

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-133020

(P2017-133020A)

(43) 公開日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/30 (2014.01)	C09D 11/30	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 120	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01 127	4J011
C08F 290/06 (2006.01)	B41J 2/01 109	4J039
C08F 2/50 (2006.01)	B41J 2/01 501	4J127

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-37045 (P2017-37045)	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社
(22) 出願日	平成29年2月28日 (2017.2.28)		大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号
(62) 分割の表示	特願2016-180216 (P2016-180216) の分割	(72) 発明者	鬼頭 克幸 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立 マクセル株式会社内
原出願日	平成21年8月17日 (2009.8.17)	(72) 発明者	鬼頭 朗子 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立 マクセル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-210703 (P2008-210703)	Fターム(参考)	2C056 EA13 FB10 FC01 FD20 HA44 2H186 AB11 BA08 DA09 DA10 FB04 FB11 FB15 FB35 FB36 FB38 FB44 FB46 FB55 FB58
(32) 優先日	平成20年8月19日 (2008.8.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化型インクジェットインク組成物

(57) 【要約】

【課題】マーキングフィルムや三次元立体表示部材などの印刷後に印字膜が基材とともに延伸される用途に好適に用いることができるエネルギー線硬化型インクジェットインク組成物を提供する。

【解決手段】着色材と、エチレン性二重結合を有する反応性アミド化合物(A)と、130%以上の伸び率を有し、且つ一分子中にエチレン性二重結合を2個有する2官能オリゴマー(B)と、アシルホスフィンオキサイド系開始剤(C-1)、及び -アミノアルキルフェノン系開始剤(C-2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の光重合開始剤(C)と、表面張力調整剤(D)とを少なくとも含有し、インク組成物全体に対して、反応性アミド化合物(A)の含有量が10~50質量%、2官能オリゴマー(B)の含有量が10~50質量%であるエネルギー線硬化型インクジェットインク組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

N - ビニル環状アミド化合物 (A) と

オリゴマー単体を重合させたときに 25 で 130% 以上の伸び率を有し、且つ 800 ~ 8,000 の重量平均分子量、一分子中にエチレン性二重結合を 2 個有するウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、及びエポキシアクリレートオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の 2 官能オリゴマー (B) と

アシルホスフィンオキサイド系開始剤 (C-1)、及び - アミノアルキルフェノン系開始剤 (C-2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の光重合開始剤 (C) と、

エチレン性二重結合を 1 個有する単官能モノマー (E) と、を少なくとも含有し、
10
インク組成物全体に対して、前記重合性化合物 (A) の含有量が 10 ~ 50 質量%、
である低エネルギー線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 2】

前記 2 官能オリゴマー (B) の含有量が 10 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の低エネルギー線硬化型インクジェットインク組成物。

【請求項 3】

さらに 3 官能モノマーを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 2 に記載のエネルギー線硬化型インク組成物

【請求項 4】

前記 2 官能オリゴマーがウレタンジアクリレートであることを特徴とする請求項 1 から
20
3 に記載のエネルギー線硬化型インク組成物

【請求項 5】

アシルホスフィン化合物である光重合開始剤を少なくとも含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 に記載のエネルギー線硬化型インク組成物

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エネルギー線硬化型インクジェットインク組成物に関する。特に、本発明は、凹凸や曲面などの三次元形状の表面を有する車両、船舶、看板、建物の壁面などの装飾に用いられるマーキングフィルムや、印刷後に印刷物が立体成形される三次元立体表示部材など、硬化後に印字膜に延伸性が要求される用途に好適なインクジェットインク組成物に関する。
30

【背景技術】**【0002】**

マーキングフィルム、例えば、車両などの装飾に使用されるカーラッピングフィルムは、一般に、塩化ビニル樹脂シートなどからなる高分子基材の一面側にインクで装飾用印字膜を形成し、他面側に粘着層を介して離型シートを積層して作製されている。このようなマーキングフィルムは車両などの被装飾体に直接貼り付けることができ、作業性に優れていることから、従来の塗装によるマーキング方法に代わる方法として普及しつつある。また、例えば、電飾看板などの三次元立体表示部材は、基材に各種文字や画像からなる印字膜を印刷した後、成形機で印刷物を立体成形して作製されている。
40

【0003】

上記のようなマーキングフィルム用途においては、マーキングフィルムを被装飾体に貼り付ける場合、離型シートを剥がして、粘着層を被装飾体の表面に貼着させているが、車両などの被装飾体の表面は凹凸や曲面などの三次元形状であるため、マーキングフィルムにシワが発生したり、マーキングフィルムと被装飾体との間に空気が入りやすく、外観不良が生じやすい。このため、マーキングフィルムを延伸させながら被装飾体の表面に貼り付ける必要があり、その際、印字膜が基材とともに一定長延伸される場合がある。また、三次元立体表示部材などの印刷物が立体成形される用途においても、成形時の折り曲げなどによって基材とともに印字膜が延伸される場合がある。そのため、これらの用途におい
50

ては、印字膜が延伸されても（例えば、130%以上）、ひび割れや剥れが生じないようなインクが求められている。

【0004】

また、上記のような印字膜の形成にあたっては、製版工程を必要とせず、少量多品種の可変印刷に好適なインクジェット方式による印刷方式が利用されており、そのため、低粘度で、インクジェット方式での印刷に適した液物性を有する連続吐出性に優れたインクを使用する必要がある。上記観点から、印字膜の延伸性と、インクジェット方式での連続吐出性を満足させるため、着色材として染料あるいは顔料を用いた、低粘度で、延伸性を有する水系あるいは溶剤系のインクジェットインクが主として用いられている。

【0005】

しかしながら、水系のインクジェットインクは、高分子基材などの非吸水性の基材に印字した場合には、インク液滴の付着が悪いために画像形成不良が発生しやすいという問題や、水系溶剤の乾燥が極めて遅いために印字直後にはマーキングフィルムを重ねずに乾燥させる必要があるなどの問題を有している。また、マーキングフィルムは屋外で使用されることを前提とするため、水系のインクジェットインクでは耐水性に劣るという問題もある。一方、溶剤系のインクジェットインクでは、高分子基材などの非吸水性の基材への印字適性や耐水性は優れているが、有機溶剤を乾燥させる必要があるため、乾燥に時間がかかるだけでなく、有機溶剤を揮発させるための排気設備や溶剤回収機構を設けなければならないという問題がある。

【0006】

産業印刷用のインクジェットインクとしては、上記の水系や溶剤系のインクジェットインク以外に、紫外線などのエネルギー線によってインクを硬化する無溶剤系のエネルギー線硬化型インクジェットインクが開発されている（例えば、特許文献1）。この種のエネ

ルギー線硬化型インクジェットインクは、エネルギー線の照射によってラジカルを発生させ、重合を引き起こすものであることから反応が非常に早く、硬化性に優れている。また、溶剤を用いないため、基材への密着性や速乾性に優れているとともに、環境汚染が少ないという利点を有している。このため、上記のようなマーキングフィルムなどの用途においても、水系あるいは溶剤系のインクジェットインクの代わりに、上記のようなエネルギー線硬化型インクジェットインクを用いることも考えられるが、エネルギー線硬化型インクジェットインクは重合性化合物の重合反応により印字膜を硬化させるため、できるだけ硬化性の良好な重合性化合物を使用する必要性から、特許文献1などに提案されているような延伸性のない硬質の印字膜が求められてきた。従って、このようなエネルギー線硬化型インクジェットインクを用いて形成した印字膜は基本的に延伸不可能であり、延伸によって容易に印字膜にひび割れや剥れが発生する。

