

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6560505号
(P6560505)

(45) 発行日 令和1年8月14日(2019.8.14)

(24) 登録日 令和1年7月26日(2019.7.26)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D	11/30	(2014.01)	C O 9 D 11/30
B41J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1
B41M	5/00	(2006.01)	B 4 1 J 2/01 1 2 9
			B 4 1 M 5/00

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-37077 (P2015-37077)	(73) 特許権者	000105947
(22) 出願日	平成27年2月26日(2015.2.26)		サカタインクス株式会社
(65) 公開番号	特開2016-160275 (P2016-160275A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
(43) 公開日	平成28年9月5日(2016.9.5)	(74) 代理人	100122954
審査請求日	平成30年2月15日(2018.2.15)		弁理士 長谷部 善太郎
		(74) 代理人	100162396
			弁理士 山田 泰之
		(74) 代理人	100194803
			弁理士 中村 理弘
		(72) 発明者	廣瀬 忠司
			大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニルホルムアミドを実質的に含まず、エーテル基含有単官能モノマーを光重合性成分の総質量に対して0.1~20質量%含有し、ベンジルアクリレートを含む環状構造含有単官能モノマーを光重合性成分の総質量に対して35~70質量%含有し、かつ、多官能モノマーを光重合性成分の総質量に対して5~40質量%含有する光重合性成分と、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を光重合性成分の総質量に対して3~20質量%含有し、二酸化チタンを含有し、25における粘度が100mPa・s以下である光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物。

【請求項2】

前記エーテル基含有単官能モノマーが、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノールアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、2-メトキシエチルアクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、前記ベンジルアクリレート以外の環状構造含有単官能モノマーが、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノールアクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレートから選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物。

【請求項3】

前記多官能モノマーが1,6-ヘキサジオールジ(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、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、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から選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物。

【請求項4】

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白色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白色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白色インク組成物に、発光ダイオードを光源とし、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。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光硬化型インクジェット印刷用白色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(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、耐溶剤性、耐擦性、吐出安定性、貯蔵安定性が良好である光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物に関する。

【背景技術】

20

【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、野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】

上記の野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ク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)。

30

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。

40

【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

50

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。

【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号公報

【特許文献3】特開2012-116934号公報

10

【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、耐溶剤性、耐擦性、吐出安定性、貯蔵安定性が良好である光硬化型インクジェット印刷用白色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白色インク組成物の光重合性成分として、ビニルホルムアミドを実質的に含有せず、エーテル基含有単官能モノマーと、環状構造含有単官能モノマーを、光重合性成分の総質量に対して特定量含有させ、多官能モノマーを特定量含有させ、光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキサイド系化合物を含有させ、さらに、二酸化チタンを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。

20

【0008】

すなわち、本発明は、（1）ビニルホルムアミドを実質的に含まず、エーテル基含有単官能モノマーを光重合性成分の総質量に対して0.1～20質量%含有し、環状構造含有単官能モノマーを光重合性成分の総質量に対して35～70質量%含有し、かつ、多官能モノマーを光重合性成分の総質量に対して5～40質量%含有する光重合性成分と、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を光重合性成分の総質量に対して3～20質量%含有し、二酸化チタンを含有し、25℃における粘度が100mPa・s以下である光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物である。

30

また、本発明は、（2）前記エーテル基含有単官能モノマーが、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノールアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、2-メトキシエチルアクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、前記環状構造含有単官能モノマーが、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エチレンオキサイド変性フェノールアクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレートから選ばれる少なくとも1種である、上記（1）項に記載の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物である。

40

また、本発明は、（3）前記多官能モノマーが1,6-ヘキサンジオールジ（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、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、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から選ばれる少なくとも1種である、上記（1）項又は（2）項に記載の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物である。

また、本発明は、（4）上記（1）項～（3）項のいずれかに記載の光硬化型インクジ

50

ェット印刷用白色インク組成物を用いるインクジェット記録方法であって、前記光硬化型インクジェット印刷用白色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白色インク組成物に、発光ダイオードを光源とし、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白色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、耐溶剤性、耐擦性、吐出安定性、貯蔵安定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。

10

【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白色インク組成物(以下、本発明の白色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発生する、発光ダイオードから照射される光」と定義する。

本発明の白色インク組成物は、少なくとも光重合性成分、二酸化チタン、及びアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を含有する。

【0011】

20

<光重合性成分>

本発明の白色インク組成物は、光重合性成分として、ビニルホルムアミドを実質的に含まず、エーテル基含有単官能モノマー、環状構造含有単官能モノマー、多官能モノマーの3成分を含有する。

