

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6051706号
(P6051706)

(45) 発行日 平成28年12月27日 (2016. 12. 27)

(24) 登録日 平成28年12月9日 (2016. 12. 9)

(51) Int. Cl. F I
C09D 11/322 (2014. 01) C O 9 D 11/322
B 4 1 M 5/00 (2006. 01) B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J 2/01 (2006. 01) B 4 1 J 2/01 5 O 1

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-199040 (P2012-199040)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキ S Cホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	平成24年9月11日 (2012. 9. 11)	(73) 特許権者	711004436 東洋インキ株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(65) 公開番号	特開2014-55198 (P2014-55198A)	(72) 発明者	岡本 真由子 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ株式会社内
(43) 公開日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)	(72) 発明者	今野 徹 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ株式会社内
審査請求日	平成27年9月4日 (2015. 9. 4)	(72) 発明者	城内 一博 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ株式会社内

最終頁に続く

(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組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料前駆体および顔料合成時の副生成物の含有量が5重量%以下であるイソインドリン系顔料(2)と、顔料分散剤と、モノマーとを含有す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であって、

モノマーが、EOまたはPOを主骨格としたモノマーをインキ全量中に40~90重量%含有し、

前記EOまたはPOを主骨格としたモノマーが、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA)、ジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、および、トリエチレングリコールジビニルエーテル(DVE-3)から選択される少なくとも1種を含有す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。

【請求項 2】

イソインドリン系顔料(2)が、C.I. Pigment Yellow 185であ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。

【請求項 3】

さらに、有機溶剤をインキ全量中に10重量%以下含有す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。

【請求項 4】

合成後のイソインドリン系顔料(1)を溶剤で洗浄し、顔料前駆体および顔料合成時の副生成物の含有量が5重量%以下であるイソインドリン系顔料(2)を得、前記イソイン

ドリン系顔料(2)と、顔料分散剤と、モノマーとを混合す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の製造方法であって、

モノマーが、EOまたはPOを主骨格としたモノマーをインキ全量中に40～90重量%含有し、

前記EOまたはPOを主骨格としたモノマーが、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA)、ジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、および、トリエチレングリコールジビニルエーテル(DVE-3)から選択される少なくとも1種を含有す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の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型着色インクジェットインキに関する。特に従来と比較し長期間の射出特性に優れ、且つ高い色再現性と高い生産性を両立させたインキの提供に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、活性エネルギー線硬化型インクジェットインキは、その溶剤タイプと比較し、乾燥性の速さから高速印字型のサイネージプリンタに、または基材密着性に優れる面から、多種基材対応のフラットベット型プリンタに搭載され、用途に応じた配合の開発が進められてきた。

20

【0003】

これらプリンタは、ヘッドをスキャンさせることで、大型化、厚膜化、高濃度化に対応させることができた。近年、ヘッドの技術進展により、高周波数で微小の液滴を射出することのできるヘッド技術が確立されてきた。この技術の実現により、生産性、画質の面で劣っていたインクジェット印刷が、デジタル化のメリットを併せて既存の印刷方式を代替する可能性が高まった。

【0004】

しかし、既存の印刷方式からインクジェット印刷方式への代替の実現には、従来にも増して高周波数適性に優れ、かつ低粘度、高感度、長期射出特性の良好なインキの開発が必要であった。高周波数適性、高感度、長期間の安定した射出特性は生産性の向上に寄与し、既存印刷に劣らない生産性を得るためにインキに求められる仕様である。低粘度化は、着弾精度の向上に寄与し、高精細な画質を得るためにインキに求められる仕様である。それに加え、インクジェット印刷を従来のオフセット印刷の代替として使用するにあたり、色再現性の向上も求められている。しかしながら、特に活性エネルギー線硬化型インクジェットインキにおいては、画像の色再現性、硬化性、吐出安定性などの要求される全ての特性を満足することは非常に難しい。

30

広い色再現性を得ようとして、インク組成物液滴付与量を増やした場合は、硬化膜の割れによる画像の乱れや定着性の悪化が懸念される。また、広い色再現性を得ようとして、顔料濃度を上げてインク組成物を作製した場合は、インク組成物が高粘度になったり、また、インク組成物中の粗大粒子の濃度が高くなったりして、長時間の吐出安定性が問題となる場合がある。つまり、広い色再現性を得るためには少ない顔料濃度でオフセット印刷レベルの色再現性を発現しうる顔料の選定が重要なポイントとなるのである。

40

【0005】

文献1では、通常使用されるマゼンタ、イエロー、シアンインクに加えて、水溶性オレンジ色素及び/又は緑色素及び/又はバイオレット色素を含むオレンジインク及び/又は緑インク及び/又はバイオレットインクを含んで成るカラー印刷用カラーインクジェットインクセットにより従来技術のインクセットよりも優れた色域を有する画像を生成できるインクセットを提供する方法が提案されている。しかし、インク色数の増加は記録ヘッド数の増加を意味するため、装置価格や装置サイズを増大させる要因になってしまう。従っ