【0007】

エネルギー線硬化型インクジェットインクを用いた印字膜に柔軟性を付与するための検討も行われており、重合性化合物として、反応性希釈剤、及び反応性オリゴマーを含有し、反応性希釈剤単体の重合物及び反応性オリゴマー単体の重合物のガラス転移温度がいずれも-25~70であるエネルギー線硬化型インクジェットインクも提案されている（例えば、特許文献2）。

【0008】

しかしながら、特許文献2のようなエネルギー線硬化型インクジェットインクでも、マーキングフィルムや三次元立体表示部材などの硬化後に基材とともに印字膜が130%以上延伸される用途においては、印字膜のひび割れや剥れの発生を抑えることができないという問題がある。また、上記のような用途では、アルコールなどに対する耐溶剤性も求められているが、特許文献2においてはこのような耐溶剤性については何ら検討されていない。さらに、特許文献2では、接着性や耐引っ掻き性、及び連続的な印字膜を形成するために反応性希釈剤として2官能の多官能モノマーを使用する必要がある（特許文献2の段落〔0028〕~〔0029〕）。このため、重合性化合物の硬化が促進され、印字膜が

10

20

30

40

50

硬質になりやすいという問題がある。さらにこれらの多官能モノマーは希釈性が低いため多官能の反応性オリゴマーと併用した場合、インクが高粘度となりやすく、インクジェット方式においては吐出に関する不具合の問題が多発しやすい。

【0009】

また、上記のようなエネルギー線硬化型インクジェットインクを硬化させる手段としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが用いられてきたが、これらの照射手段により紫外線を照射すると熱が発生しやすいため、高分子基材が用いられるマーキングフィルムなどの用途では、基材にカールや波うちなどが発生しやすい。このため、最近では、上記のような水銀灯やメタルハライドランプの代わりに、小型で発熱の少ない紫外線LEDや紫外線レーザなどの低エネルギーの照射手段を用いることも提案されているが、特許文献1や2などに記載されているエネルギー線硬化型インクジェットインクは、このような低エネルギーの照射手段によっては十分な硬化性及び密着性が得られないという問題がある。硬化性及び密着性を向上するためにエチレン性二重結合を多く有する多官能の重合性化合物を使用することも考えられるが、その場合、インクがさらに高粘度となるとともに、印字膜が硬質となり、延伸性がさらに低下することとなる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特許第3619778号公報

20

【0011】

【特許文献2】特開2004-131725号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、エネルギー線硬化型インクジェットインクをマーキングフィルムや三次元立体表示部材などの印刷後に印字膜が基材とともに延伸される用途に適用した場合でも、印字膜にひび割れや剥れが発生せず優れた延伸性を有するとともに、優れた耐溶剤性を有し、低エネルギーの照射手段が用いられる場合でも、硬化性及び密着性に優れ、インクジェット方式で印刷する際の連続吐出性に優れたエネルギー線硬化型インクジェットインク組成物を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、硬化後に印字膜を延伸可能なエネルギー線硬化型インクジェットインク組成物であって、前記エネルギー線硬化型インクジェットインク組成物が、

着色材と、エチレン性二重結合を有する反応性アミド化合物(A)と、オリゴマー単体を重合させたときに25で130%以上の伸び率を有し、且つ一分子中にエチレン性二重結合を2個有する2官能オリゴマー(B)と、アシルホスフィンオキサイド系開始剤(C-1)、及び - アミノアルキルフェノン系開始剤(C-2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の光重合開始剤(C)と、表面張力調整剤(D)とを少なくとも含有し

40

、
インク組成物全体に対して、前記反応性アミド化合物(A)の含有量が10~50質量%、前記2官能オリゴマー(B)の含有量が10~50質量%であることを特徴とする。

【0014】

上記インク組成物は、低粘度の反応性アミド化合物(A)を一定量含有するため、高粘度の2官能オリゴマー(B)を多く含有しても、インクジェット方式に適した低粘度のインク組成物を調製することができる。また、上記インク組成物は、エチレン性二重結合を有する反応性アミド化合物(A)と、高伸び率を有する2官能オリゴマー(B)とをそれぞれ一定量含有するため、延伸によってもひび割れや剥れの少ない印字膜を形成することができるとともに、印字膜の耐溶剤性を向上することができる。そして、これら重合性化

50

合物と、アシルホスフィンオキサイド系開始剤（C-1）、及び - アミノアルキルフェノン系開始剤（C-2）からなる群から選ばれる少なくとも1種の光重合開始剤（C）とを用いることにより、低エネルギーの照射によっても硬化性及び密着性に優れた印字膜を形成することができる。さらに、上記インク組成物は、反応性アミド化合物（A）及び2官能オリゴマー（B）をそれぞれ一定量含有するとともに、表面張力調整剤（D）を含有するため、インクジェット方式に適した表面張力を有している。

【0015】

上記光重合開始剤（C）は、前記 - アミノアルキルフェノン系開始剤（C-2）と、さらにチオキサントン系開始剤（C-3）を含有することが好ましい。 - アミノアルキルフェノン系開始剤（C-2）とチオキサントン系開始剤（C-3）とを併用した混合開始剤を使用すれば、さらに硬化性に優れた印字膜を形成することができる。

10

【0016】

上記2官能オリゴマー（B）は、800～8,000の重量平均分子量を有することが好ましい。高分子量の2官能オリゴマーは伸びが大きいため、さらに延伸性に優れたインク組成物を得ることができる。

【0017】

上記反応性アミド化合物（A）は、N-置換（メタ）アクリルアミド化合物、及びN-ビニル環状アミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。上記反応性アミド化合物は、粘度低減効果が大きく、また反応性に優れるため、少量の添加でもさらに低粘度で、硬化性に優れたインク組成物を得ることができる。

20

【0018】

上記表面張力調整剤（D）は、ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコーン系化合物を少なくとも含有することが好ましく、エチレン性二重結合を有するシリコーン系化合物を含有することがより好ましい。上記シリコーン系化合物は表面張力低減効果が大きく、また反応性を有するため、硬化性及び密着性を向上することができる。

【0019】

上記インク組成物は、さらに、エチレン性二重結合を1個有する単官能モノマー（E）を40質量%以下含有してもよい。

【0020】

また、上記インク組成物は、ゲル化防止剤として2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基を有するヒンダードアミン系化合物（F）をさらに含有してもよい。上記インク組成物は、保存時の熱や光により重合が容易に開始されやすく、そのため保存安定性が低下しやすいが、上記ヒンダードアミン系化合物を使用すれば、保存安定性を維持しつつ、硬化性及び密着性に優れたインク組成物を得ることができる。

30

【発明の効果】

【0021】

以上のように、本発明によれば、マーキングフィルムや三次元立体表示部材などの印刷後に印字膜が基材とともに延伸される用途においても、印字膜にひび割れや剥れが発生せず優れた延伸性を有するとともに、優れた耐溶剤性を有し、低エネルギーの照射手段が用いられる場合でも硬化性及び密着性に優れ、インクジェット方式で印刷する際の連続吐出性に優れたエネルギー線硬化型インクジェットインク組成物を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0022】

