

(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2014-200740

(P2014-200740A)

(43) 公開日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 301T	2H113
B41M 3/06 (2006.01)	B41M 3/06 D	4D075
B05D 1/26 (2006.01)	B05D 1/26 Z	
B05D 3/02 (2006.01)	B05D 3/02 B	
B05D 7/02 (2006.01)	B05D 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-78924 (P2013-78924)
 (22) 出願日 平成25年4月4日 (2013.4.4)

(71) 出願人 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 100101340
 弁理士 丸山 英一
 (72) 発明者 牛久 正幸
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 Fターム(参考) 2H113 AA01 BA03 BA47 BB07 BB09
 BB23 BC09 BC10 CA21 DA02
 DA07 DA14 DA47 DA48 DA49
 DA53 DA56 DA57 EA02 EA24
 4D075 AC06 BB23X CA13 CA48 DA23
 DB36 DB37 DB38 DB43 DB47
 DB48 DB52 DC24 EA21 EA33
 EC02

(54) 【発明の名称】 印刷方法及び加熱条件の決定方法

(57) 【要約】

【課題】 基材上に印刷された光カチオン重合系インクの膜厚の均一性及び密着力に優れ、これらを両立できる印刷方法及び加熱条件の決定方法の提供。

【解決手段】 基材上に、光カチオン重合系インクを付与する印刷方法において、基材の光カチオン重合系インクが付与される面の温度が30 以上であり、且つ環境温度に対する基材の熱膨張率が0.3%となるように、基材の加熱を行うことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材上に、光カチオン重合系インクを付与する印刷方法において、
前記基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面の温度が30 以上であり、且つ環境温度に対する前記基材の熱膨張率が0.3%以下となるように、前記基材の加熱を行うことを特徴とする印刷方法。

【請求項 2】

前記熱膨張率を、0.1%以上0.3%以下の範囲とすることを特徴とする請求項1記載の印刷方法。

【請求項 3】

前記基材は、プラスチックからなることを特徴とする請求項1又は2記載の印刷方法。

【請求項 4】

前記光カチオン重合系インクは、オキセタン化合物及びオキシラン化合物の少なくとも一方又は両方を含むことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の印刷方法。

【請求項 5】

前記基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面に、無機酸化物系の膜が形成されていることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の印刷方法。

【請求項 6】

前記無機酸化物系の膜は、酸化チタンを少なくとも含むことを特徴とする請求項5記載の印刷方法。

【請求項 7】

前記基材は、立体形状であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の印刷方法。

【請求項 8】

前記基材は、レンズであることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の印刷方法。

【請求項 9】

前記基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面の加熱温度に対して-10 以上から+10 以下の範囲となるように加熱された前記光カチオン重合系インクを、インクジェット法により、前記基材の前記面に付与することを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の印刷方法。

【請求項 10】

前記熱膨張は、可逆的な膨張であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の印刷方法。

【請求項 11】

基材上に光カチオン重合系インクを付与する際における該基材の加熱条件を決定するための加熱条件の決定方法であって、

前記基材、あるいはこれと実質的に同じ構成を備える基材を用意し、

該基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面を30 以上の温度に加熱する任意の加熱条件を設定し、その状態で、環境温度に対する該基材の熱膨張率を測定し、

前記熱膨張率が、0.3%以下であれば、当該加熱条件を可と判定し、0.3%を超える場合は不可と判定し、

可と判定された加熱条件を、決定された加熱条件として適用することを特徴とする加熱条件の決定方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基材上に、光カチオン重合系インクを付与する印刷方法及び加熱条件の決定方法に関し、より詳しくは、基材上に印刷された光カチオン重合系インクの膜厚の均一性や密着力を向上できる印刷方法及び加熱条件の決定方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

従来、紙や布などの様々な記録媒体に、インクジェット記録装置を用いて画像を記録する際に、光硬化型インクを用い、記録媒体上に着弾した該インクに光を照射して硬化する技術が知られている。

【 0 0 0 3 】

特許文献 1 には、光硬化型インクとして、光カチオン重合系インクを用いると、温度や湿度によって硬化反応が影響を受けやすいことが記載され、これを防止するために、記録媒体を加熱することが記載されている。

