

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6497006号
(P6497006)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019. 4. 10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/44 (2006. 01)

C O 8 F 2/44 C

C O 9 D 11/106 (2014. 01)

C O 9 D 11/106

C O 9 D 11/30 (2014. 01)

C O 9 D 11/30

C O 8 F 220/26 (2006. 01)

C O 8 F 220/26

C O 8 F 283/12 (2006. 01)

C O 8 F 283/12

請求項の数 12 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-181511 (P2014-181511)

(22) 出願日 平成26年9月5日 (2014. 9. 5)

(65) 公開番号 特開2015-86363 (P2015-86363A)

(43) 公開日 平成27年5月7日 (2015. 5. 7)

審査請求日 平成29年8月22日 (2017. 8. 22)

(31) 優先権主張番号 特願2013-200802 (P2013-200802)

(32) 優先日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(74) 代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一

(72) 発明者 妹尾 晋哉

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

(72) 発明者 平岡 孝朗

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
会社リコー内

審査官 松元 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物、その硬化物、該組成物を収容した容器、および該容器を備える
インクジェット吐出装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (メタ) アクリル酸エステル及び (C) ポリエーテル変性ポリシロキサンを含有
する活性エネルギー線硬化型組成物であって、前記 (A) (メタ) アクリル酸エステルとして、ジエチレングリコールジメタクリレ
ートと、アルコキシ変性 (メタ) アクリル酸エステルとを含み、前記 (C) ポリエーテル変性ポリシロキサンは、次の一般式 (1) で表されるものであ
り、
$$\text{(CH}_3\text{)}_3\text{Si-O-[Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O]}_a\text{-[Si(CH}_3\text{)}(\text{X)-O]}_b\text{-Si(CH}_3\text{)}_3\cdots$$
 一般式 (1)(ただし、 $\text{X}=\text{R}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d\text{-R}'$ 、R は無し又はアルキレン基
、R' は水素もしくはアルキル基、a~d は平均重合度を示すが、c と d のいずれかが 0
の場合も含む。)前記 (C) ポリエーテル変性ポリシロキサンの含有率が、前記 (A) (メタ) アクリル
酸エステル 100 質量部に対して 0.1 質量部を超え、25℃における表面張力が 22 mN/m 未満であることを特徴とする活性エネルギー線
硬化型組成物。

【請求項 2】

25℃における粘度が 5~18 mPa・sであることを特徴とする請求項 1 に記載の活
性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 3】

前記アルコキシ変性（メタ）アクリル酸エステルアルコキシ部の平均重合度の合計が 3 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 4】

前記アルコキシ変性（メタ）アクリル酸エステルアルコキシ部の平均重合度の合計が 9 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 5】

前記アルコキシ変性（メタ）アクリル酸エステルが、
 (A 2) 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、
 (A 3) エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、
 (A 4) エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジアクリレート、
 (A 5) ポリプロピレングリコールジアクリレート、及び
 (A 6) エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート
 からなる群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 6】

前記アルコキシ変性（メタ）アクリル酸エステルが、
 (A 2) 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、及び
 (A 3) エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート
 からなる群から選択された少なくとも 1 種と、
 (A 4) エチレンオキサイド変性ビスフェノール A ジアクリレート、
 (A 5) ポリプロピレングリコールジアクリレート、及び
 (A 6) エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート
 からなる群から選択された少なくとも 1 種と、を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 7】

前記 (C) ポリエーテル変性ポリシロキサンの含有率が、前記 (A) (メタ) アクリル酸エステル 100 質量部に対して 0.2 ～ 5 質量部であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 8】

前記 (C) ポリエーテル変性ポリシロキサンの含有率が、前記 (A) (メタ) アクリル酸エステル 100 質量部に対して 0.2 ～ 2 質量部であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項 9】

下記のように作製した硬化塗膜の、JIS-K-5600 に準じて測定した鉛筆引っ掻き硬度が F 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

(硬化塗膜作製条件)

厚さ 40 μm の光重合性インク塗膜に対して、UVA 領域に相当する波長域において 0.3 W/cm^2 の照度で 1.2 (J/cm^2) の光量を照射し、硬化塗膜とした。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物を収容した収容器。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の収容器を備えるインクジェット吐出装置。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物を用いてなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物とその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

活性エネルギー線硬化型組成物としては、(メタ)アクリル酸エステルを使用した光重合性インクジェットインクは広く知られている(特許文献1など)。

しかし、従来の光重合性インクジェットインクにおいて使用されているモノマーの多くは毒性を持つ。特に安価で容易に調達可能な(メタ)アクリル酸エステルは、皮膚に触れるとアレルギーを引き起こす皮膚感さ性について、ほとんどが高い毒性を有しているが、従来技術では、この問題の解決手段は示されていない。

【0003】

本発明者らは、これまでの検討で、皮膚感さ性に問題のない幾つかの(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミド含有の硬化型組成物を見出し、これら知見を基礎としてさらにいくつかの提案をした(特許文献2, 3を参照)。

しかし、更なる性能向上のため、より擦過などに対する耐久性を高め硬化塗膜の強度を向上させること、顔料や添加剤など様々な材料を配合することにより増粘してもインクジェット吐出に支障をきたさないよう低粘度化しておくことなどが求められる。

【0004】

また、基材の上にインクジェット法を用いてベタ膜を形成する際に、インクジェットヘッドのノズルの一部が詰まったりした場合に、塗布膜に抜けが発生する課題があることがわかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、皮膚感さ性について問題がなく、インクジェットインクとして適用可能な低粘度化と、硬化塗膜の強度向上を両立させ、なおかつインクジェットインクとして用いた場合に、吐出ヘッドの一部のノズルに吐出不良による抜けが発生した場合にも、基材上でインクの抜けた部分が埋めることが可能な活性エネルギー線硬化型組成物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、次の(1)に記載の「活性エネルギー線硬化型組成物」によって解決される。

(1) 「(A) (メタ)アクリル酸エステル及び(C) ポリエーテル変性ポリシロキサンを含有する活性エネルギー線硬化型組成物であって、前記(A) (メタ)アクリル酸エステルとして、ジエチレングリコールジメタクリレートと、アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルとを含むものであることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。」

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、皮膚感さ性について問題がなく、低粘度化と硬化塗膜の強度向上を両立させ、なおかつインクジェット塗布においてノズル抜けが生じた際にも欠陥がなく、均一、かつ外観に優れた硬化塗膜を得られる活性エネルギー線硬化型組成物を提供できる。

また、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は臭気が微弱なため取扱いが容易であり、この活性エネルギー線硬化型組成物を用いて得られる塗工物は、仮に未硬化のモノマー成分が少量残存したとしても、皮膚感さ性において問題がなく、手指等で触れたとしても皮膚感さを引き起こすものではないため、高い安全性を確保できる。

さらに本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、筐体や成型加工品の製造工程において、表面に当該組成物の塗膜を作成した後に穴あけや切削などの加工が行われる場合においても、塗膜に割れや欠けが発生しないものを提供することが可能である。

【0008】

なお、上記皮膚感さ性が陰性であるとは、次の(1)～(2)の少なくとも一つに該当

10

20

30

40

50

することを言う。

(1) LLNA法 (Local Lymph Node Assay) による皮膚感さ性試験において、感さ性の程度を示す Stimulation Index (SI値) が3未満である化合物。