本実施の形態のエネルギー線硬化型インクジェットインク組成物は、エチレン性二重結合を有する反応性アミド化合物（A）を組成物全体に対して、10～50質量%、好ましくは15～45質量%含有する。本実施の形態のインク組成物は、エチレン性二重結合を有する反応性アミド化合物（A）を含有するため、単官能の（メタ）アクリレートモノマーを用いた場合より硬化性に優れたインク組成物が得られるとともに、延伸性を付与するために高粘度の2官能オリゴマー（B）を多く含有しても、得られるインク組成物の粘度を低下させることができる。

50

【0023】

反応性アミド化合物(A)の含有量が10質量%未満の場合、硬化性が低下したり、印字膜に高い延伸性を付与するため2官能オリゴマー(B)を多く含有する本実施の形態のインク組成物では、粘度が増加し、インクジェット方式に適した40mPa・s以下の粘度に調整することが困難となる。一方、反応性アミド化合物(A)の含有量が50質量%より多いと、2官能オリゴマー(B)の含有量が減少し、硬化性が低下したり、延伸性が低下する。

【0024】

反応性アミド化合物(A)としては、N-置換(メタ)アクリルアミド化合物、及びN-ビニル環状アミド化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。これらの反応性アミド化合物は、粘度低減効果が大きく、また反応性に優れるため、少量の添加でもさらに低粘度で、硬化性に優れるインク組成物を得ることができる。また、反応性アミド化合物(A)の分子中のエチレン性二重結合の数は、特に限定されるものではないが、1~3個が好ましい。

10

【0025】

上記の反応性アミド化合物(A)としては、具体的には、例えば、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノヘキシル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノヘキシル(メタ)アクリルアミド、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ターシャリーブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸、ターシャリーブチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、5-メチルN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミドなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。これらの中でも、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、及びN-ビニルカプロラクタムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

20

30

【0026】

本実施の形態のインク組成物は、オリゴマー単体を重合させたときに25で130%以上、好ましくは160%以上の伸び率を有し、且つ一分子中にエチレン性二重結合を2個有する2官能オリゴマー(B)を組成物全体に対して、10~50質量%、好ましくは15~45質量%含有する。本実施の形態のインク組成物は低粘度の反応性アミド化合物(A)を一定量含有するため、上記のように2官能オリゴマー(B)を多く含有しても、40mPa・s以下の低粘度のインク組成物を調製することができる。このような高い伸び率を有する2官能オリゴマー(B)を多く用いることにより、硬化性を向上でき、また硬化後に印字膜が基材とともに130%以上延伸される用途においても、印字膜にひび割れや剥れの発生が抑えられ、延伸性に優れた印字膜を得ることができるとともに、印字膜の耐溶剤性を向上することができる。伸び率が130%未満では、十分な延伸性を有する

40

50

印字膜を形成することができず、硬化後に印字膜を延伸させた際にひび割れや剥れが発生しやすく、また印字膜が傷つきやすくなる。なお、伸び率が大きなオリゴマーほど延伸性及び耐溶剤性に優れるため好ましいが、2官能オリゴマー(B)の選択肢が狭まるため、伸び率は200%以下が好ましい。本明細書において、伸び率は後述する測定方法によりオリゴマー単体の重合物を測定したときの値である。

【0027】

また、上記の2官能オリゴマー(B)はインク組成物の低粘度化と、硬化性及び密着性とを両立させるために、一分子中にエチレン性二重結合を2個有する。オリゴマーとして一分子中のエチレン性二重結合の数が1個、すなわち単官能のオリゴマーのみを用いた場合、反応性が低下し、低エネルギーの照射では硬化性及び密着性が低下しやすい。一方、オリゴマーとして一分子中のエチレン性二重結合の数が3個以上、すなわち高級多官能オリゴマーのみを用いた場合は、反応性は向上するが、延伸性が低下したり、粘度の増加により連続吐出性が低下する。

10

【0028】

上記の2官能オリゴマー(B)の含有量が10質量%より少ないと、低エネルギーの照射手段では硬化性が低下したり、また得られる印字膜の延伸性が低下し、ひび割れや剥れが発生しやすい。一方、2官能オリゴマー(B)の含有量が50質量%より多いと、反応性アミド化合物(A)を用いても、粘度低減の効果が追いつかず、インク組成物が増粘し、連続吐出性が低下する。

【0029】

また、上記の2官能オリゴマー(B)の重量平均分子量は、800~8,000が好ましい。高分子量の2官能オリゴマー(B)を使用することによりさらに延伸性を向上することができる。なお、本明細書において、重量平均分子量は後述する測定方法によりオリゴマー単体を測定したときの値である。また、上記の2官能オリゴマー(B)は、脂肪族系オリゴマーが好ましい。脂肪族系オリゴマーは、芳香族系オリゴマーに比べて、その分子構造から伸びが大きく、延伸性に優れた印字膜を形成することができる。

20

【0030】

上記の2官能オリゴマー(B)としては、具体的には、例えば、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマーなどが挙げられる。これらの中でも、ウレタンアクリレートオリゴマーが好ましい。市場で入手可能な2官能オリゴマー(B)としては、ダイセルサイテック社製のEBECRYL 210、EBECRYL 230、EBECRYL 270、EBECRYL 284、EBECRYL 264、EBECRYL 265、EBECRYL 8402、EBECRYL 8804、EBECRYL 8807、EBECRYL 3708、EBECRYL 745、KRM 8098、KRM 7735、KRM 8296；サートマー社製のCN131B、CN964、CN980、CN981、CN982、CN991、CN996、CN9001、CN9002、CN9004、CN9007、CN9009、CN9014、CN9178、CN9893、CN971、CN973、CN2256などが挙げられる。これらは単独でも複数混合して使用してもよい。

30

【0031】

本実施の形態のインク組成物は、反応性アミド化合物(A)及び2官能オリゴマー(B)を上記範囲で含有していれば、一分子中にエチレン性二重結合を1個有する単官能モノマー(E)さらに含有してもよい。単官能モノマー(E)を少量含有すれば、延伸性を低下させることなく、硬化性及び密着性に優れたインク組成物を得ることができる。ただし、単官能モノマー(E)を多量に添加した場合、硬化性が低下したり、印字膜が高硬度となり延伸性が低下するため、単官能モノマー(E)の含有量は40質量%以下が好ましく、37質量%以下がより好ましく、17質量%以下がさらに好ましい。

40

【0032】

上記の単官能モノマー(E)としては、具体的には、例えば、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル

50

(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコール(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ネオペンチルグリコール(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、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-トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシ-ポリ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、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物(メタ)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、イソボニル(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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-コハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-フタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸などが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。また、上記モノマーは、リンやフッ素などの官能基で置換されていてもよい。これらの中でも、イソオクチル(メタ)アクリレート、及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートは低粘度であるため、特に好ましい。

10

20

【0033】

さらに、本実施の形態のインク組成物は、反応性アミド化合物(A)及び2官能オリゴマー(B)を上記範囲で含有していれば、一分子中にエチレン性二重結合を2個有する2官能モノマーを含有してもよい。ただし、2官能モノマーを多量に添加した場合、連続吐出性が低下したり、密着性及び延伸性が低下するため、2官能モノマーの含有量は10質量%以下が好ましい。上記の2官能モノマーとしては、具体的には、例えば、テトラエチレングリコールジアクリレートなどが挙げられる。