50

て、インク色数をむやみに増加させることは現実的には困難であり、そのため、取得できる画像品質にも限界が生じていた。

【 0 0 0 6 】

文献2では、広い色再現性を有する顔料としてC . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 5を使用したイエロートナーを提供する方法が提案されている。しかし、この分散状態では顔料が粗大すぎるためインクジェットインキとして使用した場合はインクジェットヘッドに顔料粒子が詰まってしまい、安定吐出することができなかった。

【 0 0 0 7 】

また、文献3、4、5ではイソインドリン系顔料、中でもC . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 5を使用した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。しかし、このC . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 5は色再現性が非常に広く、少ないインク色数で広域な色再現が可能であるものの、その顔料製造過程において多量の顔料前駆体およびその副生成物を含むため、それらが顔料分散を阻害する。特にモノマー中では非常に分散が難しく、インクジェットインキとして最も重要な吐出安定性に難があり、長期での安定した射出特性を保つのが難しかった。さらにはこの顔料前駆体およびその副生成物はモノマー中に一定量溶解することがわかっており、インクジェットの流路内やヘッド内で溶解析出を繰り返し、不吐出の原因となることが、長期の射出特性をさらに悪化させる原因となっており、長期間印刷を行うと不吐出や偏向を起し印刷物の品質が低下するといった、インクジェットインキとしての信頼性に問題があったため、その色再現性に着目されつつも、これまで広く用いられることはなかった。文献3、4、5においても、長期間吐出を行うと不吐出が発生し、経時での射出特性が悪化することが問題であった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

- 【 特許文献 1 】 特開2003-34765号公報
- 【 特許文献 2 】 特開2006-145703号公報
- 【 特許文献 3 】 特開2009-027361号公報
- 【 特許文献 4 】 特開2010-172141号公報
- 【 特許文献 5 】 特開2010-152355号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明では、従来と比較し長期間の射出特性に優れ、且つ高い色再現性と高い生産性を両立させたインキを提供することにより、長期的に安定した高い印刷品質を保証し、信頼性と生産性の高いデジタル印刷機提供の実現を目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、顔料前駆体および顔料合成時の副生成物の含有量が5重量%以下であるイソインドリン系顔料(2)と、顔料分散剤と、モノマーとを含有す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であって、

モノマーが、EOまたはPOを主骨格としたモノマーをインキ全量中に40~90重量%含有し、

前記EOまたはPOを主骨格としたモノマーが、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(V E E A)、ジプロピレングリコールジアクリレート(D P G D A)、および、トリエチレングリコールジビニルエーテル(D V E - 3)から選択される少なくとも1種を含有す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ものである。

さらに本発明は、イソインドリン系顔料(2)が、C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 8 5であることを特徴とする上記活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ

に関するものである。

さらに本発明は、さらに、有機溶剤をインキ全量中に10重量%以下含有することを特徴とする上記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ものである。

さらに本発明は、合成後のイソインドリン系顔料(1)を溶剤で洗浄し、顔料前駆体および顔料合成時の副生成物の含有量が5重量%以下であるイソインドリン系顔料(2)を得、前記イソインドリン系顔料(2)と、顔料分散剤と、モノマーとを混合す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の製造方法であって、

モノマーが、EOまたはPOを主骨格としたモノマーをインキ全量中に40~90重量%含有し、

前記EOまたはPOを主骨格としたモノマーが、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル(VEEA)、ジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)、および、トリエチレングリコールジビニルエーテル(DVE-3)から選択される少なくとも1種を含有す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の製造方法に関するものである。

10

【発明の効果】

【0011】

顔料中の顔料前駆体およびその副生成物量が5重量%以下であるイソインドリン系顔料を含有することにより、従来と比較し長期間の射出特性に優れ、且つ高い色再現性と高い生産性を両立させたインキを提供することに成功した。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

(活性エネルギー線硬化型インクジェットインキ組成物)

本発明のインクジェットインキ組成物は、イソインドリン系顔料、顔料分散剤、モノマーを含有することを特徴とする。

本発明でいう活性エネルギー線とは、電子線、 γ 線、X線、中性子線または、紫外線のごとき、電離放射線や光などを総称するものである。中でも人体への危険性や、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線が好ましい。

【0013】

本発明のインクジェットインキ組成物は、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た顔料分散体にモノマー、その他添加剤を添加して作製される。この方法により、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、インク成分の分散時の変質を招きにくく、安定性に優れたインクが調製される。顔料分散体作製時の条件としては、微小ヒューズを使用することが好ましく、具体的には0.1mm~2mmの微小ヒューズを用いることが低粘度で安定な分散体を作製するために好ましく、さらには0.1mm~1mmの微小ヒューズを用いることが生産性向上と吐出性良好な分散体を作製するために好ましい。インク組成物は分散後、孔径3 μ m以下さらには、1 μ m以下のフィルターにて濾過することが好ましい。

30

【0014】

(イソインドリン系顔料)

本発明に用いるイソインドリン系顔料としては、イソインドリン構造を有する顔料であれば、特に制限はないが、イソインドリン系イエロー顔料であることが好ましい。イソインドリン系イエロー顔料としては、C.I. Pigment Yellow 139やC.I. Pigment Yellow 185などが挙げられる。中でも、色再現域が広く着色力の高いC.I. Pigment Yellow 185を用いることが好ましい。