(2) MSDS (化学物質安全性データシート) において、「皮膚感さ性陰性」又は「皮膚感さ性なし」と評価された化合物。

(1) については、例えば非特許文献1の「機能材料」2005年9月号、Vol. 25、No. 9、P55にも示されるように、SI値が3未満の場合に皮膚感さ性が陰性であると判断される。SI値が低いほど皮膚感さ性が低いことになるから、本発明ではSI値がなるべく低いモノマーを用いることが好ましく、3未満、好ましくは2以下、更に好ましくは1.6以下のものを用いる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】インクカートリッジのインク袋の一例を示す概略図。

【図2】インク袋を収容したインクカートリッジの一例を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下の説明から理解されるように、本発明は、次の(2)～(12)記載の態様の「活性エネルギー線硬化型組成物」、「収容器」、「インクジェット吐出装置」及び「硬化物」を包含する。

(2) 「25℃における表面張力が22mN/m未満であることを特徴とする前記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。」

(3) 「前記アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルのアルコキシ部の平均重合度の合計が3以上であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。」

(4) 「前記アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルのアルコキシ部の平均重合度の合計が9以上であることを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれか1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物；

(5) 「前記アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルが、

(A2) 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、

(A3) エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、

(A4) エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、

(A5) ポリプロピレングリコールジアクリレート、

(A6) エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート

からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする前記(1)乃至(4)のいずれか1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。」

(6) 「前記アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルが、

(A2) 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、

(A3) エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、

からなる群から選択された少なくとも1種と、

(A4) エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、

(A5) ポリプロピレングリコールジアクリレート、

(A6) エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート

からなる群から選択された少なくとも1種と、を含むことを特徴とする前記(5)に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。」

(7) 「前記(C) ポリエーテル変性ポリシロキサンは、次の一般式(1)で表されるものであることを特徴とする前記(1)乃至(6)のいずれか1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物；

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_a-[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{X})-\text{O}]_b-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdots$ 一般式(1)

(ただし、 $X = R(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_d - R'$ 、 R は無し又はアルキレン基、 R' は水素もしくはアルキル基、 $a \sim d$ は平均重合度を示すが、 c と d のいずれかが0の場合も含む。)」

(8)「前記(C)ポリエーテル変性ポリシロキサン含有率が前記(A) (メタ)アクリル酸エステル100質量部当たり0.1質量部を超えることを特徴とする前記(1)乃至(7)のいずれか1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。」

(9)「下記のように作製した硬化塗膜の、JIS-K-5600に準じて測定した鉛筆引っ掻き硬度がF以上であることを特徴とする前記(1)乃至(8)のいずれか1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物；

(硬化塗膜作製条件)

厚さ約40 μm の光重合性インク塗膜に対して、UVA領域に相当する波長域において0.3 W/cm^2 の照度で1.2 (J/cm^2)の光量を照射し、硬化塗膜とした。」

(10)「前記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型組成物を収容した収容器。」

(11)「前記(10)に記載の収容器を備えるインクジェット吐出装置。」

(12)「前記(1)に記載の活性エネルギー線硬化型組成物を用いてなる硬化物。」

本発明では、活性エネルギー線硬化型組成物として、少なくともジエチレングリコールジメタクリレートに加えて、アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルを併用してインクジェット吐出も可能な粘度となるように作成したモノマー組成物を光硬化させた塗膜においては十分な塗膜強度を有し、更に、ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物を配合することによって、レベリング性能が向上して、インクジェット塗布においてノズル抜けが生じた際にも欠陥がなく、均一、かつ平滑で外観に優れた硬化塗膜を得られることがわかった。

【0011】

上記ジエチレングリコールジメタクリレートは皮膚感さ性に問題がなく低粘度であることから、インクジェットインクとしても使用可能な活性エネルギー線硬化型組成物の原料として優れている。硬化した塗膜は十分に硬いため、表面保護の目的などにおいては優れているが、しなやかさに欠けるため、塗膜に対して穴あけや切削などの加工により外力が加わった際に、塗膜が割れたり欠けたりといった不具合が発生し易い。

【0012】

そこで、上記アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルを配合するが、当該アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、例えば、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エチレンオキシサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレンオキシサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、エチレンオキシサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどを好ましく用いることができ、塗膜強度の向上に寄与する。

上記ジエチレングリコールジメタクリレートは、塗膜硬化物の表面硬さや加工適正の観点から、本発明の組成物中、20～80質量%含まれることが好ましく、30～75質量%含まれることがより好ましく、40～70質量%含まれることが特に好ましい。また、上記アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルは、塗膜硬化物の割れや傷の入り易さの観点で、本発明の組成物中、10～70質量%含まれることが好ましく、20～60質量%含まれることがより好ましく、30～50質量%含まれることが特に好ましい。

【0013】

また、アルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルとして、アルコキシ部の平均重合度の合計 n が3以上のものが好ましく、9以上のものがより好ましい。 $n=3$ 以上であると、塗膜強度に加えて、塗膜形成後の基材に対して穴あけや切削といった加工を行っても塗膜の割れや欠けがより発生し難くなる。したがって、例えば、 $n=9$ 以上のアルコキシ変性(メタ)アクリル酸エステルである、上記エチレンオキシサイド変性ビスフェノールAジアクリレート($n=10$)、上記ポリプロピレングリコールジアクリレート($n=12$)、上記エチレンオキシサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート($n=35$)を適

量含有させることで、塗膜強度を低下させることなく加工時の塗膜の割れや欠けを防止することができ、さらに、上記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や、上記エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートと併用することが特に好ましい。但し、 $n=3$ 以上、特に $n=9$ 以上のアルコキシ変性（メタ）アクリル酸エステルはアルコキシ部が一定以上の大きさを有するため分子量としても大きくなり、結果的に高粘度になり易い。そのため、活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェットインクとして使用することを想定するならば、インクの物性としては、使用するインクジェット吐出ヘッドの要求仕様に合致していることが望ましい。

【0014】

多くのメーカーから様々な吐出ヘッドが市販されているが、その中には、高粘度インクにも対応できる吐出力の大きいものや、幅広い温調機能を持ち合わせたものも存在する。

そのような状況を踏まえると、インクの粘度としては 25°C で $2\sim 150\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが望ましく、 25°C で吐出することを考えると更に好ましくは $5\sim 18\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。しかし、前記のように吐出ヘッドが有する温調機能を使用することも可能であり、 25°C で粘度が高すぎる場合には、必要に応じてヘッドを加温してインクを低粘度化すればよく、これを想定した場合、仮に加温条件を 45°C もしくは 60°C とするなら、 45°C もしくは 60°C の粘度は $5\sim 18\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが望ましい。

このような事情から、 $n=3$ 以上、特に $n=9$ 以上のアルコキシ変性（メタ）アクリル酸エステルを含有させるにあたっては、モノマー成分全量を 100 重量部とした場合に、 $5\sim 70$ 重量部とすることが望ましい。

【0015】

また、上記ポリエーテル変性ポリシロキサンとしては、特に限定されないが、レベリング性や塗膜強度向上の観点で、下記一般式に示す構造を有するものであることが好ましい。

$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_a-[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{X})-\text{O}]_b-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 一般式(1)