【0034】

本実施の形態のインク組成物は、低エネルギーの照射手段により重合を開始させるために、アシルホスフィンオキサイド系開始剤(C-1)、及び-アミノアルキルフェノン系開始剤(C-2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の光重合開始剤(C)を含有する。このような光重合開始剤を使用することにより、反応性アミド化合物(A)と2官能オリゴマー(B)とを含む重合性化合物の硬化性及び密着性を向上することができる。また、-アミノアルキルフェノン系開始剤(C-2)を使用する場合、該開始剤とチオキサントン系開始剤(C-3)とを併用することが好ましい。-アミノアルキルフェノン系開始剤(C-2)とチオキサントン系開始剤(C-3)とを併用した混合開始剤であれば、さらに硬化性及び密着性を向上することができる。

30

40

50

【0035】

アシルホスフィンオキサイド系開始剤(C-1)としては、具体的には、例えば、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サイド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、4-メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、4-エチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、4-イソプロピルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、1-メチルシクロヘキサノイルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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サイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。市場で入手可能なアシルホスフィンオキサイド系開始剤(C

- 1) としては、チバ社製の D A R O C U R E T P O などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

- アミノアルキルフェノン系開始剤 (C - 2) としては、具体的には、例えば、2 - メチル - 1 [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタノン - 1、2 - メチル - 1 - [4 - (メトキシチオ) - フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 2 - オンなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。市場で入手可能な

- アミノアルキルフェノン系開始剤 (C - 2) としては、チバ社製の I R G A C U R E 3 6 9、I R G A C U R E 9 0 7 などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

チオキサントン系開始剤 (C - 3) としては、具体的には、例えば、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - 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、2 - クロロチオキサントン、2、4 - ジメチルチオキサントン、2、4 - ジエチルチオキサントン、2、4 - ジクロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントンなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。市場で入手可能なチオキサントン系開始剤 (C - 3) としては、日本化薬社製の K A Y A C U R E D E T X - S、ダブルボンドケミカル社製の C h i v a c u r e I T X などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

インク組成物中の上記アシルホスフィンオキサイド系開始剤 (C - 1)、- アミノアルキルフェノン系開始剤 (C - 2)、及びチオキサントン系開始剤 (C - 3) の含有量は、反応性アミド化合物 (A) や 2 官能オリゴマー (B) などの重合性化合物の含有量にもよるが、組成物全体に対して、総量で通常 5 ~ 1 5 質量 % である。これらの含有量が 5 質量 % 未満となると、低エネルギーの照射では硬化性及び密着性が低下しやすい。一方、これらの含有量が 1 5 質量 % を超えると、未反応成分が残存して印刷品質を損ないやすい。特に、光重合開始剤 (C) の全量中、- アミノアルキルフェノン系開始剤 (C - 2) を

4 0 ~ 9 9 質量 %、チオキサントン系開始剤 (C - 3) を 1 ~ 6 0 質量 % 使用することが好ましい。- アミノアルキルフェノン系開始剤 (C - 2) と、チオキサントン系開始剤 (C - 3) とを上記範囲で含有する光重合開始剤 (C) を用いれば、さらに硬化性及び密着性に優れたインク組成物を得ることができる。

【 0 0 3 9 】

インク組成物は、光重合開始剤として、上記の開始剤以外に、従来公知の開始剤をさらに含有してもよい。このような光重合開始剤としては、アリアルアルキルケトン系開始剤、オキシムケトン系開始剤、アシルホスホナート系開始剤、チオ安息香酸 S - フェニル系開始剤、チタノセン系開始剤、芳香族ケトン系開始剤、ベンジル系開始剤、キノン誘導体系開始剤、ケトクマリン系開始剤などが挙げられる。ただし、これらの開始剤の含有量が多くなると反応性が低下するため、組成物全体に対して、総量で 0 . 5 ~ 5 質量 % が好ましい。

【 0 0 4 0 】

本実施の形態のインク組成物は、表面張力調整剤 (D) を含有する。好適な表面張力調整剤 (D) としては、ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコーン系化合物が挙げられる。表面張力調整剤 (D) として上記シリコーン系化合物を使用すれば、インク組成物の表面張力などの液物性をインクジェット方式に適した範囲に調整することができる。また、上記シリコーン系化合物の中でも、分子内にエチレン性二重結合を有するシリコーン系化合物が好ましい。上記重合性化合物と、分子内にエチレン性二重結合を有するシリコーン系化合物とを使用することにより、さらに密着性を向上することができる。

【 0 0 4 1 】

上記のシリコーン系化合物としては、具体的には、例えば、ビッケミー社製の B Y K - 3 0 0、B Y K - 3 0 2、B Y K - 3 0 6、B Y K - 3 0 7、B Y K - 3 1 0、B Y K

10

20

30

40

50

- 315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-344、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3570；デグサ社製のTEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-Rad2250、TEGO-Rad2300、TEGO-Rad2500、TEGO-Rad2600、TEGO-Rad2700；共栄社化学社製のグラノール100、グラノール115、グラノール400、グラノール410、グラノール435、グラノール440、グラノール450、B-1484、ポリフロ-ATF-2、KL-600、UCR-L72、UCR-L93などが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。これらの中でも、ビッケミー社製のBYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3570；デグサ社製のTEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-Rad2250、TEGO-Rad2300、TEGO-Rad2500、TEGO-Rad2600、TEGO-Rad2700；共栄社化学社製のUCR-L72、UCR-L93が好ましい。

10

【0042】

インク組成物中の表面張力調整剤(D)の含有量は、組成物全体に対して、2.5質量%以下が好ましく、0.02~2.5質量%がより好ましい。表面張力調整剤(D)の含有量が2.5質量%より多いと、未溶解物が生じたり、泡立ちを引き起こすことがある。

【0043】

インク組成物は、上記のシリコン系化合物以外に、従来公知の表面張力調整剤を含有してもよい。このような表面張力調整剤としては、具体的には、例えば、花王社製のエマルゲンなどが挙げられる。

20

【0044】

本実施の形態において、インク組成物は、着色材として、従来公知の各種染料を使用してもよいが、耐候性の観点より、無機顔料、有機顔料のいずれかまたは両方を使用することが好ましい。

【0045】

無機顔料としては、具体的には、例えば、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、クロムパーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカなどが挙げられる。

30

【0046】

有機顔料としては、具体的には、例えば、アゾ系、アゾメチン系、ポリアゾ系、フタロシアン系、キナクリドン系、アントラキノ系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系の有機顔料などが挙げられる。また、酸性、中性または塩基性カーボンからなるカーボンブラックを用いてもよい。さらに、架橋したアクリル樹脂の中空粒子なども有機顔料として用いてもよい。

40

【0047】

シアン色を有する顔料としては、具体的には、例えば、C.I.ピグメントブルー1、C.I.ピグメントブルー2、C.I.ピグメントブルー3、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー22、C.I.ピグメントブルー60などが挙げられる。これらの中でも、耐候性、着色力などの点から、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4のいずれかまたは両方が好ましい。

【0048】

マゼンタ色を有する顔料としては、具体的には、例えば、C.I.ピグメントレッド5

50

、C.I.ピグメントレッド7、C.I.ピグメントレッド12、C.I.ピグメントレッド48(Ca)、C.I.ピグメントレッド48(Mn)、C.I.ピグメントレッド57(Ca)、C.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド112、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド123、C.I.ピグメントレッド168、C.I.ピグメントレッド184、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド209、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントバイオレット19などが挙げられる。これらの中でも、耐候性、着色力などの点から、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド202、C.I.ピグメントレッド209、C.I.ピグメントレッド254、及びC.I.ピグメントバイオレット19からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

10

【0049】

イエロー色を有する顔料としては、具体的には、例えば、C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー2、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14C、C.I.ピグメントイエロー16、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー73、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー75、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー98、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー114、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー130、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー147、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185、C.I.ピグメントイエロー213、C.I.ピグメントイエロー214などが挙げられる。これらの中

