリエチレン板より塗膜をゆっくりとはがし、動的粘弾性の測定を行った。また、Ra値を測定するためにポリカーボネート板上に吐出し、吐出の1分後、イソプロピルアルコールによりポリカーボネート板を洗浄し、インキを除去した。さらに、密着性および可撓性を判断するために膜厚10 μ mになるようにポリカーボネート板上に吐出、硬化し、塗膜を得た。

[0060] 実施例2～5

実施例1と同様に表1記載の通りにインキを作成し、印刷、硬化を行った。

[0061] 比較例1～5

実施例1と同様に表2記載の通りにインキを作成し、印刷、硬化を行った。

[0062] 評価方法

得られたポリエチレン上の塗膜を24時間後に幅5mm、長さ30mmに正確に切り取り、ゆっくりはがし、DMS6100(SII社製)に取り付け測定を行った。測定条件は、測定振幅1Hz、加熱速度2°C/min、-30°C~180°Cの温度範囲で測定を行った。得られたプロファイルから、Tan δ のピークトップ温度を求め、ガラス転移温度とした。また、ガラス転移温度でのtan δ の値を読み取った。

- [0063] インキを除去したポリカーボネート板を十分に乾燥の後、NewView 5300(ZYG O社製)により表面の観察を行い、算術平均粗さRa値を求めた。
- [0064] 得られたポリカーボネート上の塗膜は、打ち抜き機(Dumbbell社製)を用いて基材ごとダンベル形状に打ち抜き、得られたテストピースをテンシロン(UCT-1T:ORIENTEC社製)を用いて170°Cに加熱し、歪み速度2/minで基材ごと引張り試験を行った。塗膜の破断点はロードセルから得られる張力変化からとらえることが困難であったため、目視で塗膜表面の破断を確認した時点での伸びを%として表記した。
- [0065] 基材への密着性は、硬化後の塗膜を1mm間隔で100マスにクロスカットした部分にセロハンテープを貼り付け、上面から消しゴムでこすり、セロハンテープの塗工面への密着を充分に行った後、セロハンテープを90°で剥離させたときの塗膜の基材への密着の程度から判断した。評価基準は以下の通りである。
- :100マス中全く剥離が観察されない場合
 - △:100マス中100マス残っているが、塗膜表面の剥がれや、マスのエッジに破損が観察された場合
 - △:100マス中1~50マス剥離した場合
 - △×:100マス中51~99マス剥離した場合
 - ×:100マス中100剥離した場合
- [0066] インキの処方配合、評価結果は表1、表2の通りであった。
- 実施例1~5は、tan δ を2以上に制御した結果、延伸率が全て100%を上回り、密着性にも優れた結果を示した。これは高いtan δ が延伸時の応力を緩和することを示し、この効果により基材の変形に対する硬化膜の追随性が向上し、従来の活性エネルギー線硬化型インキの技術では困難であった高い延性を実現している。
- [0067] 比較例1~5ではtan δ が1以下であるため延伸時の応力を緩和することができず

硬化膜が破断し、延伸率は20%以下と低く、また密着性も悪い。これらの場合、延伸加工における大きく変形を要求される加工だけでなく、打ち抜き加工や、折り曲げ加工などの比較的小さく変形を要求される加工においてもヒビや破損を生じ製品として不合格品となる。比較例2、4、5ではRa値が高い値であり、物理的なアンカー効果があるにもかかわらず $\tan \delta$ が1以下であるため密着性は悪い。

[0068] また、実施例2記載のインキを用いて印刷した後、実施例5のインキで積層コーティングした印刷物の延性は182%を示し、必要かつ十分な性能を示した。さらに、実施例2記載のインキを実施例1～3の何れかのインキ、または実施例4記載のインキを実施例5記載のインキに置き換えても40%以上の高い延性を示した。

[0069] [表1]

[0070] [表2]