(ただし、 $\text{X}=\text{R}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d-\text{R}'$ 、 R は無し又はアルキレン基、 R' は水素もしくはアルキル基、 $a\sim d$ は平均重合度を示すが、 c と d のいずれかが 0 の場合も含む。)

また、ポリエーテル変性ポリシロキサン材料の添加量は、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸エステル 100 重量部に対して、 0.1 部超であることが好ましく、 $0.2\sim 5$ 部であることがより好ましく、 $0.2\sim 2$ 部であることが特に好ましい。

【0016】

また、皮膚感さ性が陰性のものに加えて、単体では皮膚感さ性に多少問題があったり、皮膚感さ性が未確認の化合物でも、インクとして問題が生じない範囲ならば、以下のような（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドをさらに併用することもできる。

【0017】

エチレングリコールジ（メタ）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（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトンアクリレート、イソボルニルアクリレート、ホルマール化トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメ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（メタ）アクリル酸安息香酸エステル、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラ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 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2 (n=4)]$ 、同 $(n=9)$ 、同 $(n=14)$ 、同 $(n=23)]$ 、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、ポリプロピレングリコールジメタクレート $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 (n=7)]$ 、 $1,3$ -ブタンジオ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、 $1,6$ -ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、 $1,9$ -ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチ

10

20

30

40

50

ルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、プロピレンオキサイド変性テトラメチロールメタンテトラ（メタ）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（メタ）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ヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（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、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）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（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）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、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセリルトリ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ポリエステルトリ（メタ）アクリレート、ポリエステルテトラ（メタ）アクリレート、ポリエステルペンタ（メタ）アクリレート、ポリエステルポリ（メタ）アクリレート、N-ビニルカプロラクトム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタントリ（メタ）アクリレート、ポリウレタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリウレタンペンタ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリ（メタ）アクリレートなど。

【0018】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物には、光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルや（メタ）アクリルアミドは、イオン重合性も有することが知られているが、イオン重合開始剤は一般に高価であるだけでなく、光を照射しない状態においても僅かに強酸・強アルカリを発生させるため、インクジェット塗工システム内のインク供給経路において耐酸・耐アルカリ性を持たせるなどの特別な配慮が必要となる。

そのため、インクジェット塗工システムを構成する部材の選定に制約が生じる。

これに対し本発明の活性エネルギー線硬化型組成物では、安価で強酸・強アルカリを発生しない光ラジカル重合開始剤を使用することができるので、インクを安価に製造することができ、インクジェット塗工システムの部材選定も容易となる。なお、電子線や α 、 β 、 γ 線、X線などの高エネルギーな光源を使用する場合には、重合開始剤を使用しなくても重合反応を進めることができるが、これは従来公知のことであり本発明では特に説明しない。

【0019】

光ラジカル重合開始剤としては、分子開裂型光重合開始剤や水素引抜き型光重合開始剤があり以下のようなものが併用できる。分子開裂型光重合開始剤の例としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル）ベンジル〕フェニル〕-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 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、フェニルグリオキシックアシッドメチルエステル、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-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、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、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフォスフィンオキサイド、1, 2-オクタンジオン-〔

4-（フェニルチオ）-2-（o-ベンゾイルオキシム）]、エタノン-1-〔9-エチル-6-（2-メチルベンゾイル）-9H-カルバゾール-3-イル〕-1-（O-アセチルオキシム）、〔4-（メチルフェニルチオ）フェニル〕フェニルメタノンなどが挙げられる。

【0020】

水索引抜き型光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエイト、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、フェニルベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物や、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物が挙げられる。

10

【0021】

また重合促進剤としてアミンを併用することもできる。

その例としては、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-2-エチルヘキシル、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、安息香酸-2-ジメチルアミノエチル、p-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルなどが挙げられる。

【0022】

活性エネルギー線硬化型組成物は着色剤を含まない透明のものとしてもよいし、必要に応じて着色剤を含有させてもよいが、無色や白色であることが望まれる場合は、前述した重合開始剤や重合促進剤などの材料及び後述する着色剤以外の材料の中でも、着色の少ないものを用いることが望ましい。

20

活性エネルギー線硬化型組成物を着色する場合の着色剤としては、公知の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

ブラック顔料としては、ファーネス法又はチャンネル法で製造されたカーボンブラック等が使用できる。

【0023】

イエロー顔料としては、Pig. Yellow系の顔料、例えばピグメントイエロー1、ピグメントイエロー2、ピグメントイエロー3、ピグメントイエロー12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー16、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー75、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー93、ピグメントイエロー95、ピグメントイエロー97、ピグメントイエロー98、ピグメントイエロー114、ピグメントイエロー120、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー129、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー155、ピグメントイエロー180等が使用できる。

30

【0024】

マゼンタ顔料としては、Pig. Red系の顔料、例えばピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48（Ca）、ピグメントレッド48（Mn）、ピグメントレッド57（Ca）、ピグメントレッド57：1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド184、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19等が使用できる。

40

【0025】

シアン顔料としては、Pig. Blue系の顔料、例えばピグメントブルー1、ピグメントブルー2、ピグメントブルー3、ピグメントブルー15、ピグメントブルー15：3、ピグメントブルー15：4、ピグメントブルー16、ピグメントブルー22、ピグメントブルー60、バットブルー4、バットブルー60等が使用できる。

【0026】

白色顔料、又は物性改質のための無色の充填剤としては、硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜

50

鉛、タルク、クレイ等が使用できる。

また、物理特性などを考慮して必要に応じて種々の無機顔料や有機顔料が使用できる。

【0027】

更に、必要に応じて、4-メトキシ-1-ナフトール、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、ト-ブチルヒドロキノン、ジ-ト-ブチルヒドロキノン、メトキノン、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(α-メチルシクロヘキシル)-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、p-ベンゾキノン、ジ-ト-ブチルジフェニルアミン、9, 10-ジ-n-ブトキシシアントラセン、4, 4'-[1, 10-ジオキソ-1, 10-デカンジイルビス(オキシ)]ビス[2, 2, 6, 6-тетраметил]-1-пиπεριジニルオキシなどの重合禁止剤や極性基含有高分子顔料分散剤などを用いることができる。

10

【0028】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェットインクとして用いる場合には、これを容器に収容してインクカートリッジとして用いることができる。これにより、インク交換などの作業において、インクに直接触れる必要がなく、手指や着衣の汚れなどの心配がなく、またインクへのごみ等の異物混入を防止できる。

容器としては特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを有するものなどが好適である。

【0029】

上記インクカートリッジについて、図1及び図2を参照して説明する。

20

図1はインクカートリッジのインク袋241の一例を示す概略図であり、図2は図1のインク袋241をカートリッジケース244内に収容したインクカートリッジ200を示す概略図である。

図1に示すように、インク注入口242からインクをインク袋241内に充填し、該インク袋中に残った空気を排気した後、該インク注入口242を融着により閉じる。使用時には、ゴム部材からなるインク排出口243に装置本体の針を刺して装置に供給する。インク袋241は、透気性のないアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成する。

そして、図2に示すように、通常、プラスチック製のカートリッジケース244内に収容し、インクカートリッジ200として各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いる。

30

本発明のインクカートリッジ（活性エネルギー線硬化型組成物を収容した容器）は、インクジェット記録装置に着脱可能とすることが好ましい。これにより、インクの補充や交換を簡素化でき作業性を向上させることができる。