20

でも、耐候性などの点から、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー109、C.I.ピグメントイエロー110、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー213、及びC.I.ピグメントイエロー214からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

30

【0050】

ブラック色を有する顔料としては、具体的には、例えば、三菱化学社製のHCF、MCF、RCF、LFF、SCF；キャボット社製のモナーク、リーガル；デグサ・ヒュルス社製のカラーブラック、スペシャルブラック、プリンテックス；東海カーボン社製のトーカブラック；コロンビア社製のラヴェンなどが挙げられる。これらの中でも、三菱化学社製のHCF#2650、HCF#2600、HCF#2350、HCF#2300、MCF#1000、MCF#980、MCF#970、MCF#960、MCF88、LFFMA7、MA8、MA11、MA77、MA100、及びデグサ・ヒュルス社製のプリンテックス95、プリンテックス85、プリンテックス75、プリンテックス55、プリンテックス45からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

40

【0051】

インク組成物中の着色材の含有量は、組成物全体に対して、1～10質量%が好ましく、2～7質量%がより好ましく、3～6質量%が最も好ましい。着色材の含有量が少なすぎると、画像の着色力が低下する傾向がある。一方、着色材の含有量が多すぎると、インク組成物の粘度が上昇し、流動性が損なわれやすい。

【0052】

50

着色材として顔料が用いられる場合、顔料の分散性を向上させるため、顔料誘導体や顔料分散剤をさらに使用してもよい。顔料誘導体としては、具体的には、例えば、ジアルキルアミノアルキル基を有する顔料誘導体、ジアルキルアミノアルキルスルホン酸アミド基を有する顔料誘導体などが挙げられる。顔料分散剤としては、具体的には、例えば、イオン性または非イオン性の界面活性剤や、アニオン性、カチオン性またはノニオン性の高分子化合物などが挙げられる。これらの中でも、分散安定性の点から、カチオン性基またはアニオン性基を含む高分子化合物が好ましい。市場で入手可能な顔料分散剤としては、ルーブリゾール社製のSOLSPERSE、ビッケミー社製のDISPERBYK、エフカアディティブズ社製のEFKAなどが挙げられる。インク組成物中の顔料誘導体及び顔料分散剤の含有量はそれぞれ、組成物全体に対して、0.05～5質量%が好ましい。

10

【0053】

本実施の形態のインク組成物は、さらに、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基を有するヒンダードアミン系化合物(F)を含有することが好ましい。反応性アミド化合物(A)、2官能オリゴマー(B)、及び光重合開始剤(C)とともに、上記ヒンダードアミン系化合物(F)を含有すれば、インク組成物の硬化性を低下させることなく、保存安定性に優れたインク組成物を得ることができる。上記ヒンダードアミン系化合物(F)としては、具体的には、例えば、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケート、デカン二酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステルなどが挙げられる。これらは単独でまたは複数混合して使用してもよい。これらの中でも、ビス(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケートが好ましい。市場で入手可能なヒンダードアミン系化合物(F)としては、チバ社製のIRGASTAB UV-10、TINUVIN 123などが挙げられる。

20

【0054】

インク組成物中の上記ヒンダードアミン系化合物(F)の含有量は、組成物全体に対して、0.01～3質量%が好ましく、0.2～2質量%がより好ましい。ヒンダードアミン系化合物(F)の含有量が0.01質量%未満では、保存時に発生するラジカルを十分に捕捉することができず、保存安定性が低下する傾向がある。一方、ヒンダードアミン系

化合物(F)の含有量が3質量%より多い場合、ラジカルを捕捉する効果が飽和するとともに、エネルギー線照射時の重合反応が阻害される傾向がある。

30

【0055】

インク組成物は、ゲル化防止剤として、他のヒンダードアミン系化合物や、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ヒドロキノンモノアルキルエーテルなどをさらに含有してもよい。このようなゲル化防止剤としては、具体的には、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノン、t-ブチルカテコール、ピロガロール、チバ社製のTINUVIN 111 FDL、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN XP40、TINUVIN XP60、TINUVIN 400などが挙げられる。インク組成物中のこれらゲル化防止剤の含有量は、組成物全体に対して、総量で0.1～4質量%が好ましい。

40

【0056】

本実施の形態のインク組成物には、さらに必要により、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、pH調整剤、電荷付与剤、殺菌剤、防腐剤、防臭剤、電荷調整剤、湿潤剤、皮はり防止剤、香料などの公知の一般的な添加剤を、任意成分として配合してもよい。

【0057】

インク組成物の調製方法としては、従来から公知の調製方法を使用できるが、着色材として顔料を用いる場合、以下の調製方法が好ましい。

まず、着色材と、重合性化合物の一部と、必要により顔料分散剤とをプレミックスした混合物を調製し、この混合物を分散機により分散させて、一次分散体を調製する。分散機

50

としては、具体的には、例えば、ディスパ；ボールミル、遠心ミル、遊星ボールミルなどの容器駆動媒体ミル；サンドミルなどの高速回転ミル；攪拌槽型ミルなどの媒体攪拌ミルなどが挙げられる。

【0058】

次に、一次分散体に、残りの重合性化合物と、光重合開始剤（C）と、表面張力調整剤（D）と、必要により上記ヒンダードアミン系化合物（F）などの他の添加剤とを添加し、攪拌機を用いて均一に混合する。攪拌機としては、具体的には、例えば、スリーワンモーター、マグネチックスターラー、ディスパ、ホモジナイザーなどが挙げられる。また、ラインミキサーなどの混合機を用いて、インク組成物を混合してもよい。さらに、インク組成物中の粒子をより微細化する目的でビーズミルや高圧噴射ミルなどの分散機を用いて、インク組成物を混合してもよい。

10

【0059】

着色材として顔料を使用する場合、インク組成物中の顔料粒子の分散平均粒子径は20～200nmが好ましく、50～160nmがより好ましい。分散平均粒子径が20nm未満では粒子が細かいために印刷物の耐候性が低下する傾向がある。一方、分散平均粒子径が200nmを超えると印刷物の精細さが低下する傾向がある。

【0060】

本実施の形態によれば、インク組成物が、反応性アミド化合物（A）、及び高伸び率の2官能オリゴマー（B）をそれぞれ一定量含有するため、25において4～40mPa・sの低粘度のインク組成物を調製することができる。また、インク組成物が、上記重合性化合物と、表面張力調整剤（D）とを含有するため、25～32mN/mの表面張力を有するインクジェット方式に適したインク組成物を調製することができる。このため、本実施の形態のインク組成物は連続吐出性に優れている。

20

【0061】

また、本実施の形態のインク組成物は、希釈溶剤を含有させる必要がないが、例えば、工業製品を使用した場合に、インク組成物に希釈溶剤が不可避免的に混入してくる場合がある。このような不可避免的に混入する希釈溶剤の量としては、インク組成物全量に対し通常3質量%以下である。また、本実施の形態のインク組成物は、加温しなくても、低粘度であり、さらに着色材が顔料である場合の顔料分散性も良好で、保存中や使用中に粘度が上

30

昇したり、顔料が沈降するなどの支障をきたさない良好な分散安定性を有している。このため、実質的に希釈溶剤を使用しなくても、インクジェット方式において、インクを加温することなく、室温で安定な吐出が得られる。