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 1 は、上記加熱に際して、不必要に記録媒体が加熱されてしまい、記録媒体に歪みや劣化が生じることを防止するために、1) インクの着弾した着弾領域の記録媒体を加熱する加熱部において、インクを吐出しないときには、吐出するときと比較して、記録媒体の加熱量を低減するインクジェット記録装置、あるいは、2) 記録媒体の搬送方向の下流側と上流側とに加熱部を設け、下流側加熱部による記録媒体の加熱量に基づいて、上流側加熱部による記録媒体の加熱量を制御するインクジェット記録装置が提案されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 8 3 5 7 4 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

基材上に、光硬化型インクを付与して得られる部材は、レンズ等の光学部品など種々の用途への利用可能性を有している。

【 0 0 0 7 】

光学部品等としての用途では、付与された塗膜の寸法精度や、基材への密着性が要求される。

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 に記載の技術は、光カチオン重合系インクを用いる際の加熱により、記録媒体自体が歪みや劣化を生じる課題を解決し得るものであるが、特に塗膜形成時において、インク膜厚の均一性や、基材に対する密着力などの観点で、更なる改善の余地が残されていた。

30

【 0 0 0 9 】

また、光硬化型インクとして、光ラジカル重合系インクも知られているが、硬化時に収縮する性質が強く、基材が特にレンズのような繊細なものである場合は、インクの収縮に伴って、基材自体も変形してしまい、実用上の懸念を生じることが試験により確認された。

【 0 0 1 0 】

本発明者は、光カチオン重合系インクを用いる印刷方法について鋭意検討し、インク付与時における基材面の温度、及び基材の熱膨張率を特定条件に設定することにより、意外にも、基材上に印刷された光カチオン重合系インクの膜厚の均一性及び密着力に優れ、これらを両立できることを見出して、本発明に至った。

40

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明の課題は、基材上に印刷された光カチオン重合系インクの膜厚の均一性及び密着力に優れ、これらを両立できる印刷方法及び加熱条件の決定方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

また本発明の他の課題は、以下の記載によって明らかとなる。

【 課題を解決するための手段 】

50

【 0 0 1 3 】

上記課題は、以下の各発明によって解決される。

【 0 0 1 4 】

1．基材上に、光カチオン重合系インクを付与する印刷方法において、前記基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面の温度が30以上であり、且つ環境温度に対する前記基材の熱膨張率が0.3%以下となるように前記基材の加熱を行うことを特徴とする印刷方法。

【 0 0 1 5 】

2．前記熱膨張率を、0.1%以上0.3%以下の範囲とすることを特徴とする前記1記載の印刷方法。

【 0 0 1 6 】

3．前記基材は、プラスチックからなることを特徴とする前記1又は2記載の印刷方法。

【 0 0 1 7 】

4．前記光カチオン重合系インクは、オキセタン化合物及びオキシラン化合物の少なくとも一方又は両方を含むことを特徴とする前記1～3の何れかに記載の印刷方法。

【 0 0 1 8 】

5．前記基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面に、無機酸化物系の膜が形成されていることを特徴とする前記1～4の何れかに記載の印刷方法。

【 0 0 1 9 】

6．前記無機酸化物系の膜は、酸化チタンを少なくとも含むことを特徴とする前記5記載の印刷方法。

【 0 0 2 0 】

7．前記基材は、立体形状であることを特徴とする前記1～6の何れかに記載の印刷方法。

【 0 0 2 1 】

8．前記基材は、レンズであることを特徴とする前記1～7の何れかに記載の印刷方法。

【 0 0 2 2 】

9．前記基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面の加熱温度に対して-10以上から+10以下の範囲となるように加熱された前記光カチオン重合系インクを、インクジェット法により、前記基材の前記面に付与することを特徴とする前記1～8の何れかに記載の印刷方法。

【 0 0 2 3 】

10．前記熱膨張は、可逆的な膨張であることを特徴とする前記1～9の何れかに記載の印刷方法。

【 0 0 2 4 】

11．基材上に光カチオン重合系インクを付与する際における該基材の加熱条件を決定するための加熱条件の決定方法であって、前記基材、あるいはこれと実質的に同じ構成を備える基材を用意し、該基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面を30以上の温度に加熱する任意の加熱条件を設定し、その状態で、環境温度に対する該基材の熱膨張率を測定し、前記熱膨張率が、0.3%以下であれば、当該加熱条件を可と判定し、0.3%を超える場合は不可と判定し、可と判定された加熱条件を、決定された加熱条件として適用することを特徴とする加熱条件の決定方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 5 】

本発明によれば、基材上に印刷された光カチオン重合系インクの膜厚の均一性及び密着力に優れ、これらを両立できる印刷方法及び加熱条件の決定方法を提供できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