ここで、ある1種の化合物が、これらの3成分の内の複数に包含されても良く、いずれか1成分のみに包含されても良い。

【0012】

上記光重合性成分中に、ビニルホルムアミドを実質的に含まないことによって、本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物が顔料分散工程を経て製造される場合に、吐出安定性及び貯蔵安定性が良好となる。また、上記光重合性成分中に、エーテル基含有単官能モノマー、環状構造含有単官能モノマー、多官能モノマーを特定量含有させることにより、25における粘度が100mPa・s以下であり、光硬化性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(薄膜での硬化性)に優れ、ポリ塩化ビニル系シート等に対する密着性、吐出安定性が良好となる。

30

なお本発明において、ビニルホルムアミドを実質的に含まないこととは、本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物中のビニルホルムアミドの濃度が、光重合性成分の総質量に対して2質量%以下であることであり、さらに1質量%以下、より少なくは0.5質量%以下、最も少なくは0質量%の場合である。

【0013】

上記エーテル基含有単官能モノマーとしては、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)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(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノール(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート及びこれらがエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドで変性されたもの等が挙げられる。これらのエーテル基含有単官能モノマーは、一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

40

エーテル基含有単官能モノマーの含有量は、光重合性成分の総質量に対して0.1～20質量%、好ましくは、5～15質量%である。上記エーテル基含有単官能モノマーの含

50

有量が0.1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白色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、20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白色インク組成物を用いて形成した印刷物のイソプロピルアルコール等の溶剤に対する耐溶剤性が低下する傾向となる。

【0014】

上記環状構造含有単官能モノマーとしては、エーテル基含有単官能モノマーの具体例として記載した、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性フェノール(メタ)アクリレート、エーテル基含有単官能モノマー以外の具体例としてベンジル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等が例示できる。これら環状構造含有単官能モノマーは、一種又は必要に応じて二種以上用いてもよい。

10

本発明において、環状構造含有単官能モノマーの含有量は、光重合性成分の総質量に対して35~70質量%、好ましくは35~65質量%である。光重合性成分の総質量に対して35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白色インク組成物のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が低下する傾向となり、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白色インク組成物を用いて形成した印刷物の耐擦性、耐溶剤性が低下する傾向となる。

【0015】

上記多官能モノマーとしては、1,6-ヘキサンジオールジ(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、ジエチレングリコールジアクリレート、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、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキシド付加物のトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、ジエチレングリコールジビニルエーテル、グリセリルエトキシトリアクリレート、グリセリルプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、各種ウレタンアクリレート、各種ポリエステルアクリレート等が例示できる。

20

30

本発明において、多官能モノマーの含有量は、光重合性成分の総質量に対して5~40質量%、好ましくは、5~35質量%である。多官能モノマーの含有量が5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白色インク組成物を用いて形成した印刷物のイソプロピルアルコール等の溶剤に対する耐溶剤性が低下する傾向となる。一方、40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白色インク組成物を用いて形成した印刷物のポリ塩化ビニル系シートに対する密着性が低下する傾向となる。

【0016】

なお、上記エーテル基含有単官能モノマー、環状構造含有単官能モノマー、アミノ基含有多官能モノマー、トリメチロールプロパン骨格含有モノマーの各種モノマーのうちの2種以上のモノマーに該当する化合物を使用する場合には、その化合物はこれら各種モノマーそれぞれのモノマーとして扱われる。

40

さらに、本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色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、イソブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソデシルアクリレート等の低粘度の光重合性成分、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、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロ

50

キシブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(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。

【0017】

<アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物は、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を含有する。

アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、450~300nm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)を使用する。なお、上記「450~300nmの波長の光により開始剤機能が発現する」とは、450~300nm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

10

う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白色インク組成物に、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)-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、光重合性成分の総質量に対して3~20質量%の範囲であり、より好ましくは10~20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

20

【0018】

<増感剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物には、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、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

30

明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物の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-ジプトキシアントラセン、9,10-ジエ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、アントラセン誘導体では、DBA、DE

40

A(川崎化成工業社製)、チオキサントン系増感剤では、DETX、ITX(Lambson社製)等が例示できる。

増感剤の含有量は、光重合性成分の総質量に対して0~4質量%の範囲である。4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白色インク組成物を黄色に変色させる場合があるため、好ましくない。

