

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6287049号
(P6287049)

(45) 発行日 平成30年3月7日(2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日(2018.2.16)

(51) Int.Cl.	F I					
B 4 1 M 5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 0 0		
B 4 1 M 5/52	(2006.01)	B 4 1 M	5/52	1 1 0		
C 0 9 D 11/00	(2014.01)	C 0 9 D	11/00			
B 4 1 J 2/01	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0		
		B 4 1 M	5/00	1 1 2		
請求項の数 10 (全 22 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号	特願2013-219799 (P2013-219799)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成25年10月23日(2013.10.23)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2015-80903 (P2015-80903A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成27年4月27日(2015.4.27)	(74) 代理人	100107515
審査請求日	平成28年10月13日(2016.10.13)		弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	吉野 美枝
			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
		(72) 発明者	上月 しず香
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 光重合性インクジェットインク、インクカートリッジ、画像乃至硬化物の形成方法、及び画像乃至硬化物の形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光重合性インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させるインク吐出工程と、

前記基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化工程と、を少なくとも含み、

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、

前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、

前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、

前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、

前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%~10質量%であることを特徴とする画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項2】

シリカの平均一次粒径が30nm~100nmであり、前記シリカの表面処理が未処理である請求項1に記載の画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項3】

第1の重合性化合物が、アダマンチル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)ア

10

20

クリレート、及びヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドから選択される少なくとも1種である請求項1から2のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項4】

第1の重合性化合物が、環状構造を有する重合性化合物を含む請求項1から3のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項5】

基材がポリカーボネートであり、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物が、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリロイルモルホリンから選択される少なくとも1種である請求項1から4のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法。

10

【請求項6】

光重合性インクジェットインクが、着色剤を含有する請求項1から5のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項7】

光重合性インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させるインク吐出手段と、

前記基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化手段と、を少なくとも有し、

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、

前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、

20

前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、

前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、

前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%～10質量%であることを特徴とする画像乃至硬化物の形成装置。

【請求項8】

基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる画像乃至硬化物の形成方法に用いられ、

30

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、

前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、

前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、

前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、

前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%～10質量%であることを特徴とする光重合性インクジェットインク。

【請求項9】

40

シリカの平均一次粒径が30nm～100nmであり、前記シリカの表面処理が未処理である請求項8に記載の光重合性インクジェットインク。

【請求項10】

請求項8から9のいずれかに記載の光重合性インクジェットインクを容器中に収容してなることを特徴とするインクカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性インクジェットインク、インクカートリッジ、画像乃至硬化物の形成方法、及び画像乃至硬化物の形成装置に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来より、光重合性インクジェットインクは、オフセット、シルクスクリーン、トップコート剤などに供給、使用されており、乾燥工程の簡略化によるコストダウンや、環境対応として溶剤の揮発量低減などのメリットから近年使用量が増加している。また、インクジェットインクとしては水系と溶剤系が多く使用されており各々の特徴に応じて用途が使い分けられているが、工業用としては受容基材（インクが塗布される部材）に制限があること、耐水性が比較的悪い点、インクの乾燥エネルギーが大きいこと、また、乾燥によるヘッドへのインク成分付着などの問題点を有し、比較的揮発性の低い光重合性インクジェットインクへの置き換えを期待されている。

10

しかし、従来の光重合性インクジェットインクによる硬化物は、固いがもろい特性を示す場合が多かった。

【0003】

そこで、硬化性に優れ、得られる画像の耐ブロッキング性及び伸長性に優れる重合性インクが提案されている（特許文献1参照）。

また、硬化物の硬度を上げ、耐擦過性などの耐久性、成型加工性、あるいは艶の制御といった意匠性を付与するために、インクに炭酸カルシウム、硫酸バリウム、球状シリカ、中空シリカ等の体質顔料、樹脂ビーズ等のフィラー、樹脂成分を添加することが提案されている（特許文献2参照）。

【0004】

20

しかしながら、硬化物に対して加工性が要求されるような印刷に用いられ、十分な硬度、延伸性、基材への密着性を併せ持ち、タック性を発現しない硬化物を得ることができ、室温において低粘度で、インクジェットでの吐出に適した静的表面張力を有する光重合性インクジェットインクを用いた画像乃至硬化物の形成方法の提供が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、十分な硬度、延伸性、基材への密着性を併せ持ち、タック性を発現しない硬化物を得ることができ、室温において低粘度で、インクジェットでの吐出に適した静的表面張力を有する光重合性インクジェットインクを用いた画像乃至硬化物の形成方法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】

【0006】

前記課題を解決するための手段としての本発明の画像乃至硬化物の形成方法は、光重合性インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させるインク吐出工程と、

前記基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化工程と、を少なくとも含み、

40

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、
前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、

前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、

前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、

前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%～10質量%である。

【発明の効果】

【0007】

50

本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、十分な硬度、延伸性、基材への密着性を併せ持ち、タック性を発現しない硬化物を得ることができ、室温において低粘度で、インクジェットでの吐出に適した静的表面張力を有する光重合性インクジェットインクを用いた画像乃至硬化物の形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、インクカートリッジの一例を示す概略図である。

【図2】図2は、図1のインクカートリッジのケースも含めた概略図である。

【図3】図3は、画像乃至硬化物の形成装置（インクジェット記録装置）の一例を示す概略図である。

10

【図4】図4は、硬化物の鉛筆硬度と、インクを構成する重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、硬化物の鉛筆硬度と、シリカ添加量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

（光重合性インクジェットインク）

本発明の光重合性インクジェットインクは、基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる画像乃至硬化物の形成方法に用いられ、

20

重合性化合物及びシリカを含有し、光重合開始剤を含有することが好ましく、更に必要に応じてその他の成分を含有する。

【0010】

前記光重合性インクジェットインク（以下、「インク」と称することもある）の材料として使用できる程度に、室温において低粘度な重合性化合物であって、単独で使用した場合に得られる硬化物が、十分な硬度、延伸性、基材への密着性、タック性、及びこれらの全てを達成できるものは知見されていない。

また、低粘度を達成でき、得られる硬化物の延伸性が良いモノマーとして、単官能重合性モノマーを選択するとよいことが知られている。また、単独でも得られる硬化物の硬度が良好となるモノマーとしては、比較的ガラス転移温度（ T_g ）の高いものが相当することも知られている。