40

従来のC.I. Pigment Yellow 185は、その顔料製造過程において多量の顔料前駆体およびその副生成物を含むため、それらが顔料分散を阻害し特にモノマー中では非常に分散が難しく、インクジェットインキとして最も重要な吐出安定性に難があり、長期での安定した射出特性を保つのが難しかった。さらにはこの顔料前駆体およびそ

50

の副生成物はモノマー中に一定量溶解することがわかっており、インクジェットの流れ内やヘッド内で溶解析出を繰り返し、不吐出の原因となることが、長期の射出特性をさらに悪化させる原因となっており、長期間印刷を行うと不吐出や偏向を起し印刷物の品質が低下するといった、インクジェットインキとしての信頼性に問題があったため、その色再現性に着目されつつも、これまで広く用いられることはなかった。

従来のC . I . Pigment Yellow 185の代表的な製品名としては、BASF社の「Pariotol Yellow D1155」などがあげられる。

本発明における顔料中の顔料前駆体およびその副生成物とは、顔料合成過程で使用される原料の未反応化合物や顔料合成過程における中間化合物、およびそれらが酸化、加水分解などして副次的に発生した化合物を指し、C . I . Pigment Yellow 185
10
そのものではない、イソインドリン骨格を持つ化合物である。

【0015】

前記イソインドリン系顔料は顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度が5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下であることがより好ましい。顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度が前述の範囲であれば、モノマー中での顔料分散の安定化、さらには析出物が発生しないことにより長期的に安定した印字品質を保つことができる。

【0016】

以下に本発明で定義した、顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度を測定するための試験方法を示す。顔料5gにMEK(メチルエチルケトン)95gを加え、超音波バスに6時間かけた。孔径1 μ m以下のフィルタ-で顔料と液をろ別した後、MEK50gで
20
フィルタ-上の顔料を洗浄し、ろ紙上の顔料を100で1時間乾燥させた。顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度=(処理前の顔料重量(5g)-乾燥後の顔料重量(g))/処理前の顔料重量(5g)により顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度を定義した。

【0017】

本発明におけるイソインドリン顔料において、顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度を低くするための方法としては特に制限しないが、従来のC . I . Pigment Yellow 185を溶剤で洗浄して作製することがより不純物濃度の低い顔料を得るために好ましい。本発明に用いる洗浄用の溶剤としては、顔料自体は溶解せず顔料前駆体およびその副生成物を溶解させる溶剤であれば自由に選択することができる。
30

【0018】

洗浄溶剤の具体例としては、アルコール、エーテルアルコール、エーテル、ケトン、カルボン酸アミド、およびカルボン酸エステル、ならびにこれらの混合物などがあげられる。個々の例として挙げられるのは：

脂肪族の、および芳香脂肪族の、最大10の炭素原子を有する、一価または多価のアルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、イソヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、および1,3-プロピレングリコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、および2-フェニルエタノール；
40

モノ-C2~C3-アルキレングリコールモノ-C1~C4-アルキルエーテル、およびジ-C2~C3-アルキレングリコールモノ-C1~C4-アルキルエーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、およびエチレングリコールモノブチルエーテル、およびジエチレングリコールモノメチルエーテル、およびジエチレングリコールモノエチルエーテル；

最大10の炭素原子を有する、非環式の、および環式の脂肪族エーテル、例えばジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、およびジエチレングリコールジエチルエーテル；
50

最大10の炭素原子を有する、非環式の、および環式の脂肪族の、および芳香脂肪族のケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、およびプロピオフェノン；

アミド、および最大4の炭素原子を有する、脂肪族カルボン酸のC1～C4のアルキルアミド、例えばホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、およびN,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、およびN,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオン酸アミド、およびN,N-ジエチルプロピオン酸アミド、およびN-メチルピロリドン；

全部で最大12の炭素原子を有する、芳香族のカルボン酸のエステル、例えばフタル酸ジメチルエステル、およびフタル酸ジエチルエステルである。

【0019】

この際好ましくは、顔料洗浄後、後処理の際に容易に除去できる溶剤を使用する。

【0020】

特に好ましい溶剤は、

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキサノール、イソヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、および1,3-プロピレングリコール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、および2-フェニルエタノールなどのアルコール、

ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、およびジエチレングリコールジエチルエーテルなどの非環式の、および環式の脂肪族エーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、およびプロピオフェノンなどのケトンである。

これら溶剤は顔料以外の不純物の溶解性が高く、かつ後処理にて容易に除去可能である点から好ましい。

【0021】

上記洗浄は、1回または必要に応じて2回以上行っても良い。

【0022】

本発明におけるイソインドリン顔料は、顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度を低くするために上記溶剤での洗浄に加え、さらに水、希酢酸溶液、希硫酸溶液、希リン酸溶液、希塩酸溶液での洗浄を行っても良い。これにより、顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度をさらに低下させることができる。

【0023】

前記イソインドリン系顔料は十分な彩度が得られること、長期的に安定な射出特性を示すこと、十分な硬化性が得られること、粘度がインクジェット吐出適正範囲内にあること等の観点から、インク組成物の総重量に対して、0.1重量%以上15重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以上10重量%以下であることがより好ましく、0.8重量%以上5重量%以下であることが特に好ましい。