【0062】

カーラッピングフィルムなどのマーキングフィルムを作製する場合は、例えば、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなどの高分子樹脂からなる基材の一面側にインクジェット方式でインク組成物を所定のパターンで印刷し、基材の他面側に粘着層及び離型シートを積層することによりマーキングフィルムを作製することができる。また、印刷物を立体成形する三次元立体表示部材を作製する場合は、同様に、例えば、高分子基材の一面側にインクジェット方式でインク組成物を所定パターンで印刷した後、該印刷物を所望の形状に立体成形することにより三次元立体表示部材を作製することができる。

40

【0063】

インクジェット方式としては、特に限定されるものではないが、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えてインクに照射する放射圧を利用した音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式などが挙げられる。なお、上記インクジェット方式には、フォトインクと呼ばれる低濃度のインクを微小体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式、無色透明のインクを用いる方

50

式などが含まれる。

【0064】

本実施の形態において、照射手段としては、水銀灯やメタルハライドランプ以外に、紫外線LED、紫外線レーザーなどを用いることができる。特に、紫外線LEDや紫外線レーザーは、低エネルギーであり、インク組成物に高い硬化感度が要求されるため、上記のインク組成物が有効である。例えば、本実施の形態のインク組成物であれば、紫外線の積算光量として、500mJ/cm²以下の低エネルギーを利用することもできる。エネルギー線は、基材上にインク組成物を吐出した後、1~1,000ms経過するまでの間にインク組成物に照射するのが好ましい。経過時間が1ms未満の場合、ヘッドと光源との距離が短かすぎて、ヘッドへエネルギー線が照射されて不測の事態を招く虞がある。一方、経過時間が1,000msを超えると、多色が利用される場合、インク滲みにより画質が劣化する傾向がある。

10

【0065】

以下、実施例に基づきさらに具体的に本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下で、「部」とあるのは「質量部」を意味する。

【実施例】

【0066】

各実施例及び比較例で用いたインクの成分を以下の表1に示す。表2~4のインク組成の表示は表1中の種類欄の括弧内の表示と同一の組成であることを示す。なお、オリゴマー単体の伸び率、及び重量平均分子量は、下記により測定した。

20

【0067】

〔オリゴマーの伸び率〕

オリゴマーと、開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(1,2-ヒドロキシアルキルフェノン系開始剤,チバ社製,IRGACURE 184)〔オリゴマー/開始剤の質量比:97/3〕と、希釈溶剤としてメチルエチルケトンとを、粘度が100mPa·s(25℃)となるように混合した溶液を調製した。この溶液をガラス基板上にパーコータを用いて乾燥後の膜厚が50~100μmとなるように塗布して均一な塗膜を形成した。次に、上記ガラス基板を60℃のチャンバーで5分間乾燥した後、メタルハライドランプを用いて紫外線(積算光量:1,000mJ/cm²)を塗膜に照射し、重合物を形成した。得られた重合物をガラス基板から剥離し、長さ50mm×幅1

30

0mmのサイズに裁断して、測定試料を作製した。この測定試料を、25℃下、引っ張り試験機(島津製作所製,オートグラフAGS-H 100N)を用いて、1mm/sの引っ張り速度で延伸したときの破断伸度をオリゴマー単体の重合物の伸び率とした。

【0068】

〔オリゴマーの重量平均分子量〕

オリゴマー単体をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定し、ポリスチレン換算の重量平均分子量を求めた(溶媒:テトラヒドロフラン)。

【0069】

【表 1】

成分	種類	商品名・仕様
着色材	カーボンブラック顔料 (MA-8)	三菱化学社製, MA-8
	ニッケルアゾ顔料 (LA-2)	チバ社製, LA-2
顔料分散剤	キナクリドン顔料 (RT343D)	チバ社製, CINQUASIA Magenda RT-343-D
	銅アトシアン顔料 (P-BFS)	クラリアント社製, HOSTAPERM BLUE P-BFS
反応性アミド化合物	塩基性官能基を有する糊型コポリマー (SOLSPERSE 2400GR)	ルーブリゾール社製, SOLSPERS 2400GR
	N, N-ジメチルアクリルアミド (DMAA)	興人社製, DMAA
単官能モノマー	N, N-ジエチルアクリルアミド (DEAA)	興人社製, DEAA
	ビニルカプロラクタム (V-A)	BASF社製, ビニルカプロラクタム
2官能モノマー	イソオクチルアクリレート (IO-A)	サートマー社製, サートマー SR440 (エチレン性二重結合/1分子: 1個)
	フェノキシエチレングリコールアクリレート (PO-A)	新中村化学社製, NK ESTER AMP-10G (エチレン性二重結合/1分子: 1個)
3官能モノマー	テトラエチレングリコールアクリレート (TEGDA)	サートマー社製, サートマー SR268 (エチレン性二重結合/1分子: 2個)
	エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート (EOTMPTA)	サートマー社製, サートマー SR454 (エチレン性二重結合/1分子: 3個)
オリゴマー	脂肪族系2官能ウレタンアクリレートオリゴマー (CN980)	サートマー社製, サートマー CN980 (MW: 5700, エチレン性二重結合/1分子: 2個, 伸び率: 190%)
	脂肪族系2官能ウレタンアクリレートオリゴマー (CN964)	サートマー社製, サートマー CN964 (MW: 3800, エチレン性二重結合/1分子: 2個, 伸び率: 190%)
光重合開始剤	脂肪族系2官能ウレタンアクリレートオリゴマー (EBECRYL 270)	ダイセルサイテック社製, EBECRYL 270 (MW: 1500, エチレン性二重結合/1分子: 2個, 伸び率: 180%)
	芳香族系単官能オリゴマー (CN131B)	サートマー社製, サートマー CN131B (MW: 1000, エチレン性二重結合/1分子: 1個, 伸び率: 160%)
表面張力調整剤	脂肪族系2官能ウレタンアクリレートオリゴマー (CN983)	サートマー社製, サートマー CN983 (MW: 1000, エチレン性二重結合/1分子: 2個, 伸び率: 105%)
	脂肪族系3官能ウレタンアクリレートオリゴマー (ACTILANE 251)	アクロス社製, ACTILANE 251 (MW: 700, エチレン性二重結合/1分子: 3個, 伸び率: 105%)
ゲル化防止剤	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サライド (DAROCURE TPO)	チバ社製, DAROCURE TPO (モノアシルホスフィンオキサライド系)
	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン (IRGACURE 907)	チバ社製, IRGACURE 907 (α-アミノアルキルフェノン系)
表面張力調整剤	2-ペンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)プロパン-1-オン (IRGACURE 369)	チバ社製, IRGACURE 369 (α-アミノアルキルフェノン系)
	イソプロピルチオキサントン (Chiva cure ITX)	ダブルボン社製, Chiva cure ITX (チオキサントン系)
ゲル化防止剤	ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (BYK-UV3510)	ビツケケミー社製, BYK-UV3510
	ビス(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケート (IRGASTAB UV10)	チバ社製, IRGASTAB UV10 (ヒンダードアミン系)