30

ここで、図4は、数種の単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）が異なる重合性化合物Xと、テトラヒドロフルフリルメタクリレートとを50質量%ずつ処方し、光重合開始剤を加え、作製したインクを用い、インクジェット吐出して作製したベタ状の硬化物を硬化させたときの硬化物の鉛筆硬度と、重合性化合物Xの単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）との関係を示したものである。

図4の結果から、単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）が90以上である重合性化合物を用いることが有効であることがわかる。

【0011】

本発明者らは、重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）が90以上の第1の重合性化合物と、基材を溶解可能な第2の重合性化合物とをバランスよく配合して使用する方法について鋭意検討を重ねた結果、単独でも得られる硬化物の硬度が良好となる単官能重合性化合物は、十分な硬度を示す硬化物は得られるものの、基材への密着性が劣っている場合が多いことを知見した。また、前記基材を溶解することができる単官能重合性化合物、硬化物の硬度が不十分な場合が多いことを知見した。したがって、単独で粘度が低く、基材を溶解することができ、得られる硬化物の硬度と延伸性が充分となる重合性化合物があれば理想的ではあるが、これまでには単独でその全てを達成できる重合性化合物は得られていない。

40

そこで、本発明者らが、更に鋭意検討を重ねた結果、重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度（ T_g ）が90以上の第1の重合性化合物と、基材を溶解可能な第2の重合

50

性化合物と、シリカとを併用することにより、インクの低粘度化と、十分な硬度、延伸性、基材への密着性を併せ持つ硬化物を得ることに成功した。

【 0 0 1 2 】

< 重合性化合物 >

前記重合性化合物としては、第 1 の重合性化合物及び第 2 の重合性化合物を含有し、更に必要に応じてその他の重合性化合物を含有してなる。

【 0 0 1 3 】

< 第 1 の重合性化合物 >

前記第 1 の重合性化合物としては、該モノマーの単独重合体のガラス転移温度 (T g) が 9 0 以上であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、
 ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、イソボロニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、
 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサニルアクリレートなどが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、アダマンチル (メタ) アクリレート、イソボロニル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミドが好ましい。

また、環状構造を有する重合性化合物が好ましく、例えば、イソボロニル環を有するイソボロニル (メタ) アクリレート、アダマンチル環を有するアダマンチル (メタ) アクリレートが特に好ましい。前記環状構造を有する重合性化合物をインク中に配合すると、硬化させた硬化物の強度や剛性を持たせることができる。そのため、鉛筆硬度が向上する。また原理は定かではないが、密着性が向上する。環構造部分が面で基材と密着し、V a n D e r W a a r s 力の上昇により、密着性が向上すると考えられる。

【 0 0 1 4 】

前記第 1 の重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度 (T g) は、第 1 の重合性化合物のホモポリマーの硬化物のガラス転移温度を意味し、ガラス転移温度 (T g) は示差走査熱量測定 (D S C) 法によって測定することができる。

【 0 0 1 5 】

前記第 1 の重合性化合物の含有量は、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して 5 0 質量%以上であり、5 0 質量% ~ 7 0 質量%が好ましく、5 0 質量% ~ 6 0 質量%がより好ましい。前記含有量を、5 0 質量%以上とすることで、硬化させた硬化物の強度や剛性を持たせることができ、鉛筆硬度が向上するという利点がある。

【 0 0 1 6 】

< 第 2 の重合性化合物 >

前記第 2 の重合性化合物は、基材を溶解可能なモノマーであり、基材との密着性を良好にすることができる。

前記第 2 の重合性化合物としては、基材を溶解可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルホリン、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、(シクロヘキサンスピロ - 2 - (1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル)) メチルアクリレート (C H D O L - 1 0 、大阪有機化学工業株式会社製)、(2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル) アクリレート (M E D O L - 1 0 、大阪有機化学工業株式会社製)などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルホリンが好ましい。

【 0 0 1 7 】

前記第 2 の重合性化合物が、基材を溶解可能であることは、基材の表面にスポイトを用いて、前記第 2 の重合性化合物を 1 滴垂らして 1 分間放置した後、繊維くずの出にくいワイパー (例えば、旭化成繊維株式会社製、ペンコット M - 3 I I) を用いて第 2 の重合性

10

20

30

40

50

化合物を拭き取り、目視と指触とで基材が溶解したかどうかを判定した。溶解した基材は、モノマーが接触していた部分に曇りが見られたり、指触で凹凸を感じられ、他の接触していなかった部分と比較して表面性が変化している。

前記第2の重合性化合物の含有量は、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、30質量%～50質量%が好ましく、40質量%～50質量%がより好ましい。

前記含有量を、30質量%～50質量%とすることで、十分に基材を溶解することができ、基材に対する硬化物の密着性を確保することができるという利点がある。

【0018】

なお、水酸基を持つ重合性化合物を使用すると、得られる硬化物のタック性が高くなる
10
ことがある。そのため、前記水酸基を持つ重合性化合物を使用する場合は、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して1質量%～10質量%の含有量とすることが好ましく、1質量%～5質量%の含有量とすることがより好ましい。前記単独重合体としてのガラス転移温度(T_g)が90以上の第1の重合性化合物、及び前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物の両者とも、水酸基を有さない重合性化合物を選択し添加量を調整することにより、インクの低粘度化と、十分な硬度、延伸性、基材への密着性に加えて、低タック性も併せ持つ硬化物を得ることができる。

前記水酸基を有する重合性化合物としては、例えば、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0019】

<シリカ>

前記シリカは、硬化物の硬度を更に上げ、耐擦過性等の耐久性を持たせるために、添加
20
される。

前記シリカの平均一次粒径は、30nm～100nmが好ましい。前記平均一次粒径が、30nm未満であると、重合性化合物への分散性に劣ることがあり、100nmを超えると、インクジェット用ノズルの目詰まりや沈降の恐れがあり、硬化物が白濁し透明性が悪くなる
30
ことがある。

前記シリカの平均一次粒径は、例えば、マイクロトラックUPA150(日機装株式会社製)を用い、モノマーに分散したシリカ分散体を、アセトンを用い100倍に希釈することにより測定することができる。

前記シリカは、表面処理をされていないものが、重合性化合物への分散安定性の点で好ましい。表面処理は主に疎水性を付与する目的で行われており、表面処理していないものは比較的親水性を示す。複数種の疎水性の表面処理を施されたシリカと表面処理をされていないシリカとのを評価した結果、表面未処理のシリカの方が比較的モノマーへの分散安定性が良かった。