【0030】

被塗工基材としては、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス又はこれらの複合材料等が用いられるが、上質紙などの吸収性の基材は浸透乾燥の効果が望めるため、速乾性のない水性インクや油性インクの使用も可能である。これに対して、グロスコート紙、プラスチックフィルム、プラスチック成形物、セラミック、ガラス、金属、ゴムなど、もしくはこれらの複合材料といった難浸透性や非浸透性の基材は速乾性を得られるインクを使用することがより実用的である。

40

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は特に基材を限定するものではないが、光照射により直ちに硬化するので、前述のような非浸透性の基材に対して特に好適であり、中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンや、その他のポリエステル、ポリアミド、ビニル系の材料、あるいはこれらを複合した材料からなるプラスチックフィルムやプラスチック成形物に適する。

【実施例】

【0031】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの

50

実施例により限定されるものではない。

【0032】

< S I 値の評価方法 >

上記 S I 値は L L N A 法 (L o c a l L y m p h N o d e A s s a y) による皮膚感さ性試験に従い、以下のようにして測定した。

[試験材料]

《陽性対照物質》

陽性対照物質としては、 α -ヘキシルシンナムアルデヒド (H C A ; 和光純薬工業社製) を使用した。

《媒体》

媒体としては、アセトン (和光純薬工業社製) とオリーブ油 (フヂミ製薬所製) を、体積比 4 : 1 で混合した混合液を使用した。

《使用動物》

被検物質、陽性対照、媒体対照のそれぞれについて、マウスの雌に対し 6 日間の検疫を含む 8 日間の馴化を行った。検疫、馴化期間中、全ての動物に異常は認められなかった。

感さ開始 2 日前に測定した体重を用いて、体重層別無作為抽出法で、個体の体重が全体の平均体重 $\pm 20\%$ 以内となるように 2 群 (4 匹 / 群) に群分けした。感さ開始時の動物の週齢は 8 ~ 9 週齢であった。群分けにより外れた動物は試験から除外した。

使用した動物は、試験期間を通して尾部への油性インク塗布により識別し、併せてケージはラベルをつけて識別した。

《飼育環境》

使用動物は、検疫、馴化期間中を含む全飼育期間を通して、温度 21 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 40 ~ 70 %、換気回数 10 ~ 15 回 / 時間、明暗サイクル 12 時間感覚 (7 時点灯 ~ 19 時消灯) に設定したバリアーシステムの飼育室で飼育した。

飼育ケージはポリカーボネート製ケージを使用した。使用動物は 4 匹 / ケージで飼育した。

飼料は、実験動物用固形飼料 M F (オリエンタル酵母工業社製) を使用し、使用動物に自由摂取させた。飲料水は、塩素濃度が略 5 p p m となるように次亜塩素酸ナトリウム (ピューラックス、オーヤラックス社製) を添加した水道水を、給水びんにより、使用動物に自由摂取させた。床敷はサンフレーク (モミ材、電気かんな削りくず、日本チャールス・リバー社製) を使用した。飼料及び飼育用器材は、オートクレーブ滅菌 (121 $^{\circ}\text{C}$ 、30 分間) したものをそれぞれ使用した。

ケージ及び床敷は、群分け時及び耳介リンパ節摂取日 (飼育室からの搬出時) に交換し、給水びん及びラックは、群分け時に交換した。

【0033】

[試験方法]

《群構成》

S I 値の測定試験で使用した群構成を、表 1 に示す。

【0034】

【表 1】

試験群	感さ物質	感さ量 (μL / 耳介)	感さ回数	動物数 (動物番号)
媒体対照群	媒体のみ	25	1回 / 日 $\times$ 3日	4(1~4)
陽性対照群	25.0% HCA	25	1回 / 日 $\times$ 3日	4(5~8)

【0035】

[調製]

《被験物質》

表 2 に被験物質の秤量条件を示す。被験物質をメスフラスコに秤量し、媒体を加えなが

ら 1 mL に定容した。調製液は、遮光した気密容器（ガラス製）に入れた。

【0036】

【表2】

	調整濃度 (w/v%)	被験物質秤量値 (g)
被験物質	50.0	0.5

《陽性対照物質》

10

略 0.25 g の HCA を正確に秤量し、媒体を加えながら 1 mL として 25.0 w/v % 液を調製した。調製物は、遮光した気密容器（ガラス製）に入れた。

《BrdU》

5-ブromo-2'-デオキシウリジン（BrdU、ナカライテスク社製）200 mg をメスフラスコに正確に秤量し、生理食塩液（大塚製薬工業社製）を加えて超音波照射し、溶解させた。その後、20 mL に定容して 10 mg/mL 液（BrdU 調製液）を調製した。調製液は、滅菌濾過フィルターを用いて濾過滅菌し、滅菌容器に入れた。

《調製時期及び保管期間》

陽性対照物質調製液は感さ開始前日に調製し、使用時以外は冷所で保管した。媒体及び被験物質調製液は各感さ日に調製した。BrdU 液は、投与の 2 日前に調製し、投与日まで冷所に保管した。

20

【0037】

[感さ及び BrdU 投与]

《感さ》

各被験物質及び陽性対照物質の調製液及び媒体を動物の両耳介にそれぞれ 25 µL ずつ塗布した。塗布には、マイクロピペッターを用いた。この操作を 1 日 1 回、3 日連続して行った。

《BrdU の投与》

最終感さの略 48 時間後に 1 回、BrdU 調製液を動物 1 匹あたり 0.5 mL、腹腔内投与した。

30

【0038】

[観察及び検査]

《一般状態》

試験に使用した全動物について、感さ開始日から耳介リンパ節採取日（飼育室からの搬出日）まで、1 日 1 回以上観察した。なお、観察日の起算法は、感さ開始日を Day 1 とした。

《体重測定》

感さ開始日及び耳介リンパ節採取日（飼育室からの搬出日）に体重を測定した。また、群ごとの体重の平均値及び標準誤差を算出した。

《耳介リンパ節の採取及び重量測定》

40

BrdU 投与の略 24 時間後に動物を安楽死させ、耳介リンパ節を採取した。周囲組織を取り除き、両側耳介リンパ節を一括して重量測定した。また、群ごとの耳介リンパ節重量の平均値及び標準誤差を算出した。重量測定後、個体毎に -20 °C に設定されたバイオメディカルフリーザーで凍結保存した。

《BrdU 取り込み量の測定》

耳介リンパ節を室温に戻した後、生理食塩液を加えながらすり潰し、懸濁させた。この懸濁液を濾過した後、個体ごとに 3 well ずつ、96 well マイクロプレートに分注し、ELISA 法により BrdU 取り込み量の測定を行った。試薬は、市販のキット（Cell Proliferation ELISA、BrdU colorimetric、Cat. No. 1647229、ロシュ・ダイアグノスティックス社製）を使用し、

50

マルチプレートリーダー（FLUOstar OPTIMA、BMG LABTECH社製）より得られた各個体の吸光度（OD370nm-OD492nm、BrdU取り込み量）について、3wellの平均値を各個体のBrdU測定値とした。

【0039】

[結果の評価]

《Stimulation Index (SI) の算出》

下記式で示すように、各個体のBrdU測定値を、媒体対照群のBrdU測定値の平均値で除して、各個体のSI値を算出した。各試験群のSI値は、各個体のSIの平均値とした。なお、SI値は、小数点以下第2位を四捨五入して小数点第1位まで表示した。