配合物	実施例1 モノマー 配合量 比率	実施例2 モノマー 配合量 比率	実施例3 モノマー 配合量 比率	実施例4 モノマー 配合量 比率	実施例5 モノマー 配合量 比率
分散体A(Cyan)	22.5				
分散体B(Yellow)		15.0			
分散体C(Magenta)					
分散体D(Black)			45.0		
分散体E(White)					
2-ヒドロキシエチルアクリレート	42.0	17.5	35.0	70.0	27.0
ビニルカプロラムタム	14.0	29.8	75.3	70.0	49.1%
イソボルニアクリレート	19.0	62.5	8.0	16.8	8.0
M5700		65.0	8.0	9.9	16.8%
イソオクチルアクリレート			8.0	10.0	8.0
					10.0%
MPGDA2PO	2.5	5.0	4.0	3.2	4.0
Kayarad R-551	100	100	100	100	100
	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Lucirin TPO	5	5	5	5	5
ESACURE ONE					
IRGACURE 819			3		3
IRGACURE 907	5	5		3	
BHT	1	1	1	1	1
ソルバインCL					
単官能モノマー比	97.2%	94.8%	95.1%	96.8%	92.7%
多官能モノマー比	2.8%	5.2%	4.9%	3.2%	7.3%
tan δ	2.13	2.62	3.23	2.40	2.98
Ra値	155	182	178	178	169
ガラス転移温度	31.0	25.6	34.4	35.7	33.6
延伸率	190%	143%	110%	173%	157%
密着性	○	○△	○	○	○

注釈)
 MPGDA2PO :ジプロキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート
 Kayarad R-551 :エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート
 M5700 :2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート
 Lucirin TPO :2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド
 ESACURE ONE :オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルフェニル)フェニル)プロパン)
 IRGACURE 819 :ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド
 IRGACURE 907 :2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-メルフォリプロパン-1-オン
 BHT :ジプロキシルヒドロキソトルエン

配合物	比較例1 配合量 モノマー 比率	比較例2 配合量 モノマー 比率	比較例3 配合量 モノマー 比率	比較例4 配合量 モノマー 比率	比較例5 配合量 モノマー 比率
染料	100	22.5	130	6.5	
分散体A (Cyan)					
分散体B (Yellow)					
分散体C (Magenta)					
分散体D (Black)					
分散体E (White)					
2-エチルヘキシルアクリレート	14.0	31.0	2.0	25.0	25.0
N-ビニルカプロラムタム	12.0	9.5	10.0	9.5	20.0
インボニルアクリレート	0.0	4.5	28.0	5.0	15.0
M5700		4.5	4.5	4.7	5.0
イソオクチルアクリレート				5.0	5.1
NPGDA2PO	59.0		38.0		
Kayrad R-551	5.0		4.5		
HDDA		23.5	26.0	49.0	35.0
TPGEOTA		4.5	5.0		
Lucirin TPO	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
IRGACURE 819	5	5	5	5	5
IRGACURE 907	5	5	5	5	5
BHT	1	1	1	1	1
単官能モノマー比	33.4%	69.1%	56.0%	49.8%	65.0%
多官能モノマー比	66.6%	30.9%	44.0%	50.2%	35.0%
tan δ	0.64	0.89	0.93	0.64	0.37
ガラス転移温度	43	147	26	86	82
延伸率	40.6	39.5	50.4	41.1	48.8
密着性	16%	16%	20%	15%	10%
	x	x	x	x	x

注釈)
 NPGDA2PO :ジプロキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート
 Kayrad R-551 :エトキシ化またはプロキシ化ビスフェノールAジアクリレート
 HDDA :1,6-ヘキサジジオールジアクリレート
 TPGEOTA :エトキシ化トリプロピレングリコールトリリアクリレート
 M5700 :2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート
 Lucirin TPO :2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド
 IRGACURE 819 :ビス(2,4,6-トリメチルペンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド
 IRGACURE 907 :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
 BHT :ジブチルヒドロキシトルエン