前記シリカの含有量は、少なすぎると硬化物の硬度が上がらず、多すぎるとインクの粘度が高くなりすぎてインクジェット用インクとして不適切である。ここで、図5は、硬化物の鉛筆硬度と、シリカ含有量との関係を示すグラフである。

前記シリカの含有量は、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%～10質量%である。この範囲内において、インクジェットインクとしての適正粘度範囲において、硬化物の硬度向上が認められる。
40

【0020】

前記シリカとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、信越シリコン社製シリコンパウダー、X-24-9600A(平均粒径100nm)、日本アエロジル社製親水性フュームドシリカ、AEROSIL OX50(平均粒径40nm)、日本アエロジル社製親水性フュームドシリカ、AEROSIL 50(平均粒径30nm)などが挙げられる。

前記シリカは、インクに用いるモノマーに分散してから配合することが好ましい。例えば分散媒としてイソボロニルアクリレート：76質量%、シリカとして日本アエロジル社製、AEROSIL OX50：20質量%、分散剤としてLubrizol社製、SO
50

LSPERSE32000：4質量%、としてロッキングミルにて4時間分散したものを
用いることができる。前記分散媒は、上記に限るものではなく、インクに用いるモノマー
の中から選択することができる。

【0021】

<光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)ア
クリルアミド化合物、及びビニルエーテル化合物は、カチオン重合性も有することが知ら
れているが、前記光カチ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
状態においてもわずかに強酸を発生させるため、プリンタ内のインク供給経路において耐
酸性を持たせるなどの特別な配慮が必要となる。そのため、プリンタを構成する部材の選
定に制約が生じる。これに対して、本発明の光重合性インクジェットインクでは、安価で
強酸を発生しない光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、プリンタの部材選定も容易となる。もちろん、電子線や、
線、X線など非常に高エネルギーな光源を使用する場合には、重合開始剤を使用せずとも重合
反応を進めることができるが、これは従前より一般的に公知のことであり、本発明では特
に詳細に説明しない。

10

【0022】

前記光重合開始剤としては、例えば、分子開裂型光重合開始剤、水素引抜き型光重合開
始剤などが挙げられる。

【0023】

前記分子開裂型光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェ
ニルエタン-1-オン、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
-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、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、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、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-ホルホルノプロ
パン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホルノフェニル)
ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-ホルフォ
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、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]プロパノンなどが挙げられる。これらは、1種
単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0024】

前記水素引抜き型光重合開始剤としては、例えば、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等のベンゾフェノン系化合物；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等のチオキサントン系化合物などが挙げられる。これらは
、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0025】

前記光重合開始剤の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ
るが、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して1質量%~20質量%が好ましく
、5質量%~10質量%がより好ましい。

50

【 0 0 2 6 】

<< 重合促進剤 >>

前記重合促進剤としてアミン化合物を前記光重合開始剤と併用することもできる。

前記アミン化合物としては、例えば、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。

【 0 0 2 7 】

< その他の成分 >

前記その他の成分としては、例えば、着色剤、重合禁止剤、界面活性剤、光増感剤、極性基含有高分子顔料分散剤などが挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

<< 着色剤 >>

前記着色剤としては、無機顔料又は有機顔料を使用することができる。なお、インクの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。

【 0 0 2 9 】

ブラック顔料としては、例えば、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などが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

イエロー顔料としては、P i g . Y e l l o w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などが挙げられる。

20

【 0 0 3 1 】

マゼンタ顔料としては、P i g . R e d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 (C a)、ピグメントレッド48 (M n)、ピグメントレッド57 (C a)、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などが挙げられる。

30

【 0 0 3 2 】

シアン顔料としては、P i g . B l u e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などが挙げられる。

40

【 0 0 3 3 】

白色顔料としては、例えば、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、酸化亜鉛、タルク、クレイなどが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

<< 重合禁止剤 >>

前記重合禁止剤としては、例えば、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、t - ブチルヒドロキノン、ジ - t - 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 (- メチルシクロヘキシル) - 5 ,

50

5'-ジメチルジフェニルメタン、p-ベンゾキノ、ジ-t-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-テトラメチル]-1-ピペリジニルオキシなどが挙げられる。

【0035】

<<界面活性剤>>

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高級脂肪酸系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。

【0036】

前記光重合性インクジェットインクは、前記重合性化合物、前記光重合開始剤、前記着色剤等を配合した時、粘度が高すぎて、インクジェットインクとして吐出が困難な場合がある。その場合には、溶剤を用いて希釈することが好ましい。

前記希釈溶剤としては、沸点が160～190の範囲にあるものが好ましい。前記沸点が、190を超えると、硬化性を阻害してしまうことがあり、160未満であると、乾燥してしまい、例えば、インクジェットのノズル内でインクが固まってしまうことがある。

前記希釈溶剤としては、例えば、エーテル、ケトン、芳香族、キシレン、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、モノエチルエーテル、-ブチラクトン、乳酸エチル、シクロヘキサメチルエチルケトン、トルエン、エチルエトキシプロピオネート、ポリメタクリレート又は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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0037】

本発明の光重合性インクジェットインクの粘度は、25で、3mPa・s～40mPa・sが好ましく、3mPa・s～35mPa・sがより好ましい。又は60で、7mPa・s～15mPa・sが好ましく、10mPa・s～12mPa・sがより好ましい。

25及び60粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計、VISCOMETER TV-22により、恒温循環水の温度を25及び60に設定して測定した。循環水の温度調整にはVISCOMATE VM-150IIIを用いた。25という温度は一般的な室温環境を想定したものであって、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。

【0038】

本発明の光重合性インクジェットインクの25における静的表面張力は、20mN/m～40mN/mが好ましく、28mN/m～35mN/mがより好ましい。

前記静的表面張力は、静的表面張力計(協和界面科学株式会社製、CBVP-Z型)を使用し、25で測定した。前記静的表面張力は、例えば、リコープリンティングシステムズ社製GEN4など、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。

【0039】

前記光重合性インクジェットインクは、着色剤が無機顔料や有機顔料からなる場合、顔料粒子の平均一次粒径は20nm～200nmが好ましく、50nm～160nmがより好ましい。前記平均一次粒径が、20nm未満であると、粒子が細かいために印字物の耐光性に欠けるおそれがあり、200nmを超えると、印字物の精細さに欠ける場合がある。