【0024】

(顔料分散剤)

本発明に用いる顔料分散剤としては、大きく分けて顔料分散助剤と樹脂型顔料分散剤があげられる。

【0025】

本発明に用いる顔料分散助剤は、有機顔料を母体骨格とし側鎖にスルホン酸、スルホン

10

20

30

40

50

アミド基、アミノメチル基、フタルイミドメチル基等の置換基を導入して得られる化合物、ないしは金属塩化合物である。

【0026】

中でも骨格中にトリアジン環を含有する顔料分散助剤、ないしはスルホン酸アルミニウム塩を含有する顔料分散助剤を使用すると、本発明に使用する顔料に対して分散が非常に安定となり、長期間連続吐出を行った際にも安定した吐出性を示すため高生産性を実現することができることから好ましい。

【0027】

顔料分散助剤の添加量は、所望の安定性を確保する上で任意に選択される。インキの流動特性に優れるのは、顔料100部に対し顔料分散助剤の有効成分が3~12部の場合であつた。この範囲内ではインキの分散安定性が良好となり、長期経時後も初期と同等の品質を示すため、好適に用いることができる。

【0028】

本発明に用いる樹脂型顔料分散剤の主鎖骨格は、特に制限はないが、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格、ポリアミド骨格、ポリイミド骨格、ポリウレア骨格等が挙げられ、インク組成物の保存安定性の点で、ポリウレタン骨格、ポリアクリル骨格、ポリエステル骨格が好ましい。また、高分子分散剤の構造に関しても特に制限はないが、ランダム構造、ブロック構造、くし型構造、星型構造等が挙げられ、同様に保存安定性の点で、ブロック構造又はくし型構造が好ましい。

【0029】

樹脂型顔料分散剤の具体例としては、ビッケミー社より市販されている湿潤分散剤DISPER BYKシリーズの101、102、103、106、108、109、110、111、112、116、130、140、142、145、161、162、163、164、166、167、168、170、171、174、180、182、183、184、185、2000、2001、2020、2050、2070、2096、2150、BYKJETシリーズの9130、9131、9132、9133、9150、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社より市販されているEFKAシリーズの4008、4009、4010、4015、4020、4046、4047、4050、4055、4060、4080、4300、4330、4340、4400、4401、4402、4403、4406、4800、5010、5044、5054、5055、5063、5064、5065、5066、5070、5244、ルーブリゾール社より市販されているSolisperseシリーズの3000、5000、11200、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000SC、24000GR、26000、28000、31845、32000、32500、32550、32600、33000、34750、35100、35200、36000、36600、37500、38500、39000、41000、53000、53095、54000、55000、56000、71000、76400、76500、J100、楠本化成(株)より市販されているDISPARLONシリーズの1210、1220、1831、1850、1860、2100、2150、2200、7004、KS-260、KS-273N、KS-860、KS-873N、PW-36、DN-900、DA-234、DA-325、DA-375、DA-550、DA-1200、DA-1401、DA-7301、味の素ファインテクノ(株)より市販されているアジスパーシリーズのPB-711、PB-821、PB-822、PB-824、PB-827、PB-711、PN-411、PA-111、エアプロダクツ社より市販されているサーフィノールシリーズの104A、104C、104E、104H、104S、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、420、440、DF110D、DF110L、DF37、DF58、DF75、DF210、CT111、CT121、CT131、CT136、GA、TG、TGE、日信化学工業(株)より市販されているオルフィンシリーズのSTG、E1004、サンノプロコ(株)製SNスパーシリーズの70、2120、2190、(株)AD

10

20

30

40

50

E K Aより市販されているアデカコール及びアデカトールシリーズ、三洋化成工業(株)より市販されているサンニックシリーズ、ナロアクティールシリーズ、エマルミンシリーズ、ニューポールPEシリーズ、イオネットMシリーズ、イオネットDシリーズ、イオネットSシリーズ、イオネットTシリーズ、サンセパラ-100、共栄社化学社より市販されているフローノンSH-290、SP-1000、ポリフローNo.50E、No.300、日光ケミカル社より市販されているニッコールT106、MYS-IEX、Hexagline 4-0が挙げられる。

中でも、ブロック構造又はくし型構造の塩基性分散樹脂が、本発明の顔料の分散を安定化し吐出安定性が良好になるため、好ましい。

中でも、重量平均分子量Mw20000以下のアクリル樹脂は、請求項1に記載の顔料と組み合わせると高周波数特性に優れ、かつ保存安定性良好な顔料分散体を得られるため、より好ましい。

【0030】

樹脂型顔料分散剤の添加量は、所望の安定性を確保する上で任意に選択される。インキの流動特性に優れるのは、顔料100部に対し樹脂型顔料分散剤の有効成分が20~150部の場合であった。この範囲内ではインキの分散安定性が良好となり、長期経時後も初期と同等の品質を示すため、好適に用いることができる。さらに顔料100部に対し樹脂型顔料分散剤の有効成分が30%~100部の場合、分散が非常に安定となり、かつ20kHz以上の高周波数領域でも安定した吐出性を示すため高精度・高生産性を実現することができることからより好ましい。