10

20

30

40

【0070】

【インクの調製】

100ccのプラスチック製ビンに、着色材、顔料分散剤、及びイソオクチルアクリレ

50

ート（I O - A）を表 2 ~ 4 に示す配合量で計り取り、これにジルコニアビーズ 1 0 0 部を加えて、混合物をペイントコンディショナー（東洋精機社製）により 2 時間分散して、一次分散体を得た。次に、得られた一次分散体に、表 2 ~ 4 に示す配合量で残りの成分を加え、マグネチックスターラーにより混合物を 3 0 分撹拌した。撹拌後、ガラスフィルター（桐山製作所製）を用いて、混合物を吸引ろ過し、インクを調製した。なお、I O - A を使用しなかった実施例、及び比較例では、I O - A の代わりに反応性アミド化合物を用いて一次分散体を調製した。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
着色材	MA-8 (部) 2	2	2	—	—	—	2	2
	LA-2 (部) —	—	—	2	—	—	—	—
	RT343D (部) —	—	—	—	2	—	—	—
	P-BFS (部) —	—	—	—	—	2	—	—
顔料分散剤	SOLSPERSE2400GR (部) 1	1	1	1	1	1	1	1
反応性アミド化合物	DMAA (部) 45	45	45	45	45	45	—	—
	DEAA (部) —	—	—	—	—	—	45	—
	V-A (部) —	—	—	—	—	—	—	45
モノマー	IO-A (部) 7	7	7	7	7	7	7	7
	PO-A (部) 10	10	8	8	8	8	8	8
	TEGDA (部) —	—	—	—	—	—	—	—
	EOTMPTA (部) —	—	—	—	—	—	—	—
オリゴマー	CN980 (部) 25	—	25	25	25	25	25	25
	CN964 (部) —	25	—	—	—	—	—	—
	EBECRYL270 (部) —	—	—	—	—	—	—	—
	CN131B (部) —	—	—	—	—	—	—	—
	CN983 (部) —	—	—	—	—	—	—	—
	ACTILANE251 (部) —	—	—	—	—	—	—	—
光重合開始剤	DAROCURE TPO (部) 9.78	9.78	—	—	—	—	—	—
	IRGACURE907 (部) —	—	9.78	9.78	9.78	9.78	9.78	9.78
	IRGACURE369 (部) —	—	—	—	—	—	—	—
	Chivacure ITX (部) —	—	2	2	2	2	2	2
ゲル化防止剤	IRGASTAB UV10 (部) 0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
表面張力調整剤	BYK-UV3510 (部) 0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

【表 3】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
着色材	2 (部)	2 (部)	2 (部)	2 (部)	2 (部)	2 (部)	2 (部)	2 (部)
	MA-8	LA-2	RT343D	P-BFS	SOLSPERSE2400GR	DMAA	DEAA	V-A
顔料分散剤	1 (部)	1 (部)	1 (部)	1 (部)	1 (部)	1 (部)	1 (部)	1 (部)
反応性アミド化合物	15 (部)	41 (部)	45 (部)	45 (部)	43 (部)	45 (部)	45 (部)	45 (部)
モノマー	27 (部)	10 (部)	10 (部)	10 (部)	10 (部)	10 (部)	18 (部)	10 (部)
	IO-A	PO-A	TEGDA	EOTMPTA	CN980	CN964	EBECRYL270	CN131B
オリゴマー	25 (部)	45 (部)	25 (部)	35 (部)	35 (部)	25 (部)	25 (部)	25 (部)
	CN983	ACTILANE251	DAROCURE TPO	IRGACURE907	IRGACURE369	Chivacure ITX	IRGASTAB UV10	BYK-UJV3510
光重合開始剤	9.78 (部)	10.78 (部)	9.78 (部)	9.78 (部)	9.78 (部)	9.78 (部)	9.78 (部)	9.98 (部)
ゲル化防止剤	0.2 (部)	0.2 (部)	0.2 (部)	0.2 (部)	0.2 (部)	0.2 (部)	0.2 (部)	0.2 (部)
表面張力調整剤	0.02 (部)	0.02 (部)	0.02 (部)	0.02 (部)	0.02 (部)	0.02 (部)	0.02 (部)	0.02 (部)

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

【表 4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
着色剤	MA-8	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	LA-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	RT343D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	P-BFS	—	—	—	—	—	—	—	—	—
顔料分散剤	SOLSPERSE2400GR	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	DMAA	—	—	5	55	32	45	45	45	—
	DEAA	—	—	—	—	—	—	—	—	8
	V-A	—	—	—	—	—	—	—	—	—
モノマー	IO-A	52	15	27	16	—	7	7	7	20
	PO-A	10	15	30	8	—	10	10	8	40
	TEGDA	—	20	—	—	—	—	—	—	10
	EOTMPTA	—	35	—	—	—	—	—	—	—
	CN980	25	—	25	8	55	—	—	25	8
	CN964	—	—	—	—	—	—	—	—	—
光重合開始剤	EBECRYL270	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CN131B	—	—	—	—	—	—	25	—	—
	CN983	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ACTILANE251	—	—	—	—	—	—	—	—	—
光重合開始剤	DAROCURE TPO	9.78	—	9.78	9.78	9.78	9.78	9.78	11.8	10.78
	IRGACURE907	—	9.78	—	—	—	—	—	—	—
	IRGACURE369	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Chivacure ITX	—	2	—	—	—	—	—	—	—
ゲル化防止剤	IRGASTAB UV10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	表面操力調整剤	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	—	0.02

10

20

30

40

【 0 0 7 4 】

【 評価 】

以上のようにして調製した実施例及び比較例の各インクについて、下記の粘度、分散平

50

均粒子径、表面張力、及び保存安定性を測定した。

【0075】

〔粘度〕

R100型粘度計（東機産業社製）を用いて、25℃、コーンの回転数20rpmの条件下で、粘度を測定した。

【0076】

〔分散平均粒子径〕

粒度分布測定装置FPER-1000（大塚電子社製）を用いて、顔料粒子の分散平均粒子径を測定した。

【0077】

〔表面張力〕

全自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-V（協和科学社製）を用いて、25℃における表面張力を測定した。

【0078】

〔保存安定性〕

インクを、内側がポリエチレンでコートされたアルミ製パウチに充填した。この容器を70℃で14日間保存した後のインクの粘度変化、及びゲル化の有無を観察し、下記の基準で保存安定性を評価した。

○：10%未満の粘度変化

△：10%以上の粘度変化

×：容器内でゲル化が進み、インクが固体状態となる

【0079】

次に、実施例及び比較例の各インクについて、下記の吐出性試験を行い、連続吐出性を評価した。

【0080】

〔連続吐出性〕

ピエゾ型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を用いて、インクを30分間連続吐出させる吐出性試験を行い、下記の基準で連続吐出性を評価した。なお、このインクジェット記録装置はインク供給系として、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、及びピエゾヘッドを備えている。また、液滴サイズ約6pL、解像度1200×1200dpiでインクを射出できるよう、駆動周波数28KHzでインクジェット記録装置を駆動した。

○：吐出不良が全く生じない

△：ノズル欠けは生じないが、サテライトが発生する

×：ノズル欠けが生じる

【0081】

次に、実施例及び比較例の各インクを用いて印刷した印字膜について、下記の硬化性、密着性、延伸性、及び耐溶剤性を評価した。

【0082】

〔硬化性〕

ポリ塩化ビニル（PVC）、及びポリエチレンテレフタレート（PET）からなる各フィルム上に、インクをパーコータにより印刷して、厚さ3μm（パーコータ：#6）の印字膜をそれぞれ形成した。この印字膜に、照射手段として紫外線LED（日亜化学工業社製NCCU001E）を用い、トータル照射光量が300mJ/cm²となるように、紫外線を照射して硬化させた。