前記平均一次粒径は、例えば、電子顕微鏡(日本電子株式会社製、JEM-2010)を用いて測定することができる。

【 0 0 4 0 】

(インクカートリッジ)

本発明のインクカートリッジは、本発明の前記光重合性インクジェットインクと、容器とを含み、更に必要に応じて、インク袋などのその他の部材を含む。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。

前記容器としては、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。

【 0 0 4 1 】

前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。図 1 はインクカートリッジのインク袋 2 4 1 の一例を示す概略図であり、図 2 は図 1 のインク袋 2 4 1 をカートリッジケース 2 4 4 内に収容したインクカートリッジ 2 0 0 を示す概略図である。

図 1 に示すように、インク注入口 2 4 2 からインクをインク袋 2 4 1 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 2 4 2 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 2 4 3 に装置本体の針を刺して装置に供給する。インク袋 2 4 1 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 2 4 4 内に収容し、インクカートリッジ 2 0 0 として各種画像乃至硬化物の形成装置（インクジェット記録装置）に着脱可能に装着して用いる。

【 0 0 4 2 】

前記インクカートリッジは、画像乃至硬化物の形成装置（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。

【 0 0 4 3 】

(画像乃至硬化物の形成方法及び画像乃至硬化物の形成装置)

本発明の画像乃至硬化物の形成方法は、インク吐出工程と、硬化工程と、を少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明の画像乃至硬化物の形成装置は、インク吐出手段と、硬化手段と、を少なくとも有し、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【 0 0 4 4 】

本発明の画像乃至硬化物の形成方法は、本発明の画像乃至硬化物の形成装置により好適に実施することができ、前記インク吐出工程は前記インク吐出手段により行うことができ、前記硬化工程は前記硬化手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【 0 0 4 5 】

<インク吐出工程及びインク吐出手段>

前記インク吐出工程は、光重合性インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させる工程であり、インク吐出手段により実施される。

前記インク吐出手段としては、例えば、連続噴射型、オンデマンド型などが挙げられる。前記オンデマンド型としては、ピエゾ方式、サーマル方式又は静電方式、などが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

<<基材>>

前記基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、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などが挙げられる。

これらの中でも、本発明の光重合性インクジェットインクは光照射により直ちに硬化するので、非浸透性の基材が好ましく、その中でも、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、その他のポリエステル、ポリアミド、ビニル系の材料、又はこれらを複合した材料が

10

20

30

40

50

らなるプラスチックフィルムやプラスチック成型物がより好ましい。

前記基材としてポリカーボネートを用いる時には、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリンなどが、ポリカーボネートの溶解性が高いので好ましい。

前記基材としてアクリルを用いる時には、加えて更に、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドが、アクリルの溶解性が高いので好ましい。

【0047】

<硬化工程及び硬化手段>

前記硬化工程は、前記基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる工程であり、硬化手段により行われる。

前記硬化手段としては、例えば、紫外線照射装置、などが挙げられる。

【0048】

<その他の工程及びその他の手段>

前記その他の工程及びその他の手段としては、例えば、搬送工程及び搬送手段、制御工程及び制御手段などが挙げられる。

【0049】

ここで、図3は、本発明の画像乃至硬化物の形成方法に用いられる本発明の画像乃至硬化物の形成装置（インクジェット記録装置）の一例を示す概略図である。

図3は、印刷ユニット3 [各色（例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）の印刷ユニット3a、3b、3c、3dからなる]のそれぞれにより、被印刷基材供給ロール1から供給された被印刷基材2（図3の左から右へ搬送）に吐出された各色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）の印刷毎に、紫外線光源（硬化用光源）4a、4b、4c、4dから光照射（UV光）して硬化し、カラー印刷物を形成する例を示している。印刷ユニット3a、3b、3c、3dは、インク吐出部分においてはインクが液状化するように加温する機構を設けたものであり、基材保持部分（図3中基材の上側又は下側の部分）においては、必要に応じて接触又は非接触で基材を室温程度に冷却する機構を設けたものである。先に印刷する色の印刷面積が小さく搬送速度も遅い場合には、後から印刷する色に対しても自然放冷により基材は室温程度に保たれるが、先に印刷する色の印刷面積が大きかったり搬送速度が速かったりする場合には、基材温度が上昇してしまうため、必要に応じて、基材を室温程度に保持するための冷却機構を設けることが好ましい。

被印刷基材2としては、紙、フィルム、金属、又はこれらの複合材料等が用いられる。また、図3ではロール状の被印刷基材2を示しているが、シート状であってもよい。更に、片面印刷だけでなく両面印刷してもよい。

【0050】

印刷の高速化に際し、各色を印刷する毎に紫外線を照射するとより高い硬化性が得られるが、例えば、紫外線光源4a、4b、4cを微弱なものとしたり省略したりして、複数を印刷した後にまとめて4dにより充分量の紫外線を照射して硬化したり、あるいは、高圧水銀ランプやメタルハライドランプといった従来から使用されている光源の代わりに、近年、光重合性インク印刷用に実用化されたLED光源を導入することにより、省エネルギー、低コスト化を図ることも可能である。

なお、図3中の5は加工ユニット、6は印刷物巻き取りロールである。

【実施例】

【0051】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0052】

（実施例1～9及び比較例1～6）

- 光重合性インクジェットインクの調製 -

表1～表3に示す組成を常法により混合して、実施例1～9及び比較例1～6の光重合性インクジェットインクを作製した。

【 0 0 5 3 】

< ガラス転移温度 (T g) の測定 >

(A) 成分のモノマーのガラス転移温度 (T g) はモノマーのホモポリマーの硬化物のガラス転移温度を指し、ここで、ガラス転移温度 (T g) は、示差走査熱量測定 (D S C) 法によって、以下のようにして測定した。

硬化物の作製：安田精機製作所製 N o . 6 のバーコーターを用いて、基材上に塗工した。

硬化物の図柄：全面にベタ印字、厚みは約 1 0 μ m であった。

基材：ポリカーボネートフィルム (P C) (三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製、ユーピロン 1 0 0 F E 2 0 0 0 マスキング、厚み 1 0 0 μ m)