【0031】

(モノマー)

本発明に用いるモノマーとしては、目的を妨げない限り、自由に選択することができる。本発明で定義するモノマーとは、活性エネルギー線が照射された後、直接、または光重合開始剤を介して、重合反応を起こす化合物を示す。具体的には、単官能アクリルモノマー、2官能アクリルモノマー、3官能以上のアクリルモノマーなどのアクリルモノマー、またはビニルモノマー、ビニルエーテルモノマー、ビニルエステルモノマー、アクリルとビニルを分子内に包含する異種モノマー、アリルエーテルモノマー、アリルエステルモノマーなどが挙げられる。中でもE0またはP0を主骨格としたモノマーを用いることが本発明の顔料とあわせて使用する際に良好な硬化性を示し、1Passで硬化させることができるため好ましい。本発明におけるE0またはP0を主骨格としたモノマーとは、反応性基である、アクリロイル基や、ビニル基、ビニルエーテル基を除いた部分にE0またはP0基を含有するモノマーを示す。さらにVEEA(アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル)、DPGDA(ジプロピレングリコールジアクリレート)、DVE-3(トリエチレングリコールジビニルエーテル)から選択される2官能モノマーは、C.I.Pigment Yellow 185中の顔料前駆体およびその副生成物の溶解性が高く、本発明の顔料とあわせて使用すると偏向、不吐出がよりおこりにくくなるのに加え、比較的粘度であるため吐出安定性にも優れ、高速印刷でも安定吐出ができるため最も好ましい。

【0032】

また本発明では、上記モノマーに加えてN-ビニルカプロラクタムを添加することにより、さらに顔料前駆体およびその副生成物の溶解性を上げることができると同時に、さらに硬化性をあげ高速印字対応を可能にすることができる。ただしN-ビニルカプロラクタムは反応性が非常に高いためインキ中に多量に添加するとインキの保存安定性が悪化し連続吐出安定性が悪くなることから、N-ビニルカプロラクタムの添加量はインキ中0.5~15重量%であることが好ましい。

【0033】

これら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。

【0034】

また上記モノマーは、インキ中40~90重量%で使用されるのが、上記硬化性、吐出安定性に加え、広い色再現性を両立することができるため好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

本発明のインク組成物には、上記モノマー以外にもオリゴマー、プレポリマーを使用できる。

【 0 0 3 6 】

(添加剤)

本発明に用いる添加剤としては、開始剤、禁止剤、表面張力調整剤、有機溶剤などがあげられる。

【 0 0 3 7 】

(開始剤)

本発明の開始剤とは、光照射により重合反応を開始するラジカル活性種を発生させる化合物全般を示し、光ラジカル重合開始剤に加え、増感剤も含まれる。開始剤としては、硬化速度、硬化塗膜物性、着色材料により自由に選択することができる。

10

【 0 0 3 8 】

本発明で使用するイソインドリン顔料を用いる際には、開始剤として、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、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、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、オリゴ(2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - (1 - メチルビニル)フェニル)プロパノン)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチル - ベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、[4 - [4 - メチルフェニル]チオ]フェニル}フェニルメタノン、4-(ジメチルアミノ)安息香酸エチル、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンを用いることで、良好な硬化性を示す。より好ましくは、上記開始剤を2種類以上併用した際に、さらに良好な硬化性を示す。

20

【 0 0 3 9 】

中でも本発明で使用するイソインドリン顔料と上記E0またはPOを主骨格としたモノマーとを併用した際には、アシルフォスフィンオキサイド系の開始剤を含有することにより高速硬化が可能となり、生産性の点からより好ましい。

【 0 0 4 0 】

なお本発明で使用するイソインドリン顔料を使用した場合、アミン化合物を添加することにより保存安定性が良化する。中でも4-(ジメチルアミノ)安息香酸エチル、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどの増感剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤のラジカル発生効率も同時に向上させることができるためより好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

上記開始剤は、インキ中2 ~ 25重量%で使用されるのが好ましい。2 ~ 25重量%である場合、高速硬化性と色再現を両立することができる。

【 0 0 4 2 】

(禁止剤)

本発明では、インキの経時での粘度安定性、経時後の吐出性、記録装置内での機上の粘度安定性を高めるため、禁止剤を使用することが好ましい。禁止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、フェノチアジン系化合物、ヒンダードアミン系化合物、リン系化合物が特に好適に使用される。具体的に例示すると、ヒンダードフェノール系化合物として、BASF社製「IRGANOX 1010、1010FF、1035、1035FF、1076、1076FD、1076DWJ」、1098、1135、1330、245、245FF、245DWJ、259、3114、565、565DD、295」、精工化学社「BHTスワノックス」「ノンフレックス アルバ、MBP、EBP、CBP、BB」「TBH」、ADEKA社製「AO-20、30、50、50F、70、80、330」、本州化学社製「H-BHT」、エーピーアイ社「ヨシノックス BB、425、930」、フェノチアジン系化合物として、精工化学社製「フェノチアジン」、堺化学工業社製「フェノチアジン」「2-メトキシフェノチアジン」「2-シアノフェノチアジン」、