【0040】

【数1】

$$SI = \frac{\text{各個体のBrdU測定値の平均値(3wellの平均)}}{\text{媒体対照群のBrdU測定値の平均値(4匹の平均)}}$$

【0041】

[実施例1（実施例1のインク～実施例1-5のインクの調整及び評価試験）]

前記（A）～（C）成分のうちの1例として、次の（a）～（c）の材料を、表3の実施例1の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。

（a）前記評価試験の結果、皮膚感さ性が陰性である（メタ）アクリル酸エステル

（b）光ラジカル重合開始剤

（c）ポリエーテル変性ポリシロキサン材料

【0042】

表3～15のa1～a6とb1及びc1～c5の詳細は次のとおりである。末尾の（ ）内の数値は前記（1）のLLNA試験におけるSI値であり、「なし」は、前述した（2）のMSDS（化学物質安全性データシート）において「皮膚感さ性陰性」又は「皮膚感さ性なし」と評価されたものである。

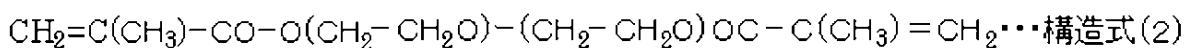
【0043】

[(a) 皮膚感さ性が陰性である（メタ）アクリル酸エステル]

a1：ジエチレングリコールジメタクリレート（n=2） 新中村化学社製「2G」（1.1）

【0044】

【化1】



【0045】

a2：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 日本化薬社製「DPCA60」（なし：MSDSでの評価）

【0046】

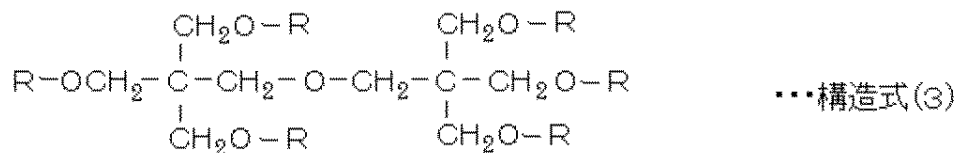
10

20

30

40

【化 2】



R ; H, または, $\left(\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ (n; 1以上の整数)

DPCA60の場合、Rは全て $\left(\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O} \right)_n \text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ で、n=1

10

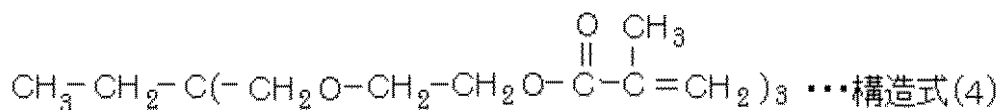
【0047】

a 3 : エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート (n = 3)

新中村化学社製「TMPT-3EO」(1. 0)

【0048】

【化 3】



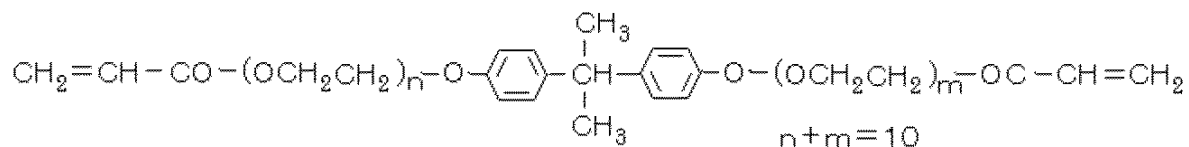
20

【0049】

a 4 : エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート (n = 10) 第一工業製薬社製「BPE-10」(1. 2)

【0050】

【化 4】



...構造式(5)

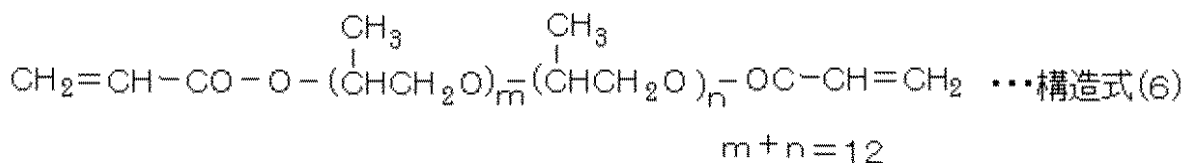
30

【0051】

a 5 : ポリプロピレングリコールジアクリレート (n = 12) 東亜合成化学社製「M-270」(1. 5)

【0052】

【化 5】



40

【0053】

a 6 : エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート (n = 35)

新中村化学社製「ATM35E」(1. 6)

【0054】

[illegible]

10

b1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン BASF社製「Irgacure 184」(なし: MSDSでの評価)

$$\text{c1: (CH}_3\text{)}_3\text{Si-O-[Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O]}_a\text{-[Si(CH}_3\text{)}(\text{X})\text{-O]}_b\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$$

の一般式で表されるポリエーテル変性ポリシロキサン 信越シリコン社製「KF353」

$$\text{c} \text{ } 2 \text{ (CH}_3\text{)}_3 \text{ Si-O-[Si (CH}_3\text{)}_2\text{-O]}_a\text{-[Si (CH}_3\text{)} \text{ (X)-O]}_b\text{-Si (CH}_3\text{)}_3 \quad 20$$

の一般式で表されるポリエーテル変性ポリシロキサン 信越シリコン社製「KF351A」

$$\text{c} \ 3 : (\text{CH}_3)_3 \text{Si} - \text{O} - [\text{Si} (\text{CH}_3)_2 - \text{O}]_a - [\text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}) - \text{O}]_b - \text{Si} (\text{CH}_3)_3$$

の一般式で表されるポリエーテル変性ポリシロキサン 信越シリコーン社製「KF352A」

$$\begin{array}{l} \text{c 4 : (CH}_3\text{)}_3\text{Si-O-[Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O)]}_a\text{-[Si(CH}_3\text{)}_2\text{(X)} \\ \text{-O)]}_b\text{-Si(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{の一般式で表されるポリエーテル変性ポリシロキサン} \quad \text{ビックケミー社製「BYK-UV} \\ \text{3510」} \end{array} \quad 30$$
$$\text{c5} : (\text{CH}_3)_3 \text{Si} - \text{O} - [\text{Si} (\text{CH}_3)_2 - \text{O}]_a - [\text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}) - \text{O}]_b - \text{Si} (\text{CH}_3)_3$$

の一般式で表されるポリエーテル変性ポリシロキサン ビックケミー社製「BYK-377」

(ただし、 $X = R(C_2H_4O)_c(C_3H_6O)_d - R'$ 、 R は無し又はアルキレン基、 R' は水素もしくはアルキル基、 $a \sim d$ は平均重合度を示すが、 c と d のいずれかが0の場合も含む)

$$\text{c6: (CH}_3)_3\text{Si-O-[Si(CH}_3)_2\text{-O]}_a\text{-Si(CH}_3)_3$$

の一般式で表されるポリシロキサン 信越シリコン社製「KF-96H-12500c 40
S」

c 7 : (CH₃)₃Si-O-[Si(CH₃)₂-O]_a-Si(CH₃)₂(-R
OH)
の一般式で表されるポリシロキサン 信越シリコン社製「X-22-170BX」