硬化：フュージョンシステムズジャパン社製 UV 照射機 L H 6 により、前記基材上に前記試験機によりインクジェット吐出して作製したベタ状の硬化物に対して、UV - A 領域 (波長 3 5 0 n m ~ 4 0 0 n m) に相当する波長域において、段階的に照射する積算光量を変え、指触による官能評価にて手指に付着物のない状態となったことで硬化と判断し、硬化した状態で、ガラス転移温度の測定を行った。各ポリマーの硬化に必要な積算光量は、7 0 0 m J / c m ² ~ 6 , 0 0 0 m J / c m ² 程度であった。

D S C 装置としては、S e i k o I n s t r u m e n t s D S C 1 2 0 U を用い、測定温度は 3 0 ~ 3 0 0 、昇温速度は 1 分間に 2 . 5 とした。

【 0 0 5 4 】

< 基材の溶解性 >

基材の表面にスポイトを用いて、モノマーを 1 滴垂らして 1 分間放置した後、繊維くずの出にくいワイパー (例えば、旭化成繊維株式会社製、ベンコット M - 3 I I) を用いて第 2 の重合性化合物を拭き取り、目視と指触とで基材が溶解したか否かを判定した。

なお、溶解した基材は、モノマーが接触していた部分に曇りが見られたり、指触で凹凸を感じられ、他の接触していなかった部分と比較して表面性が変化している。

なお、表 1 ~ 表 3 に示す、(B) のモノマーは、比較例 6 の 1 , 3 - ブチレングリコールジメタクリレートを除いて用いた基材を溶解可能であった。

【 0 0 5 5 】

次に、作製した各インクについて、基材との密着性、タック性、硬度、延伸性、粘度 (2 5 、 6 0) 、及び静的表面張力を測定した。結果を表 1 ~ 表 3 に示す。

【 0 0 5 6 】

< 硬化試験 >

フュージョンシステムズジャパン社製 UV 照射機 L H 6 により、下記基材上に下記試験機によりインクジェット吐出して作製したベタ状の硬化物に対して、UV - A 領域 (波長 3 5 0 n m ~ 4 0 0 n m) に相当する波長域において 1 , 0 0 0 m J / c m ² 、 5 0 0 m J / c m ² 、 2 0 0 m J / c m ² 、 1 0 0 m J / c m ² 、 5 0 m J / c m ² 、 2 0 m J / c m ² 、 1 0 m J / c m ² と段階的に照射する積算光量を変え、指触による官能評価にて手指に付着物のない状態となったことで硬化と判断し、硬化した状態で、以下の評価を行った。各例の硬化に必要な積算光量は、7 0 0 m J / c m ² ~ 4 , 0 0 0 m J / c m ² 程度であった。

硬化物の作製：G E N 4 ヘッド (リコープリンティングシステムズ社製) 搭載吐出試験機

硬化物の図柄：全面にベタ印字、厚み約 2 0 μ m

基材：ポリカーボネートフィルム (P C) (三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製、ユーピロン 1 0 0 F E 2 0 0 0 マスキング、厚み 1 0 0 μ m) 、アクリルフィルム (P M M A) (三菱レイヨン株式会社製、アクリプレン H B A 0 0 2 P 、厚み 1 2 5 μ m) 。

【 0 0 5 7 】

[タック性の評価基準]

バルク (ベタ状) 硬化物の触感であり、下記の 3 段階で評価した。

10

20

30

40

50

- 3：指触によりベタツキを感じない状態
- 2：指触により多少ベタツキを感じるが指触の跡が残らない状態
- 1：指触により痕跡が残る状態

【0058】

〔密着性の評価基準〕

基材との密着性であり、JIS K5400 碁盤目試験（旧規格）に準じて測定した。密着性が100とは、以下の密着性試験において、100個の碁盤目部分のうち、剥がれが一箇所もない状態、密着性が70とは剥がれていない部分が70箇所の状態である。

【0059】

<密着性試験>

10

<<装置>>

- ・切込み工具：エヌティー株式会社製カッターナイフA-300
- ・ガイド及び等間隔スペーサー：コーテック株式会社製、碁盤目試験ガイド、CCJ-1（切込み間隔1mm）
- ・軟らかいはけ
- ・透明感圧付着テープ（以下、「テープ」と呼ぶ）：ニチバン株式会社製セロテープ（登録商標）CT-18
- ・ルーペ：東海産業株式会社製、Peakポケットマイクロスコープ25倍

【0060】

<<手順>>

20

平らな表面上に試験板を置き、前記切込み工具と等間隔スペーサーを用いて1mm間隔でカットした。各方向での切込み数は11個とする。すべての切込みは、基材の表面まで貫通していなければならない。

格子パターンが形成できるように、2回目の切込みは、90°で最初の切込みに重ね、11個の平行な切込みを行い、碁盤目部分が100個形成されるようにした。

試験板を軟らかいはけで格子パターンの双方の対角線に沿って、前後に数回ブラッシングした。

一定の速度でテープを取り出して、約75mmの長さの小片にカットした。テープの中心を、各カットの一組に平行な方向で格子の上に置き、格子の部分にかかった箇所と最低50mmを超える長さで、指でテープを平らになるようにした。塗膜に正しく接触させるために、指先でしっかりとテープをこすった。テープを通して見られる塗膜の色は、接触全体がきちんとしているかどうかを示す有効な目安である。テープを付着させてから1～2分後に、テープを引き剥がした。塗膜面に直角になるようテープの端をつかみ、瞬間的に引き剥がした。

30

【0061】

<<結果の表し方>>

ルーペを用いて、試験板と剥がしたテープとを観察し、剥がれが生じていない部分の数を数えた。

【0062】

<鉛筆硬度試験>

40

硬度：鉛筆硬度（延伸前）JIS K5600-5-4 引っかき硬度（鉛筆法）に準じて測定した。

規定した寸法、形状及び硬度の鉛筆の芯を塗膜面で押しつけて動かした結果生じる傷跡又はその他の欠陥に対する塗膜の抵抗性を評価するものである。鉛筆の芯によって生じる塗膜面の欠陥には、幾つかの種類がある。その欠陥は次のとおり定義する。

- （a）塑性変形：塗膜に永久くぼみを生じるが、凝集破壊はない。
- （b）凝集破壊：表面に塗膜材質がとれた引っかき傷又は破壊が、肉眼で認められる。
- （c）上記の組み合わせ：最終段階では、すべての欠陥が同時に生じることがある。