40

50

ヒンダードアミン系化合物として、BASF社製「IRGANOX 5067」「TINUVIN 144、765、770DF、622LD」、精工化学社「ノンフレックス H、F、OD-3、DCD、LAS-P」「ステアラー STAR」「ジフェニルアミン」「4-アミノジフェニルアミン」「4-オキシジフェニルアミン」、エポニックデグサ社製「HO-TEMPO」、日立化成社「ファンクリル 711MM、712HM」、リン系化合物として、BASF社製「トリフェニルホスフィン」「IRGAFOS 168、168FF」、精工化学社「ノンフレックス TNP」、その他の化合物として、BASF社製「IRGASTAB UV-10、22」、精工化学社製「ハイドロキノン」「メトキノン」「トルキノン」「MH」「PBQ」「TBQ」「2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン」、和光純薬社「Q-1300、1301」、RAHN社製「GENORAD 16、18、20」を挙げることができる。このうち、インキへの溶解性や、禁止剤自身の色味の点で、ヒンダードフェノール系化合物として精工化学社「BHTスワノックス」「ノンフレックス アルバ」、本州化学社製「H-BHT」、フェノチアジン系化合物として精工化学社製「フェノチアジン」、堺化学工業社製「フェノチアジン」、ヒンダードアミン系化合物としてエポニックデグサ社製「HO-TEMPO」、リン系化合物として、BASF社製「トリフェニルホスフィン」が好適に選択される。中でも本発明のイソインドリン顔料はpHが低いため、一部のカチオン重合性モノマーが重合反応をおこし保存安定性が極端に悪くなることがあるため、酸化防止剤でもあるヒンダードフェノール系化合物が最も好ましい。

10

【0043】

20

これら禁止剤は一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0044】

上記禁止剤は、インキ中0.1~2重量%で使用されるのが、インキ安定性と高速印字での硬化性を両立させるために好ましい。

【0045】

(表面張力調整剤)

本発明では、基材への濡れ広がり性を向上させるために表面張力調整剤を加えることが好ましい。本発明における表面調整剤とは、インキに1重量%添加した際に、インキ表面張力を0.5mN/m以上下げる樹脂のことである。

【0046】

30

表面張力調整剤の具体例としては、ビッケミー社製「BYK-350、352、354、355、358N、361N、381N、381、392、BYK-300、302、306、307、310、315、320、322、323、325、330、331、333、337、340、344、348、370、375、377、378、355、356、357、390、UV3500、UV3510、UV3570」テゴケミー社製「Tegorad-2100、2200、2250、2500、2700」エポニックデグサ社製「TEGO(登録商標)Glide 100、110、130、403、406、410、411、415、432、435、440、450、482」等が挙げられるがこれに限定されるものではない。これら表面張力調整剤は、一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。二種類以上のシリコン系添加剤を併用することにより、インキを

40

経時促進させた場合でも良好な相溶性を保つため十分にインキが基材上で広がり、本発明の顔料の特徴である広い色再現性を保つことができるため好ましい。

【0047】

表面張力調整剤はインキ中に、0.01~5重量%含まれることが好ましい。0.01重量%未満では濡れ広がりが悪くなり、5重量%より多くても、表面張力調整剤がインキ界面に配向しきれず、一定の効果までしか発現しない。

【0048】

(有機溶剤)

有機溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテ-

50

ト、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート、ジエチルジグリコール、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルブチレート、エチレングリコールモノエチルエーテルブチレート、エチレングリコールモノブチルエーテルブチレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルブチレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルブチレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルブチレート、プロピレングリコールモノメチルエーテルブチレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルブチレート等のグリコールモノアセテート類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、エチレングリコールアセテートプロピオネート、エチレングリコールアセテートブチレート、エチレングリコールプロピオネートブチレート、エチレングリコールジプロピオネート、エチレングリコールアセテートジブチレート、ジエチレングリコールアセテートプロピオネート、ジエチレングリコールアセテートブチレート、ジエチレングリコールプロピオネートブチレート、ジエチレングリコールジプロピオネート、ジエチレングリコールアセテートジブチレート、プロピレングリコールアセテートプロピオネート、プロピレングリコールアセテートブチレート、プロピレングリコールプロピオネートブチレート、プロピレングリコールジプロピオネート、プロピレングリコールアセテートジブチレート、ジプロピレングリコールアセテートプロピオネート、ジプロピレングリコールアセテートブチレート、ジプロピレングリコールジプロピオネート、ジプロピレングリコールアセテートジブチレート等のグリコールジアセテート類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類があげられる。この中でも、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテルが好ましい。

上記有機溶剤の多量の配合は硬化性が阻害されるため、添加量はインキに対し10重量%以下が好ましい。さらに好ましくは、7重量%以下が好ましい。

【0049】

これら有機溶剤は一種または必要に応じて二種以上用いてもよい。

【0050】

また本発明で用いられるインキには、上記以外にも既存の消泡剤、流動性改質剤、蛍光増白剤、酸化防止剤などを所望の品質を満たす限り用いることができる。

【0051】

本発明のインク組成物中の水分量は5重量%以下であることが好ましい。さらには1重量%以下であることがより好ましい。水分を多く含むと本発明のイソインドリン顔料の分

10

20

30

40

50

散性が悪くなり、インキの経時での吐出安定性が悪化してしまうのと同時に、顔料の粗大粒子が増加することにより彩度が低下し、イソインドリンの特徴である色再現性が損なわれてしまう。