【0019】

<二酸化チタン>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物は、二酸化チタンを含有する。二酸化チタンとしては、従来からインクジェット用インクに使用されているもので、ルチル型、アナターゼ型等の各種の酸化チタンが使用できる。

50

本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物における二酸化チタンの含有量は、光硬化型インクジェット印刷用白色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。二酸化チタンの含有量が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白色インク組成物の粘度特性に悪影響を与える傾向がある。

【0020】

<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白色インク組成物は、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、本発明の白色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。

10

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、本発明の白色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でない場合もある。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。

20

【0021】

<界面活性剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物は、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。

30

本発明の白色インク組成物における、界面活性剤の含有量は0.005～1.0質量%である。0.005質量%未満であると、本発明の白色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、本発明の白色インク組成物中に泡が増加し吐出安定性が低下する。

【0022】

<添加剤>

本発明の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物には、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。

40

【0023】

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白色インク組成物は、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、本発明の白色インク組成物は、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白色インク組成物は、25における粘度が、100 mPa・s以下である。さらに光硬化型インクジェット印刷用白色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應す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

50

産業社製)を用いて、25、20rpm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白色インク組成物は、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、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事ができる。

【0024】

本発明の白色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、二酸化チタン、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白色インク組成物の組成となるように、光重合性成分、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、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。

本発明の白色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。

【0025】

本発明の白色インク組成物を印字、硬化する方法として、具体的には、本発明の白色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白色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、本発明の白色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、1~60µm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白色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。

本発明の白色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、コンティニューアスタ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、本発明の白色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の範囲である紫外線を発生する発光ダイオード(LED)である。

【0026】

(実施例)

<実施例1~3及び比較例1~8>

光硬化型インクジェット印刷用白色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>

ソルスパーS56000(ルーブリゾール社製)

<光重合性成分>

ビスコート#160:ベンジルアクリレート(大阪有機化学工業社製)

ビームセット770:ビニルホルムアミド(荒川化学工業社製)

SR285:テトラヒドロフルフリルアクリレート(サートマー社製)

SR454:トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のトリアクリレート

10

20

30

40

50

(サートマー社製)

SR440 : イソデシルアクリレート(サートマー社製)

SR508 : ジブロピレングリコールジアクリレート(サートマー社製)

<アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤>

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)

<非アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤>

IRGACURE 184 : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン (BASF社製)

<増感剤>

DETX : 2, 4 - ジエチルチオキサントン (Lambson社製)

<添加剤>

UV - 22 : Irgastab UV 22 : 2, 6 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - (フェニルメチレン) - 2, 5 - シクロヘキサジン - 1 - オンとグリセロールトリアクリレートの混合物(質量比20 : 80) (BASF社製)

BYK - 315 : シリコーン系添加剤 (BYK Chemie社製)

【0027】

<白インク組成物>

二酸化チタンと顔料分散剤(ソルスパス56000)と光重合性成分(ビスコート#160)とを、配合比率(質量比率)が40/4/56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0.5mm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1~3及び比較例1~8の光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物を得た。

【0028】

[インク組成物の粘度の測定]

実施例1~3及び比較例1~8で得られた各光硬化型インクジェット印刷用白色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20rpmの条件で、粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0029】

[インク組成物の性能評価]

(通常膜厚)

実施例1~3及び比較例1~8で得られた光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物を、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、耐溶剤性、耐擦性を評価した。結果を表1に示す。

【0030】

(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。

【0031】

(密着性)

表面のタックがなくなるまで硬化させた各白色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

10

20

30

40

50

：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

【0032】

(耐溶剤性)

学振型堅牢度試験機(大栄科学精器製作所製)を用いて、イソプロピルアルコールをしみ込ませた晒し布で500gの荷重をかけて、20回白色インク組成物の硬化塗膜を擦ったときの、硬化塗膜の溶解の具合を判断するために、晒し布の汚染と擦られた硬化塗膜面の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。

：晒し布の汚染、硬化塗膜の損耗が共に認められない

：晒し布が汚染されるが、硬化塗膜の損耗が観察されない

×：晒し布が汚染され、硬化塗膜の損耗もある

【0033】

(耐擦性)

学振型堅牢度試験機(大栄科学精器製作所製)を用いて、晒し布で500g×200回塗膜を擦ったときの、塗膜の取られ具合を目視で観察し、以下の基準で評価した。

：塗膜の取られ無し

：塗膜の表面に傷がある

×：塗膜が取られ基材がみえる

【0034】

(吐出安定性)