試験をする製品又は塗装系品を、表面の均質な平板に均一な膜厚に塗布した。乾燥/反応硬化の後に、水平な塗膜面に次第に硬度を増して鉛筆を押しつけることによって鉛筆硬

50

度を測定した。試験の間、鉛筆は塗面に対して角度45°、荷重750gで押すように取り付けた。塗膜に上記(a)、(b)、及び(c)に記載したような欠陥によって圧痕が生じるまで鉛筆の硬さを順次増す。

【0063】

<<装置及び器具>>

COTEC株式会社製ひっかき鉛筆硬度 TQC WWテスター(荷重750g専用)

鉛筆：次の硬度の木製製図用鉛筆セット(三菱UNI株式会社製)

6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H

鉛筆けずり器：鉛筆の円筒状の芯をそのままに残して木部だけをけずり取る、特殊なけずり器とする。

研磨紙：3M-P1000

【0064】

<<手順>>

鉛筆けずり器を用い、鉛筆の芯が傷のない滑らかな円柱状になるよう注意して木部を除き、芯を5~6mm露出させた。

鉛筆を垂直に保ち、90°の角度を保持しながら芯を研磨紙上にあてて前後に動かして、芯の先端を平らにした。芯の角の部分に破片や欠けがなく、平滑で円形の断面が得られるまで続けた。この操作は、鉛筆を使用するたびに繰り返す。

塗板を、平らで堅固な水平面に置く。鉛筆を取り付け、鉛筆の先端が塗膜に接するときに試験装置が水平になるような位置で止め具を締めた。

鉛筆の先端が塗膜上に載った後、直ちに装置を操作者から0.5mm/s~1mm/sの速度で離れるよう、少なくとも7mmの距離を押しした。

肉眼で塗膜を検査し、上記(a)、(b)、及び(c)に定義した圧痕の種別を肉眼で調べた。この時、塗膜面の鉛筆芯の粉を、柔らかな布又は脱脂綿と不活性溶剤を用いてふき取ると、破壊の評価が容易になる。この操作を行うときには、試験部位の硬度に影響のないように注意する。

傷跡が生じないときは、重ならないように、試験部位が、少なくとも長さ3mmの傷跡が生じるまで、硬度スケールを上げて試験を繰り返した。

傷跡が生じたときは、傷跡が生じなくなるまで硬度スケールを下げて試験を繰り返した。上記(a)、(b)、及び(c)に定義する欠陥について、その種類を判定した。

傷跡を生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を、鉛筆硬度とした。

試験は2回行い、2回の結果が一単位以上異なるときは放棄し、試験をやり直した。

【0065】

<延伸性>

180 破断伸び(引張り試験)であり、引張り試験機(オートグラフ AGS-5kNX、島津製作所製)を用い、引張り速度：20mm/min、温度180、サンプル：JIS K6251 ダンベル状(6号)の条件で測定し、(引張り試験後の長さ)/(引張り試験前の長さ)の比で延伸性を表した。

【0066】

<粘度>

東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計、VISCOMETER TV-22により、恒温循環水の温度を25及び60に設定して測定した。単位はmPa·s、温度調整：VISCOMATE VM-150IIIを用いた。

【0067】

<静的表面張力>

静的表面張力計(協和界面科学株式会社製、CBVP-Z型)を使用し、25で測定した。

【0068】

10

20

30

40

【表 1】

	材料名	実施例						
		1	2	3	4	5	6	
A	A 1 : アダマンチルメタアクリレート	50						
	A 2 : アダマンチルアクリレート		60		50			
	A 3 : イソボロニルアクリレート			50		50		
	A 4 : ヒドロキシエチルアクリルアミド						50	
B	B 1 : アクリロイルモルホリン			40				
	B 2 : シクロヘキシルメタクリレート				42			
	B 3 : テトラヒドロフルフリルメタクリレート	45						
	B 4 : シクロヘキシルアクリレート						45	
	B 5 : ベンジルアクリレート		15					
	B 6 : MEDOL-10							
	B 7 : テトラヒドロフルフリルアクリレート		17					
	B 8 : ジメチルアミノプロピルアクリルアミド					45		
C	C 1 : AEROSIL 50	5						
	C 2 : AEROSIL OX50		8	10		5	5	
	C 3 : X-24-9600A				8			
D	D 1 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	10		10		10		
	D 2 : 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		10				10	
	D 3 : 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]プロパン				10			
着色剤	カーボンブラック※1	4	4	4	4	4	4	
基材		PC	PC	PC	PC	PMMA	PC	
評価結果	密着性	100	100	100	100	100	100	
	タック性	3	3	3	3	3	1	
	硬度	2H	H	H	H	H	F	
	延伸性	3	3	3	3	3	3	
	粘度	25℃(mPa・s)	18	34	28	35	45	38
		60℃(mPa・s)	7	11	11	12	14	12
静的表面張力 (mN/m)		32	32	35	33	35	34	

【 0 0 6 9 】

10

20

30

【表 2】

	材料	実施例			
		7	8	9	
A	A1: アダマンチルメタアクリレート				
	A2: アダマンチルアクリレート	50	50	50	
	A3: イソボロニルアクリレート				
	A4: ヒドロキシエチルアクリルアミド				
B	B1: アクリロイルモルホリン	45	45		
	B2: シクロヘキシルメタクリレート				
	B3: テトラヒドロフルフリルメタクリレート				
	B4: シクロヘキシルアクリレート			45	
	B5: ベンジルアクリレート				
	B6: MEDOL-10				
	B7: テトラヒドロフルフリルアクリレート				
	B8: ジメチルアミノプロピルアクリルアミド				
C	C1: AEROSIL 50				
	C2: AEROSIL OX50				
	C3: X-24-9600A				
	C4: AEROSIL 200	5			
	C5: sicastar 200nm		5		
	C6: AEROSIL RX50			5	
D	D1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン				
	D2: 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	10	10	10	
	D3: 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				
着色剤	カーボンブラック※1	4	4	4	
基材		PC	PC	PC	
評価結果	密着性	100	100	100	
	タック性	3	3	3	
	硬度	H	H	H	
	延伸性	3	3	3	
	粘度(mPa・s)	25°C	30	20	28
		60°C	14	10	13
	静的表面張力(mN/m)		34	33	33