【0052】

本発明のインキ組成物は、25 での粘度が5~14mPa・secであることが好ましい。5mPa・sec未満では、低粘度すぎるため吐出が安定せず、14mPa・secを超えるインキ粘度では、粘度が高すぎるため吐出精度が低下し、画質が著しく低下してしまう。さらに高速・高周波数で吐出するためには8~12 mPa・secが好ましい。さらに一定の液滴量を保ち高精細な画像を描くためには9~11 mPa・secが最も好ましい。

【0053】

[実施例]

以下に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における「部」は、「重量部」を表す。

【0054】

(イソインドリン系顔料の製造)

本発明のイソインドリン系顔料はDE-A-2914086の実施例1で実施されている既存の製造方法に基づき、合成した。DE-A-2914086の通りに合成した後、90~95 の反応混合物を2~3時間にわたり後攪拌した後、表2記載のイソインドリン顔料Dを単離した。

このイソインドリン顔料D 100gをメチルエチルケトン2000ml添加後、60で12時間攪拌した。顔料をろ別後プレスケーキを空気強制循環式乾燥棚で70で乾燥させ、凝集防止のためにアトマイザー(網目サイズ0.8mm)で粉碎し、表2記載のイソインドリン顔料Aを得た。

同様に、メタノールで洗浄して表2記載のイソインドリン顔料Bを得た。

また、DE-A-2914086の実施例1に従って製造したC.I.Pigment Yellow 185のプレスケーキ100g(乾燥含分約50質量%)を6時間、テトラヒドロフラン1000ml添加後、50で6時間攪拌した。顔料をろ別後プレスケーキを空気強制循環式乾燥棚で70で乾燥させ、凝集防止のためにアトマイザー(網目サイズ0.8mm)で粉碎し、表2記載のイソインドリン顔料Cを得た。

【0055】

(顔料分散助剤の製造)

本発明の顔料分散助剤は特許第4407128号で実施されている既存の製造方法に基づき、表1記載の顔料分散助剤A、Bを合成した。また特開昭56-81371号公報で実施されている既存の製造方法に基づき、表1記載の顔料分散助剤Cを合成した。

また、特開2010-180376号公報で実施されている既存の製造方法に基づき、顔料分散助剤D(特開2010-180376では顔料誘導体Aと記されている)を合成した。

【0056】

(顔料分散体の作成)

表2記載の原料を配合量の通りに混合したのち、マイクロビーズ型分散機(DCPミル)にて1時間分散し、顔料分散物1~17を得た。分散にはZrビーズの0.5mm径タイプを体積充填率75%にて実施した。

【0057】

10

20

30

40

【表1】

＜表1＞ 顔料分散助剤		構造	塩化物
A	構造		アルミニウム
B	構造		ナウリルファンモニウム
C	構造		

10

20

30

40

【表 2】

＜表2＞

原料	顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度	顔料分散物																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
顔料	顔料A	10%	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	顔料B	2.8%																
	顔料C	4.7%																
	顔料D	7.3%																
Pariotol Yellow D1155	8.0%																	20
顔料分散剤	顔料分散剤A		2	2	2	1						2	2	2	2	2	2	2
	顔料分散剤B					2												
	顔料分散剤C						2											
	顔料分散剤D							2										
顔料分散剤	ソルスパース32000		7	10	19		10	10	10	10					10	10	10	10
	ソルスパース35000																	
	ソルスパースPB821								10									
	BYK-168								10									
モノマー	DPGDA		71	68	59	69	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68
	VEEA																	
	TPGDA													68				
	アロニツクスM-120													68				
PEA														68				
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

20

30

40

(インキの作成)

表3記載の配合量の通りに、各顔料分散物にモノマーをゆっくりと添加し攪拌した。その後、開始剤、禁止剤、添加剤をそれぞれ添加し、シェーカーにて6時間振盪し溶解した。得られた液体をポア径0.5ミクロンのPTFEフィルターで濾過を行い、粗大粒子を除去し、評価インキを作成した。

【0060】

<原料説明>

DPGDA：ジブロピレングリコールジアクリレート

VEEA：アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル

TPGDA：トリブロピレングリコールジアクリレート

アロニックスM-120：2-エチルヘキシルEO変性(n=2)アクリレート

PEA：フェノキシエチルアクリレート

DVE-3：トリエチレングリコールジビニルエーテル

LA：ラウリルアクリレート

Lucirin TPO：2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド

Irg819：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

Irg907：2-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

KAYACURE BMS：[4-[(4-メチルフェニル)チオ]フェニル]フェニルメタノン

EPA：4-(ジメチルアミノ)安息香酸エチル

EAB：4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

BHT：ジブチルヒドロキシルエン

UV3510：BYK-UV3510

Tego 450：Tego Glide 450

【0061】

(粘度)