各インクについて25℃、45℃、60℃粘度(mPa・s)と塗膜強度を測定した。粘度は、東機産業社製コーンプレート型回転粘度計により、恒温循環水の温度を25℃、45℃、60℃に設定して測定した。25℃という温度は一般的な室温を想定したものであり、45℃、60℃という温度は、例えばリコープリンティングシステムズ社製GEN4など、加温可能な市販のインクジェット吐出ヘッドの仕様を想定したものである。

所定の配合で調整した光重合性インクジェットインクは、インクジェットインクとしての評価には、孔径5ミクロンのフッ素樹脂製メンブレンフィルターにてろ過してから、図1に示す形状のアルミ製パウチ袋に気泡が入らないようにインクを密封し、図2に示すようなプラスチック製カートリッジにインクを密封した前記のパウチ袋を収納し、このカートリッジが収納できるようにした筐体において、カートリッジからリコープリンティングシステムズ社製GEN4ヘッドに達するまでインク流路を設置し、これによりインクジェット吐出して厚さ約40ミクロンとなるようにベタ塗膜を作製した。

市販のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製E5100、100ミクロン厚さ、コロナ処理品）上に作製したベタ状塗膜に対して、UVA領域に相当する波長域において、 0.3 W/cm^2 の照度で、 $1.2\text{ (J/cm}^2\text{)}$ の光量条件で硬化させ、これを塗膜強度評価と加工性評価に供した。

【0058】

塗膜強度は、光照射して硬化させたベタ塗膜に対して、JIS-K-5600-5-4に示される鉛筆法による引っかかり硬度を評価した。鉛筆硬度は、硬い方から順に、2H、H、F、HB、B、2B～6Bである。

【0059】

また、インクの濡れ広がり性を評価するため、インクジェットヘッドでベタ塗膜を作成する際に、インクを吐出しないノズルを2ノズル隣接させて設定することによって、意図的にインクが着滴しない部分をライン状に形成し、着滴後のインクの濡れ広がり度でこの部分が埋まるかどうか調べた。

濡れ広がる場合には約1分のレベリング時間で抜けの無いベタを形成できるが（表中○）、インクの濡れ広がりが少ない場合には、幅10～40マイクロメートルのライン状の抜け（インクが抜けた部分）を生じた（表中×）。幅10μ未満の抜けは表中△とした。

【0060】

[比較例1（比較例1のインク～比較例1-3のインクの調整及び評価試験）]

表3に示される（a）～（c）の材料を、表3の比較例1の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表3に示される。

【0061】

【表3】

材料		比較例1	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	比較例1-2	比較例1-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	85	85	85	85	85	85	85	85
	a 2	5	5	5	5	5	5	5	5
	a 3								
	a 4								
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリエーテル変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		12	12	12	12	12	12	12	12
45℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃
塗膜特性	塗膜強度	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	抜け	×	○	○	○	○	○	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0062】

[実施例2（実施例2-1のインク～実施例2-5のインクの調整及び評価試験）]

表4に示される（a）～（c）の材料を、表4の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果

は表 4 に示される。

【0063】

[比較例 2 (比較例 2 のインク～比較例 2-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 4 に示される (a)～(c) の材料を、表 4 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 4 に示される。

【0064】

【表 4】

材料		比較例 2	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	比較例 2-2	比較例 2-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	80	80	80	80	80	80	80	80
	a 2	5	5	5	5	5	5	5	5
	a 3								
	a 4								
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		12	12	12	12	12	12	12	12
45℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃
塗膜特性	塗膜強度	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	抜け	x	O	O	O	O	O	x	x

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0065】

[実施例 3 (実施例 3-1 のインク～実施例 3-5 のインクの調整及び評価試験)]

表 5 に示される (a)～(c) の材料を、表 5 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 5 に示される。

【0066】

[比較例 3 (比較例 3 のインク～比較例 3-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 5 に示される (a)～(c) の材料を、表 5 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 5 に示される。

【0067】

【表 5】

材料		比較例 3	実施例3-1	実施例3-2	実施例3-3	実施例3-4	実施例3-5	比較例3-2	比較例3-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	65	65	65	65	65	65	65	65
	a 2	5	5	5	5	5	5	5	5
	a 3								
	a 4								
	a 5								
	a 6	30	30	30	30	30	30	30	30
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリエーテル変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		35	35	35	35	35	35	35	35
45℃粘度		14	14	14	14	14	14	14	14
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	F	F	F	F	F	F	F	F
	剥げ	×	○	○	○	○	○	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0068】

[実施例4（実施例4-1のインク～実施例4-5のインクの調整及び評価試験）]

表6に示される（a）～（c）の材料を、表6の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表6に示される。

【0069】

[比較例4（比較例4のインク～比較例4-3のインクの調整及び評価試験）]

表6に示される（a）～（c）の材料を、表6の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表6に示される。

【0070】

【表 6】

材料		比較例 4	実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例4-4	実施例4-5	比較例4-2	比較例4-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	45	45	45	45	45	45	45	45
	a 2	5	5	5	5	5	5	5	5
	a 3								
	a 4								
	a 5	50	50	50	50	50	50	50	50
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリエーテル変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		30	30	30	30	30	30	30	30
45℃粘度		11	11	11	11	11	11	11	11
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	F	F	F	F	F	F	F	F
	剥げ	×	○	○	○	○	○	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0071】

[実施例5（実施例5-1のインク～実施例5-5のインクの調整及び評価試験）]

表7に示される（a）～（c）の材料を、表7の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表7に示される。

【0072】

[比較例5（比較例5のインク～比較例5-3のインクの調整及び評価試験）]

表7に示される（a）～（c）の材料を、表7の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表7に示される。

【0073】

【表7】

材料		比較例5	実施例5-1	実施例5-2	実施例5-3	実施例5-4	実施例5-5	比較例5-2	比較例5-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	25	25	25	25	25	25	25	25
	a 2	5	5	5	5	5	5	5	5
	a 3								
	a 4								
	a 5	70	70	70	70	70	70	70	70
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		35	35	35	35	35	35	35	35
45℃粘度		16	16	16	16	16	16	16	16
60℃粘度		9	9	9	9	9	9	9	9
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃
塗膜特性	塗膜強度	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	剥げ	x	O	O	O	O	O	x	x

【0074】

[実施例6（実施例6-1のインク～実施例6-5のインクの調整及び評価試験）]

表8に示される（a）～（c）の材料を、表8の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表8に示される。

【0075】

[比較例6（比較例6のインク～比較例6-3のインクの調整及び評価試験）]

表8に示される（a）～（c）の材料を、表8の各欄に示す配合割合（数値は重量部）で混合してインクを得た。得られたインクを実施例1の場合と同様にして評価した。結果は表8に示される。

【0076】

【表8】

材料		比較例6	実施例6-1	実施例6-2	実施例6-3	実施例6-4	実施例6-5	比較例6-2	比較例6-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	50	50	50	50	50	50	50	50
	a 2	5	5	5	5	5	5	5	5
	a 3								
	a 4	45	45	45	45	45	45	45	45
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		40	40	40	40	40	40	40	40
45℃粘度		19	19	19	19	19	19	19	19
60℃粘度		10	10	10	10	10	10	10	10
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃
塗膜特性	塗膜強度	F	F	F	F	F	F	F	F
	剥げ	x	O	O	O	O	O	x	x