【 0 0 7 0 】

【表3】

	材料	比較例						
		1	2	3	4	5	6	
A	A1: アダマンチルメタアクリレート							
	A2: アダマンチルアクリレート					50	50	
	A3: イソボロニルアクリレート		70		50			
	A4: ヒドロキシエチルアクリルアミド			25				
B	B1: アクリロイルモルホリン		22					
	B2: シクロヘキシルメタクリレート	50		70				
	B3: テトラヒドロフルフリルメタクリレート	45						
	B4: シクロヘキシルアクリレート							
	B5: ベンジルアクリレート				48			
	B6: MEDOL-10					35		
	B7: テトラヒドロフルフリルアクリレート							
	B8: ジメチルアミノプロピルアクリルアミド							
	B9: 1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート						45	
C	C1: AEROSIL 50	5						
	C2: AEROSIL OX50		8	5	2	15		
	C3: X-24-9600A							
	C4: AEROSIL 200							
	C5: sicastar 200nm							
	C6: AEROSIL RX50						5	
D	D1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	10	10					
	D2: 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			10			10	
	D3: オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルピニル)フェニル]プロパノン				10	10		
着色剤	カーボンブラック※1	4	4	4	4	4	4	
基材		PC	PC	PC	PC	PC	PC	
評価結果	密着性	100	0	100	100	70	0	
	タック性	3	3	3	3	3	3	
	硬度	B	H	B	F	H	H	
	延伸性	3	3	3	3	3	3	
	粘度	25°C(mPa・s)	14	23	30	12	57	19
		60°C(mPa・s)	6	8	10	4	21	8
	静的表面張力(mN/m)	35	33	38	32	32	32	

【0071】

表1～表3中のA1～A4、B1～B9、C1～C6、D1～D3、及びカーボンブラックの詳細は、次のとおりである。

- (A) 群のモノマー -

A1: アダマンチルメタアクリレート (Tg = 250)

A2: アダマンチルアクリレート (Tg = 153)

A3: イソボロニルアクリレート (Tg = 97)

A4: ヒドロキシエチルアクリルアミド (Tg = 98)

【0072】

- (B) 群のモノマー -

B1: アクリロイルモルホリン

B2: シクロヘキシルメタクリレート (Tg = 66)

B3: テトラヒドロフルフリルメタクリレート (Tg = 60)

B4: シクロヘキシルアクリレート

B5: ベンジルアクリレート

B6: (2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)アクリレート (MEDOL-10、大阪有機化学工業株式会社製)

B7: テトラヒドロフルフリルアクリレート

B 8 : ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

B 9 : 1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート

【 0 0 7 3 】

- (C) シリカ -

C 1 : 日本アエロジル社製親水性フュームドシリカ、A E R O S I L 5 0 (平均一次粒径 3 0 n m、表面処理なし)

C 2 : 日本アエロジル社製親水性フュームドシリカ、A E R O S I L O X 5 0 (平均一次粒径 4 0 n m、表面処理なし)

C 3 : 信越化学工業株式会社製、X - 2 4 - 9 6 0 0 A (平均一次粒径 1 0 0 n m、表面処理あり)

C 4 : 日本アエロジル社製親水性フュームドシリカ、A E R O S I L 2 0 0 (平均一次粒径 1 2 n m、表面処理なし)

C 5 : コアフロント株式会社製シリカ粒子 s i c a s t a r (平均一次粒径 2 0 0 n m、表面処理なし)

C 6 : 日本アエロジル社製疎水性フュームドシリカ、A E R O S I L R X 5 0 (平均一次粒径 4 0 n m、表面処理あり)

【 0 0 7 4 】

- (D) 光重合開始剤 -

D 1 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

D 2 : 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

D 3 : 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

【 0 0 7 5 】

- カーボンブラック -

三菱化学株式会社製カーボンブラック # 1 0 に対して日本ルーブリゾール社製高分子分散剤 S 3 2 0 0 0 を 3 : 1 の質量比で含む状態として含有量を示した。

【 0 0 7 6 】

表 1 ~ 表 3 の結果から、実施例 1、実施例 2、実施例 3、及び実施例 4 は、硬化物の基材への密着性、タック性が良好、硬度も延伸性も充分であり、粘度、静的表面張力も、インクジェットでの吐出に適切な範囲であった。

実施例 5 は、基材として P M M A を用いた。硬化物の、基材への密着性、タック性が良好、硬度も延伸性も充分であり、粘度、静的表面張力も、インクジェットでの吐出に適した範囲であった。

実施例 6 は、ガラス転移温度 (T g) が 9 0 以上のモノマーである A 群の 1 種が水酸基を含むモノマーである。その結果、密着性、延伸性、硬度は良好だが、タック性を発現してしまう。これは、ヒドロキシエチルアクリルアミドのもつ水酸基に起因していると考えられる。

実施例 7 は、平均一次粒径が 1 2 n m のシリカを用いた。その結果、インクの流動性がやや劣り、粘度が高い状態であった。吐出はできる程度の粘度であったが、吐出時にはメンテナンス頻度がやや高い状態であった。硬化物の特性では遜色なかった。

実施例 8 は、平均一次粒径が 2 0 0 n m のシリカを用いた。このインクを用いてインクジェット吐出させたところ、ノズル詰まりの頻度が、通常よりやや高くなり、メンテナンス頻度がやや高い状態であった。硬化物の特性では遜色なかった。

実施例 9 は、表面を疎水化したシリカを用いた。その結果、インクの流動性が比較的良くない状態であった。インクがやや白濁した状態であり、クリアインクの硬化物はやや白濁していた。その他カラーインクの硬化物では問題ない程度の白濁であった。硬化物の特性では遜色なかった。

【 0 0 7 7 】

これに対して、比較例 1 は、単独で得られる硬化物の硬度は不十分であるが基材を溶解

10

20

30

40

50

することができるモノマーであるB群の中から2種を選択処方した。密着性、タック性は良好だが、単独で膜強度が高くできるA群のモノマーを含まないため、硬度が低めである。

比較例2は、単独で得られる硬化物の硬度は不十分であるが基材を溶解することができるモノマーであるB群の1種をモノマーとシリカとの総量の22質量%とした。硬化性もタック性も良く、硬度も延伸性も充分だが、基材を溶解する性質を持つB群のモノマーが少ないため密着性が劣る結果となった。