作成したインキの粘度は、東機産業社製E型粘度計を用いた。測定条件は、25の循環チラー環境にて、適宜測定に適する回転数に合わせた後、3分後の測定値を粘度として用いた。

○：9 粘度 1.1 mPa·s

○：8 粘度 < 9、1.1 < 粘度 1.2 mPa·s

×：8 > 粘度、1.2 < 粘度

(インキ安定性)

60 1週間で促進経時後の粘度変化率を確認した。粘度変化率とは、{(60 1週間保管後の粘度値) - (初期粘度値)} / (初期粘度値) × 100であり、インキの保存安定性の目安となる。以上をインキ安定性実用レベルと判断した。

○：粘度変化率が5%未満。

○：5%以上10%未満。

×：10%以上

【0062】

(吐出性)

京セラ社製(KJ4A)ヘッドを用いインキが吐出された様子をストロボ撮影で観察することにより、吐出性を評価した。波形はFire1モードを選択した。吐出時のヘッド温度は一律40に設定した。

評価のポイントは、周波数20KHzの際の吐出開始時と10分連続吐出後の液滴の分裂の様子を観察した。

吐出後1mm時点と、2mm時点の液滴の様子を観察した。液滴分裂の発生がなく、かつ安定であることが好ましい。以上を吐出性実用レベルと判断した。

○：2mmまで液滴に分裂なく、連続している。安定である。

10

20

30

40

50

： 1 mmで分裂しているが、2 mmで液滴が合一している。または破断の様子が初期から大きく変化している。

×： 1 mmで分裂しており、2 mmでも液滴は合一しない。初期、または10分後に吐出不良が発生している。

【0063】

(連続吐出性)

上記京セラ社製(KJ4A)ヘッドを用い、吐出性同様に20 KHzで吐出を行い液滴の分裂の様子を観察した。吐出方法は12時間連続して吐出し、その後12時間停止という繰り返しを1週間続けて行った。吐出時のヘッド温度は一律40℃に設定した。

評価はその後再度20 KHzで吐出を開始し、吐出開始時と10分連続吐出後の液滴の分裂の様子を観察した。

吐出後1 mm時点と、2 mm時点の液滴の様子を観察した。液滴分裂の発生がなく、かつ安定であることが好ましい。以上を吐出性実用レベルと判断した。

： 2 mmまで液滴に分裂なく、連続している。安定である。

： 1 mmで分裂しているが、2 mmで液滴が合一している。または破断の様子が初期から大きく変化している。

×： 1 mmで分裂しており、2 mmでも液滴は合一しない。初期、または10分後に吐出不良が発生している。

【0064】

(偏向、不吐出)

これら調整されたインキは、京セラ社製(KJ4A)ヘッドを搭載した吐出機構、着弾した基材を所望の速度で搬送するコンベア部で搬送する機構、続けてUVランプで照射される機構を有するシングルパス式のインクジェットプリンター(トライテック社製)を用いて、インキ液滴量14 plで印字評価を行った。UVランプは、ノードソン社製、140W/cmのメタルハライドランプで評価した。吐出時のヘッド温度は一律40℃に設定した。印字基材はOKトップコートN(王子製紙社製)を用いた。

毎日100枚印字を行い、ヘッド内にインキを充填した状態でキャップをして静置し、翌日また100枚印字を行うという繰り返しを1週間続けて行った。

評価はその後ノズルチェックパターンを印刷し、偏向とノズル抜けを評価した。以上を偏向、不吐出実用レベルと判断した。

： 偏向、不吐出ともになし

： 1～5ノズルで偏向あり

×： 6ノズル以上で偏向あり、およびまたは1ノズル以上で不吐出あり

【0065】

(硬化性)

上記シングルパス式のインクジェットプリンター(トライテック社製)を用いて得られた印字物から、硬化性を評価した。

コンベア速度を50m/minにしたときの硬化性を指触法により判断した。以上を硬化性実用レベルと判断した。

： 強く擦っても、にじみが発生しない

： 硬化はしているが、強くこすると若干にじむ

×： 硬化していない。(指にインキが付着する)

【0066】

評価結果を表3に示した。実施例1～24までは、粘度、インキ安定性、吐出性、連続吐出性、偏向・不吐出、硬化性ともに良好であった。中でも実施例1～6、10、12、16、18、20、21では、全ての項目で非常に良好な物性を示し、長期的にも射出特性に優れ、且つ高い色再現性と高硬化性を両立させた、高品質と高生産性、高信頼性を兼ね備えたインキとなった。一方、比較例1、2では、顔料中の顔料前駆体およびその副生成物濃度が5%より高いPY185を用いたが、粘度、インキ安定性、吐出性、連続吐出性、偏向・不吐出、硬化性の品質が悪く、高品質なインキはできなかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 吉澤英一

- (56)参考文献 特開2010-180376(JP,A)
特開2006-348206(JP,A)
特開2008-274022(JP,A)
特開昭56-081369(JP,A)
特開昭53-126032(JP,A)
特開2009-161641(JP,A)
特開昭55-157657(JP,A)
特開2012-155231(JP,A)
特開2008-189758(JP,A)
特開2012-193275(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/322

B41J 2/01

B41M 5/00