請求の範囲

- [1] 重合性モノマーを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインキであつて、該インキを硬化させた硬化膜を振動周波数1Hz下の条件で測定したときの損失正接($\tan \delta$)がガラス転移温度において2以上であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。
- [2] インキのポリカーボネート基材に対する浸食の程度が、該インキをポリカーボネート基材に塗工し、1分後に該インキを除去したときに、該ポリカーボネート表面の算術平均粗さ(Ra)値を150~300nm変化させることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。
- [3] インキの硬化膜のガラス転移温度が25~60℃であることを特徴とする請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。
- [4] インキが、重合性モノマー全体に対して、単官能モノマーを90~99.99重量%および多官能モノマーを0.01~10重量%含有する請求項1~3いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。
- [5] 重合性モノマーの30~99.99重量%が、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、または、フェノキシポリエチレンポリプロピレングリコールアクリレートである請求項1~4いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。
- [6] 重合性モノマーの0.01~30重量%が、N-ビニルカプロラクタムである請求項1~5いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ。
- [7] 印刷基材に、請求項1~6いずれか記載の活性エネルギー線硬化型インキで印刷してなる印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/322492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D11/00(2006.01) 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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.
P, X	JP 2005-539390 A (Avecia Ltd.), 22 December, 2005 (22.12.05), Full text & WO 2004/028225 A	1-4, 7
P, X	JP 2006-131883 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 May, 2006 (25.05.06), Full text & WO 2006/041003 A1	1-4, 7
X Y	JP 2004-99796 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 02 April, 2004 (02.04.04), Full text (Family: none)	1-5, 7 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 15 December, 2006 (15.12.06)	Date of mailing of the international search report 26 December, 2006 (26.12.06)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/322492

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 2005-532445 A (Sericol Ltd.), 27 October, 2005 (27.10.05), Full text & WO 2004/005412 A2	1-5, 7 6
X Y	JP 2004-175906 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 24 June, 2004 (24.06.04), Full text & US 2004/99170 A1	1-4, 7 5, 6
X Y	JP 2001-311022 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text (Family: none)	1-4, 7 5, 6
Y	JP 2005-154537 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 16 June, 2005 (16.06.05), Full text (Family: none)	5
Y	WO 2005/026270 A1 (Sun Chemical B.V.), 24 March, 2005 (24.03.05), Full text & EP 1668084 A1	5, 6

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(2006.01) 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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
P, X	J P 2 0 0 5 - 5 3 9 3 9 0 A (アベシア リミテッド) 2 0 0 5 . 1 2 . 2 2、全文 & W O 2 0 0 4 / 0 2 8 2 2 5 A 1	1-4, 7
P, X	J P 2 0 0 6 - 1 3 1 8 8 3 A (日立マクセル株式会社) 2 0 0 6 . 0 5 . 2 5、全文 & W O 2 0 0 6 / 0 4 1 0 0 3 A 1	1-4, 7
X	J P 2 0 0 4 - 9 9 7 9 6 A (コニカミノルタホールディング)	1-5, 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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 15. 12. 2006	国際調査報告の発送日 26. 12. 2006
----------------------------	----------------------------

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) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V	3 6 4 9
---	--	-----	---------

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
Y	ス株式会社) 2004. 04. 02、全文 (ファミリーなし)	6
X Y	JP 2005-532445 A (セリコル リミテッド) 2005. 10. 27、全文 & WO 2004/005412 A2	1-5, 7 6
X Y	JP 2004-175906 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 06. 24、全文 & US 2004/99170 A1	1-4, 7 5, 6
X Y	JP 2001-311022 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 11. 09、全文 (ファミリーなし)	1-4, 7 5, 6
Y	JP 2005-154537 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2005. 06. 16、全文 (ファミリーなし)	5
Y	WO 2005/026270 A1 (Sun Chemical B. V.) 2005. 03. 24、全文 & EP 1668084 A1	5, 6