比較例3は、 T_g が90以上であるA群のモノマーの含有量を重合性化合物とシリカとの総量の25質量%とした。その結果、密着性、延伸性は良好だが、硬度が不足であった。

比較例4は、シリカの含有量を重合性化合物とシリカとの総量の2質量%とした。その結果、硬化物の密着性、延伸性、タック性は良好だが、硬度が低めであった。

比較例5は、シリカの含有量を重合性化合物とシリカとの総量の15質量%とした。その結果、硬化物の密着性、延伸性、タック性、硬度は良好だが、インクの粘度が高く、インクジェットでの吐出が困難であった。

比較例6は、基材を溶解できない第2の重合性化合物を用いた。その結果、基材への密着性が著しく劣る硬化物であった。

【0078】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

<1> 光重合性インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させるインク吐出工程と、

前記基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化工程と、を少なくとも含み、

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、

前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、

前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、

前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、

前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%~10質量%であることを特徴とする画像乃至硬化物の形成方法である。

<2> シリカの平均一次粒径が30nm~100nmであり、かつ表面処理が未処理である前記<1>に記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

<3> 第1の重合性化合物が、アダマンチル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドから選択される少なくとも1種である前記<1>から<2>のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

<4> 第1の重合性化合物が、環状構造を有する重合性化合物を含む前記<1>から<3>のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

<5> 基材がポリカーボネートであり、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物が、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリロイルモルホリンから選択される少なくとも1種である前記<1>から<4>のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

<6> 光重合性インクジェットインクが、着色剤を含有する前記<1>から<5>のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

<7> 光重合性インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させるインク吐出手段と、

前記基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射

10

20

30

40

50

して硬化させる硬化手段と、を少なくとも有し、

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、
 前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90 以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、
 前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、
 前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、
 前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%~10質量%であることを特徴とする画像乃至硬化物の形成装置である。

10

< 8 > 基材の表面に吐出された光重合性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる画像乃至硬化物の形成方法に用いられ、

前記光重合性インクジェットインクが、重合性化合物及びシリカを含有し、
 前記重合性化合物が、該重合性化合物の単独重合体のガラス転移温度が90 以上である第1の重合性化合物と、前記基材を溶解可能な第2の重合性化合物とを含み、
 前記第1の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して50質量%以上であり、
 前記第2の重合性化合物の含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して30質量%以上であり、
 前記シリカの含有量が、前記重合性化合物及び前記シリカの全量に対して5質量%~10質量%であることを特徴とする光重合性インクジェットインクである。

20

< 9 > シリカの平均一次粒径が30nm~100nmであり、かつ表面処理が未処理である前記< 8 >に記載の光重合性インクジェットインクである。

< 10 > 前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載の光重合性インクジェットインクを容器中に収容してなることを特徴とするインクカートリッジである。

【符号の説明】

【0079】

- | | |
|-----|-----------|
| 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 |

30

【先行技術文献】

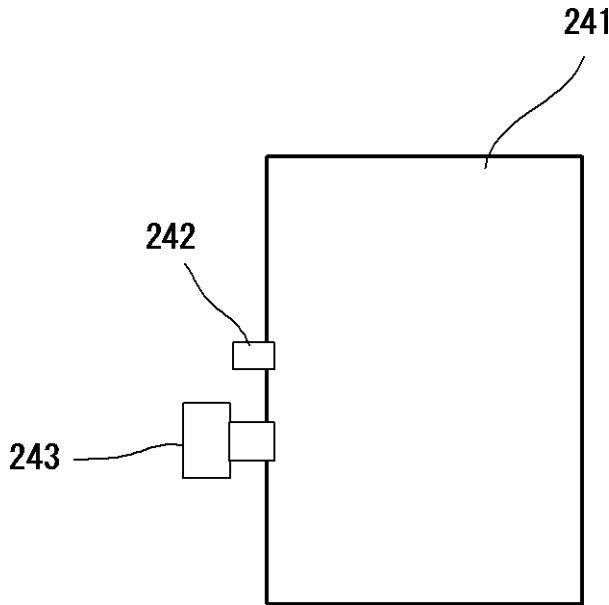
【特許文献】

【0080】

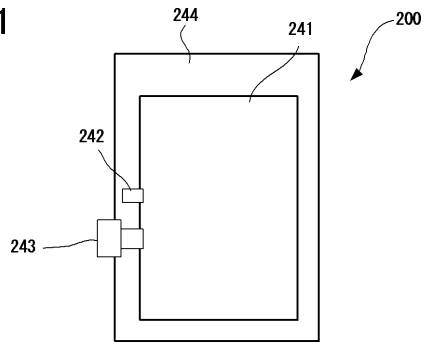
【特許文献1】特開2010-222385号公報

【特許文献2】国際公開第2007/013368号パンフレット

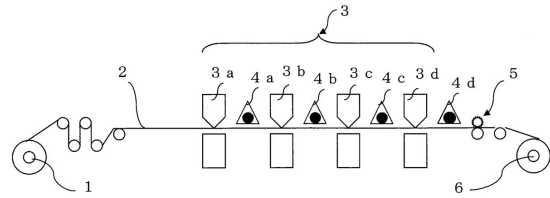
【 図 1 】



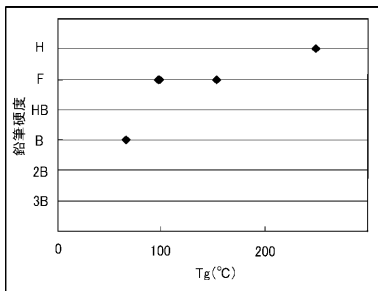
【 図 2 】



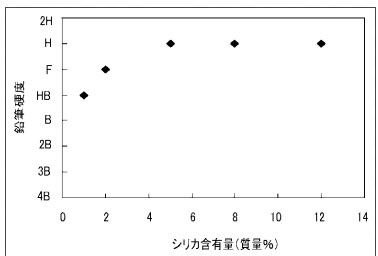
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 J 2/01 5 0 1

審査官 野田 定文

(56)参考文献 特開2006-192634(JP,A)
特開2011-225824(JP,A)
特開2006-169420(JP,A)
国際公開第2013/015125(WO,A1)
特開2015-081294(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2
B 4 1 J 2 / 0 1 - 2 / 2 1 5
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4