このように硬化させた印字膜を指で触り、指へのインク付着の有無を目視で調べ、下記の基準で硬化性を評価した。

○：指にインクが付着しない

△：指にインクが付着しないが、印字膜表面に傷がつく

×：指にインクが付着する

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

〔 密着性 〕

ポリ塩化ビニル（PVC）、及びポリカーボネート（PC）からなる各フィルム上に、インクをバーコータにより印刷して、厚さ3 μ m（バーコータ：#6）の印字膜をそれぞれ形成した。この印字膜に、照射手段として紫外線LED（日亜化学工業社製NCCU001E）を用い、トータル照射光量が300mJ/cm²となるように、紫外線を照射して硬化させた。

このように硬化させた印字膜を、JIS-K-5400に準じて、セロテープ（登録商標）による剥離状態を確認する碁盤目試験（1mm角，100個）を実施した。100個中の剥離数を調べ、下記の基準で密着性を評価した。

- ：碁盤目試験にて剥離数が10個以下
- ：碁盤目試験にて剥離数が11～20個
- ×：碁盤目試験にて剥離数が21個以上

10

【 0 0 8 4 】

〔 延伸性 〕

ポリ塩化ビニル（PVC）からなるフィルム上に、インクをバーコータにより印刷して、厚さ3 μ m（バーコータ：#6）の印字膜を形成した。この印字膜に、照射手段として紫外線LED（日亜化学工業社製NCCU001E）を用い、トータル照射光量が300mJ/cm²となるように、紫外線を照射して硬化させた。硬化後、印字膜を10mm×120mmの短冊状に切り出した測定試料を作製した。

20

上記のようにして作製した測定試料の長辺方向の片末端から10mmの位置を試料台に固定し、他端側から10mmの位置を手で1cm/sの速度で引っ張りながら、印字膜にひび割れまたは剥れが発生するまでの延伸長さを測定し、以下の基準から延伸性を評価した。測定環境温度は、室温で行った。

- ：測定試料を150%以上延伸しても印字膜にひび割れ、剥れが発生しない
- ：測定試料を130%～150%延伸する間で印字膜にひび割れ、剥れが発生する
- ×：測定試料を120%～130%延伸する間で印字膜にひび割れ、剥れが発生する
- ××：測定試料を120%延伸するまでに印字膜にひび割れ、剥れが発生する

30

【 0 0 8 5 】

〔 耐溶剤性 〕

ポリ塩化ビニル（PVC）からなるフィルム上に、インクをバーコータにより印刷して、厚さ3 μ m（バーコータ：#6）の印字膜をそれぞれ形成した。この印字膜に、照射手段として紫外線LED（日亜化学工業社製NCCU001E）を用い、トータル照射光量が300mJ/cm²となるように、紫外線を照射して硬化させた。

このように硬化させた印字膜上を、エタノールを含ませた綿棒で10回擦った後の印字膜の表面を目視により観察し、以下の基準で耐溶剤性を評価した。

- ：印字膜の表面に変化なし
- ：印字膜の表面に極わずかに変化が見られる
- ：印字膜の一部が剥離する
- ×：印字膜の半分以上が剥離する

40

【 0 0 8 6 】

表5～7は上記の評価結果を示す。

【 0 0 8 7 】

【表 5】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
粘度 (mPa·s)	32.0	29.0	31.5	32.0	32.5	31.0	35.2	38.9
分散平均粒子径 (nm)	90.0	90.0	90.0	140.0	125.0	120.0	90.0	90.0
表面張力 (mN/m)	30.2	30.2	30.5	30.3	30.2	29.9	30.1	29.8
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	△
連続吐出性	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	PVC (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
	PET (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
	PVC (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
	PC (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
延伸性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

【表 6】

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
粘度 (mPa·s)	38.6	39.5	32.0	39.7	38.9	32.5	27.6	30.5
分散平均粒子径 (nm)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
表面張力 (mN/m)	28.9	28.6	30.2	29.7	29.9	29.8	30.1	30.0
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	×
連続吐出性	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	PVC (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
	PET (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
	PVC (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
延伸性	P.C (3 μm)	○	○	○	○	○	○	○
	△	○	○	○	○	△	○	○
耐溶剤性	○	◎	○	◎	◎	○	△	○

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

【表 7】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
粘度 (mPa・s)	88.1	51.2	61.2	9.2	>100	28.5	30.4	32.7	32.0	18.9
分散平均粒子径 (nm)	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
表面張力 (mN/m)	30.3	29.9	29.9	29.7	30.5	30.2	29.9	30.1	34.6	29.6
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
連続吐出性	×	△	×	○	×	○	○	○	×	○
硬化性	△	○	△	×	○	×	○	○	○	△
密着性	△	○	×	×	○	×	○	○	○	△
延伸性	×	△	△	—	○	—	○	△	○	×
耐溶剤性	○	×	○	—	○	—	×	×	○	△

10

20

30

40

【0090】

上記表に示すように、実施例のインクは、27.6～39.7mPa・sの粘度と、28.6～30.5mN/mの表面張力を有しており、低粘度で、インクジェット方式に適した表面張力を有していることが分かる。このため、実施例のインクは、連続吐出性に優れている。特に、実施例10、12及び13のインクは2官能オリゴマー(B)を35質量%以上含有するにも拘らず、40mPa・s以下の低粘度であることが分かる。また、実施例のインクは、低エネルギーの紫外線LEDを用いて硬化させても、硬化性、密着性

50

、及び耐溶剤性に優れていることが分かる。そして、実施例のインクは、優れた延伸性を有しており、硬化後に印字膜を130%以上延伸させたときでも、ひび割れや剥れの少ない印字膜を形成できることが分かる。さらに、ゲル化防止剤として2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基を有するヒンダードアミン系化合物(F)を含有する実施例のインクは、優れた保存安定性を有することが分かる。

【0091】

これに対して、反応性アミド化合物(A)を含有せず、モノマーとして単官能モノマーのみと2官能オリゴマー(B)とを含有するインクは、高粘度となり、インクジェット方式に不適なインクとなることが分かる。また、このインクは、硬化性及び密着性に劣ることが分かる。また、多官能モノマーを含有し、2官能オリゴマー(B)を含有しないインクは、高粘度で、延伸性も低いことが分かる。さらに、反応性アミド化合物(A)を含有しても、オリゴマーとして低伸び率のオリゴマーのみを含有するインクは、延伸性に劣ることが分かる。また、単官能オリゴマーを含有するインクは、硬化性に劣ることが分かる。

10

【0092】

そして、反応性アミド化合物(A)と、高伸び率の2官能オリゴマー(B)を含有しても、各含有量が少なすぎるあるいは多すぎるインクは、高粘度であったり、あるいは硬化性に劣ることが分かる。また、表面張力調整剤(D)を含有しないインクは、表面張力が高くなり、インクジェット方式に不適なインクとなることが分かる。なお、比較例4、及び6のインクを用いて形成した印字膜は硬化性が不十分であったため、密着性及び延伸性を評価することができなかった。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 290/06

C 0 8 F 2/50

Fターム(参考) 4J011 QA03 QA06 QA13 QA24 QA39 QB14 QB19 QB24 SA15 SA84
UA01 VA01 WA05
4J039 AE04 AE05 AE06 BC20 BE27 EA04 EA05 EA43 EA46 GA24
4J127 AA03 BB031 BB032 BB033 BB111 BB112 BB113 BB221 BB222 BB223
BC021 BC022 BC023 BC141 BC142 BC143 BC151 BC152 BC153 BD142
BD173 BD411 CA02 CB152 CB161 CB162 CB201 CB283 CB343 CC012
CC032 CC081 CC112 CC133 CC291 DA57 DA61 EA13 FA13