【0077】

[実施例 7 (実施例 7-1 のインク～実施例 7-5 のインクの調整及び評価試験)]

表 9 に示される (a) ～ (c) の材料を、表 9 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 9 に示される。

【0078】

[比較例 7 (比較例 7 のインク～比較例 7-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 9 に示される (a) ～ (c) の材料を、表 9 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 9 に示される。

【0079】

【表 9】

材料		比較例 7	実施例 7-1	実施例 7-2	実施例 7-3	実施例 7-4	実施例 7-5	比較例 7-2	比較例 7-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	45	45	45	45	45	45	45	45
	a 2								
	a 3	50	50	50	50	50	50	50	50
	a 4								
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリアーテル変性) ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		20	20	20	20	20	20	20	20
45℃粘度		10	10	10	10	10	10	10	10
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	F	F	F	F	F	F	F	F
	抜け	×	○	○	○	○	○	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0080】

[実施例 8 (実施例 8-1 のインク～実施例 8-5 のインクの調整及び評価試験)]

表 10 に示される (a) ～ (c) の材料を、表 10 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 10 に示される。

【0081】

[比較例 8 (比較例 8 のインク～比較例 8-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 10 に示される (a) ～ (c) の材料を、表 10 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 10 に示される。

【0082】

10

20

30

【表 10】

材料		比較例 8	実施例 8-1	実施例 8-2	実施例 8-3	実施例 8-4	実施例 8-5	比較例 8-2	比較例 8-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	45	45	45	45	45	45	45	45
	a 2								
	a 3	45	45	45	45	45	45	45	45
	a 4								
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリエーテル変性)ポリシロキサンキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		18	18	18	18	18	18	18	18
45℃粘度		9	9	9	9	9	9	9	9
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	F	F	F	F	F	F	F	F
	抜け	×	O	O	O	O	O	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0083】

[実施例 9 (実施例 9-1 のインク～実施例 9-5 のインクの調整及び評価試験)]

表 11 に示される (a)～(c) の材料を、表 11 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 11 に示される。

【0084】

[比較例 9 (比較例 9 のインク～比較例 9-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 11 に示される (a)～(c) の材料を、表 11 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 11 に示される。

【0085】

【表 11】

材料		比較例 9	実施例 9-1	実施例 9-2	実施例 9-3	実施例 9-4	実施例 9-5	比較例 9-2	比較例 9-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	40	40	40	40	40	40	40	40
	a 2								
	a 3	40	40	40	40	40	40	40	40
	a 4								
	a 5								
	a 6	20	20	20	20	20	20	20	20
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリエーテル変性)ポリシロキサンキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		32	32	32	32	32	32	18	18
45℃粘度		13	13	13	13	13	13	9	9
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	H	H	H	H	H	H	F	F
	抜け	×	O	O	O	O	O	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0086】

[実施例 10 (実施例 10-1 のインク～実施例 10-5 のインクの調整及び評価試験)]

表 12 に示される (a)～(c) の材料を、表 12 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。

結果は表 1 2 に示される。

【0087】

[比較例 1 0 (比較例 1 0 のインク～比較例 1 0-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 1 2 に示される (a)～(c) の材料を、表 1 2 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 1 2 に示される。

【0088】

【表 1 2】

材料		比較例 1 0	実施例 10-1	実施例 10-2	実施例 10-3	実施例 10-4	実施例 10-5	比較例 10-2	比較例 10-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	40	40	40	40	40	40	40	40
	a 2								
	a 3	40	40	40	40	40	40	40	40
	a 4								
	a 5	20	20	20	20	20	20	20	20
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリエーテル変性)ポリシロキサンキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		22	22	22	22	22	22	22	22
45℃粘度		11	11	11	11	11	11	11	11
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	H	H	H	H	H	H	H	H
	剥げ	×	○	○	○	○	○	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0089】

[実施例 1 1 (実施例 1 1-1 のインク～実施例 1 1-10 のインクの調整及び評価試験)]

表 1 3 に示される (a)～(c) の材料を、表 1 3 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。

【0090】

[比較例 1 1 (比較例 1 1 のインク～比較例 1 1-4 のインクの調整及び評価試験)]

表 1 3 に示される (a)～(c) の材料を、表 1 3 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 1 3 に示される。

【0091】

【表 13-1】

材料		比較例 1-1	実施例 11-1	実施例 11-2	実施例 11-3	実施例 11-4	実施例 11-5	比較例 11-2	比較例 11-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	40	40	40	40	40	40	40	40
	a 2								
	a 3	40	40	40	40	40	40	40	40
	a 4	20	20	20	20	20	20	20	20
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		33	33	33	33	33	33	33	33
45℃粘度		14	14	14	14	14	14	14	14
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	H	H	H	H	H	H	H	H
	抜け	×	○	○	○	○	○	×	×

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0092】

【表 13-2】

材料		比較例 11-4	実施例 11-6	実施例 11-7	実施例 11-8	実施例 11-9	実施例 11-10	実施例 11-11
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	40	40	40	40	40	40	40
	a 2							
	a 3	40	40	40	40	40	40	40
	a 4	20	20	20	20	20	20	20
	a 5							
	a 6							
b 重合開始剤	b 1	20	20	20	20	20	20	20
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1							
	c 2							
	c 3							
	c 4		0.1	0.2	0.5	1	2	5
	c 5							
	c 6							
	c 7							
25℃粘度		33	33	33	33	33	33	33
45℃粘度		14	14	14	14	14	14	14
60℃粘度		※1	※1	※1	※1	※1	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	H	H	H	H	H	H	F
	抜け	×	△	○	○	○	○	○

※1：当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため粘度測定実施せず。

【0093】

[実施例 12 (実施例 12-1 のインク～実施例 12-5 のインクの調整及び評価試験)]

表 14 に示される (a)～(c) の材料を、表 14 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 14 に示される。

【0094】

[比較例 12 (比較例 12 のインク～比較例 12-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 14 に示される (a)～(c) の材料を、表 14 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 14 に示される。

【0095】

【表 1 4】

材料		比較例 12	実施例 12-1	実施例 12-2	実施例 12-3	実施例 12-4	実施例 12-5	比較例 12-2	比較例 12-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	50	50	50	50	50	50	40	40
	a 2								
	a 3							40	40
	a 4	50	50	50	50	50	50	20	20
	a 5								
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	15	15	15	15	15	15	20	20
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		55	55	55	55	55	55	33	33
45℃粘度		19	19	19	19	19	19	14	14
60℃粘度		12	12	12	12	12	12	※1	※1
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	60℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	F	F	F	F	F	F		
	抜け	×	○	○	○	○	○	H	H

10

【0096】

[実施例 13 (実施例 13-1 のインク～実施例 13-5 のインクの調整及び評価試験)]

20

表 1 5 に示される (a) ～ (c) の材料を、表 1 5 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 1 5 に示される。

【0097】

[比較例 13 (比較例 13 のインク～比較例 13-3 のインクの調整及び評価試験)]

表 1 5 に示される (a) ～ (c) の材料を、表 1 5 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。結果は表 1 5 に示される。