25の雰囲気温度下に、低粘度インク用のインクジェットノズルを備えたインクジェット記録装置と、実施例1~3及び比較例1~8で得られた各白色インク組成物とを24時間置き、インクジェット記録装置及び各白色インク組成物の温度を25とした。その後25の雰囲気温度下で、各白色インク組成物を用いてPVC80(リンテック社製)上に、連続的に印字して、吐出安定性の評価を行い、以下の基準で評価した。

：印刷の乱れがなく、安定して吐出できる

×：印刷の乱れがある、又は安定して吐出できない

【0035】

(貯蔵安定性)

実施例1~3及び比較例1~8で得られた各白色インク組成物をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して40で7日間保存した後の状態を、下記評価基準に従って評価した。

：増粘、沈降物が共に認められない

：軽く振ると元に戻る程度の増粘や沈降物が認められる

×：強く振っても元に戻らない程度の増粘や沈降物が認められる

【0036】

(薄膜でのLED硬化性)

実施例1~3及び比較例1~8で得られた光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物を、PVC80(リンテック社製)に#3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を評価した。結果を表1に示す。

(UV-LED光ランプを利用した時の硬化性)

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。

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例			比較例							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
ホワイトコンクベース	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
SR285	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0		20.0	12.0	12.0	12.0	12.0
ビスコート#160	21.9	31.9	31.9	11.9	1.9	33.9	13.9	37.5	21.9	21.9	15.9
SR508	20.0	10.0		20.0	20.0	20.0	20.0	4.4	2.0	20.0	20.0
SR454			10.0								
SR440					20.0				18.0		
ビームセット770				10.0							
TPO	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	1.8	18.0
IRGACURE184										10.2	
DETX	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
UV-22	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BYK-315	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
エーテル基含有単官能モノマー質量 ／光重合性成分総質量	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	0.0%	27.5%	16.5%	16.5%	16.5%	18.0%
環状構造含有単官能モノマー質量 ／光重合性成分総質量	49.8%	63.5%	63.5%	36.0%	22.2%	49.8%	49.8%	71.2%	49.8%	49.8%	45.2%
多官能モノマー質量 ／光重合性成分総質量	27.5%	13.8%	13.8%	27.5%	27.5%	27.5%	27.5%	6.1%	2.8%	27.5%	30.0%
アシルフオスフィンオキサイド系光重合開始剤質量 ／光重合性成分総質量	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	16.5%	2.5%	27.0%
粘度 (mPa・s, 25°C)	6.8	6.7	6.8	6.8	6.9	7.0	6.7	6.6	6.6	6.7	6.8
LED硬化性(照射回数)	1	1	1	1	1	2	1	1	1	3	1
密着性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
耐擦性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
吐出安定性	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
貯蔵安定性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	×
薄膜でのLED硬化性(照射回数)	1	1	1	1	1	3	1	1	1	5	1

上記表 1 に示す結果によれば、本発明の通りの光硬化型インクジェット印刷用白色インク組成物である実施例 1 ~ 3 によれば、LED 硬化性、密着性、耐溶剤性、耐擦性、吐出安定性、貯蔵安定性及び薄膜での LED 硬化性に優れる。

しかしながら、ビニルホルムアミドを含有する比較例 1 によると、貯蔵安定性に劣る結果となった。エーテル基含有単官能モノマーを含まない比較例 3 によると、薄膜を含む LED 硬化性に劣る結果となり、過剰に含有させた比較例 4 によると、耐溶剤性に劣る結果となった。環状構造含有単官能モノマーの含有量が少ない比較例 2 によると、密着性に劣る結果となり、過剰に含有させた比較例 5 によると、耐溶剤性及び耐擦性に劣る結果となった。多官能モノマーの含有量が少ない比較例 6 によると、耐溶剤性及び耐擦性に劣る結果となった。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少ない比較例 7 によると、薄膜を含む LED 硬化性に劣る結果となり、過剰に含有させた比較例 8 によると、貯蔵安定性に劣る結果となった。

【 0 0 3 9 】

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白色インク組成物とすることにより、LED 硬化性、密着性、耐溶剤性、耐擦性、吐出安定性、貯蔵安定性及び薄膜での LED 硬化性に優れるという効果を奏することがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 福家 和弘
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタイムクス株式会社内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開2013-142151(JP,A)
特開2012-140491(JP,A)
特開2011-137069(JP,A)
特開2011-122063(JP,A)
特開2010-006886(JP,A)
特開2013-060548(JP,A)
特開2008-045147(JP,A)
特開2011-052107(JP,A)
特開2014-084415(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 13/00
B41J 2/01
B41M 5/00