【0098】

30

【表 1 5】

材料		比較例 13	実施例 13-1	実施例 13-2	実施例 13-3	実施例 13-4	実施例 13-5	比較例 13-2	比較例 13-3
a (メタ) アクリル酸エステル	a 1	30	30	30	30	30	30	30	30
	a 2								
	a 3								
	a 4								
	a 5	70	70	70	70	70	70	70	70
	a 6								
b 重合開始剤	b 1	15	15	15	15	15	15	15	15
c (ポリマー変性)ポリシロキサン材料	c 1		1						
	c 2			1					
	c 3				1				
	c 4					1			
	c 5						1		
	c 6							1	
	c 7								1
25℃粘度		31	31	31	31	31	31	31	31
45℃粘度		13	13	13	13	13	13	13	13
60℃粘度		2	2	2	2	2	2	2	2
塗布条件	吐出ヘッド設定温度	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃	45℃
塗膜特性	塗膜強度	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB	HB
	抜け	×	○	○	○	○	○	×	×

40

【0099】

[実施例 14～22、比較例 14～17 のインクの調整及び評価試験]

50

表 16 に示される (a) ~ (c) の材料を、表 15 の各欄に示す配合割合 (数値は重量部) で混合してインクを得た。得られたインクを実施例 1 の場合と同様にして評価した。さらに実施例 14 ~ 22、ならびに前述の実施例 4-1、5-4、10-1 のインクについて、その表面張力を測定した。表面張力の測定方法は以下の通り。結果は表 16 に示される。

(表面張力の測定方法)

表面張力は協和界面科学社製自動表面張力計 C B V P-Z 型を用いて、w i l h e l m y 法にて測定した。洗浄されたシャーレに測定対象のインクを入れて試料台に静置し、赤熱洗浄した白金プレートを装置の秤量検出用フックに掛ける。

試料台を上昇させて、シャーレ内のインクに白金プレート下部を浸漬し、秤量が安定した際の秤量値から表面張力が算出される。

測定時の室温、液温は 25℃である。

【0100】

【表 16】

		実施例 14	比較例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 15	比較例 16	比較例 17	実施例 4-1	実施例 5-4	実施例 10-1
a. (メタ)アクリル酸 エステル	a1	50	50	50	65	50	70	50	60	70	50	50	50	0	45	25	40
	a2				10										5	5	
	a3				25												40
	a5	50	50	50	25	50		50	40	30	50	50	50	100	50	70	20
b. 重合開始剤		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	20	20
c. ポリ シロキ サン 材料	(ポリエ ーテル 変性)ポ リシロキ サン材料	c4	1		0.2			0.5	0.2	0.2	0.2				0.2		1
		c1				0.5			0.2	0.2	0.2				0.2	1	
		c8					0.5										
		c9									0.2						
		c10											0.5				
		c11										0.5					
表面張力(mN/m)(25℃)		21	33, 3	19.6	19.4	19.9	21.7	20.1	20.1	20.1	22.3	24.4	30.1	20.1	20.9	21	20.9
25℃粘度(mPa・sec)		22.3	22.3	22.3	15.4	22.3	22.3	22.3	17.8	13.9	22.3	22.3	22.3	67.8	30	35	22
45℃粘度(mPa・sec)		10.4	10.4	10.4	7.3	10.4	10.8	10.4	10	7	10.4	10.4	10.4	49.2	11	18	11
80℃粘度(mPa・sec)		*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	31.4	*1	9	*1
塗布条件	吐出ヘッド 設定温度	43℃	43℃	43℃	33℃	43℃	45℃	43℃	37℃	30℃	43℃	43℃	43℃	吐出不可	45℃	60℃	45℃
	塗膜強度 抜け	HB	HB	HB	H	HB	2H	HB	F	H	HB	HB	HB	HB	—	F	HB
塗膜特性		○	×	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	—	○	○	○
*1: 当該温度よりも低温でインクジェット吐出できるため温度測定実施せず。																	
c8: ポリエーテル変性ポリメチルシロキサン(ビックミー社製「BYK-333」)		c9: ポリエーテル変性ポリメチルシロキサン(ビックミー社製「BYK-302」)															
c10: アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン(ビックミー社製「BYK-323」)		c11: アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン(ビックミー社製「BYK-322」)															

【0101】

上記表中の各比較例と実施例を比較して分かるように、比較例においては、ヘッドから塗布した際に吐出しないノズルに対応して、ライン状の抜けが発生し、硬化後にも確認された。

これに対して、C1 ~ C5、C8 ~ C9 のポリエーテル変性ポリシロキサン材料を添加した各実施例においては、ライン状の抜けは発生しなかった。

着滴時に生じたライン状の抜けは、液の濡れ広がりによって速やかに埋まり、均質なベタ塗膜を形成することができた。

ベタ印刷直後にはライン状の抜けがみられていたが、1分静置することによって欠陥のない均一なベタ塗膜が形成された。

ライン状の抜けを埋める際の、液の濡れ広がり、インクの表面張力が低いときに顕著であり、インクの 25℃での表面張力が 22 mN/m 未満のときに、特に顕著に濡れ広がり、より速やかにライン状の抜けを埋めることができ、より均一なベタ塗膜が形成された。

また、いずれの塗膜においても、塗膜強度を確保しつつ、後加工時に塗膜の割れが発生せず加工適性にも優れていることを確認できている。

異なる品種のポリエーテル変性ポリシロキサン化合物によっても同様の効果が得られる

ため、レベリング性や塗膜強度以外に必要なとされる様々な要求仕様に適合するように最適なものを選定すればよい。

また、すべての光重合性インクジェットインク、インクの臭気は微弱であり、取扱いに特段の配慮を要するものではなかった。

【符号の説明】

【0102】

- 200 インクカートリッジ
- 241 インク袋
- 242 インク注入口
- 243 インク排出口
- 244 カートリッジケース

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0103】

- 【特許文献1】 特表2004-526820号公報
- 【特許文献2】 特願2010-278177号明細書
- 【特許文献3】 特願2011-244715号明細書

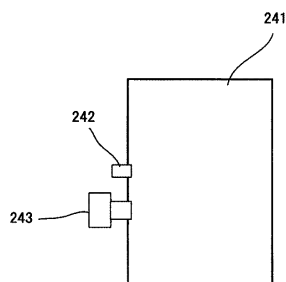
【非特許文献】

【0104】

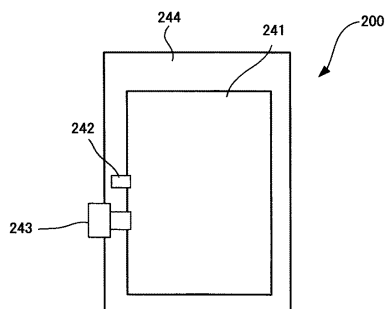
- 【非特許文献1】 「機能材料」2005年9月号、Vol. 25、No. 9、P55

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 9 D	11/101	(2014.01)	C 0 9 D	11/101	
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0

(56)参考文献 特許第 6 2 5 5 6 9 5 (J P, B 2)
 特開 2 0 0 8 - 2 3 0 2 1 6 (J P, A)
 特開 2 0 0 7 - 2 9 7 5 1 6 (J P, A)
 特開 2 0 0 6 - 1 3 7 1 8 3 (J P, A)
 特開 2 0 1 2 - 0 4 0 7 6 0 (J P, A)
 特開 2 0 1 2 - 1 7 9 7 5 6 (J P, A)
 特開 2 0 0 4 - 1 2 4 0 7 7 (J P, A)
 特開昭 5 7 - 0 6 7 6 2 7 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0
 C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)