本発明に係る印刷方法は、基材上に、光カチオン重合系インクを付与する印刷方法であって、前記光カチオン重合系インクが付与される基材面の温度が30以上であり、且つ環境温度に対する前記基材の熱膨張率が0.3%となるように前記基材の加熱を行う。

【0027】

本発明において、「環境温度に対する基材の熱膨張率」とは、環境温度における基材の大きさに対する、上記加熱時における基材の大きさの差（膨張量）を、環境温度における基材の大きさに対する百分率で表したものであり、長さの変化率（線膨張率）に対応する。ここで、環境温度は、通常は20とする。長さの変化率（線膨張率）は、例えば、JIS K 7197に基づいて測定することができる。

【0028】

本発明によれば、上記の構成により、意外なことに、基材上に印刷された光カチオン重合系インクが、膜厚の均一性と、基材に対する密着力とに優れ、これらを両立できる効果が奏される。

【0029】

本発明の効果が得られる理由については、必ずしも明らかではないが、以下のように推定することができる。

【0030】

光カチオン重合系インクの付与に際して加熱された基材は、該インクの付与後（ないし硬化後）、環境温度まで冷却されることになる。この冷却過程において、基材は、熱膨張の逆の現象として収縮する。従来技術では、この収縮量が大きいため、基材表面では、付与された光カチオン重合系インクとの間に負荷が蓄積され、密着力が低下する。

【0031】

これに対して、本発明では、環境温度に対する熱膨張率が0.3%以下、好ましくは0.1%以上0.3%以下の範囲になるように熱膨張させることにより、その後の冷却時の収縮量を小さくするため、密着力を向上し、長期に亘って保持できるようになる。

【0032】

更に、光カチオン重合系インクの硬化反応に対する湿度や温度の影響も、基材の光カチオン重合系インクが付与される面を30以上に加熱することにより好適に防止され、膜厚の均一性を向上することができる。

【0033】

本発明において、基材の熱膨張は、可逆的な膨張であることが好ましい。基材の熱膨張が、可逆的な膨張であるということは、加熱後に基材が冷却されていく過程において、収縮を生じることを意味しており、このような場合に、本発明を適用することの意義は大きく、発明の効果が顕著に奏される。

【0034】

本発明において、光カチオン重合系インクが付与される基材は、加熱に伴って熱膨張を生じるもの、より好ましくは可逆的に熱膨張し得るものであれば格別限定されない。

【0035】

基材の材質として、例えば、プラスチック、ガラス等を好ましく例示でき、特にプラスチックが好ましい。プラスチックは、比較的熱膨張し易いため、本発明の効果がより顕著に奏される。

【0036】

プラスチックとしては、例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等を好ましく例示できる。

【0037】

本発明において、基材の光カチオン重合系インクが付与される面には、無機酸化物系の膜が形成されていることが好ましい。無機酸化物系の膜とは、少なくとも無機酸化物を含む膜である。無機酸化物としては、例えば、酸化チタン（ TiO_2 ）や酸化ケイ素（ SiO_2 ）などを好ましく例示でき、特に酸化チタンを少なくとも含むことが好ましい。

【0038】

10

20

30

40

50

基材を光学部材として利用する場合などにおいては、該基材の表面に、光の反射を防止するための反射防止コートを設定することができる。このような反射防止コートとして、上述した無機酸化物系の膜は優れた特性を発揮する。

【0039】

本発明者は、このような無機酸化物系の膜上に光カチオン重合系インクを付与する場合に、通常の方法では膜厚の均一性が得られ難くなる問題があることを試験により確認しているが、本発明の加熱条件を適用する場合は、無機酸化物系の膜上に、光カチオン重合系インクを、膜厚均一性と密着性に優れた状態で付与できる。そのため、レンズ等の光学部材としての用途において、塗膜の膜厚均一性と密着性に加えて、反射防止性をも両立できる効果が得られる。

10

【0040】

本発明において、光カチオン重合系インクが付与される基材の形状は、格別限定されるものではなく、平面形状や立体形状を好ましく例示できるが、特に、立体形状であることが好ましい。

【0041】

ここで、光カチオン重合系インクが付与される基材の形状が立体形状であるとは、好ましくは、光カチオン重合系インクが付与される面が、全体として、3次元的な起伏を含むことを指す。例えば、凸状又は凹状の曲面（例えば、円錐面や球面の一部又は全部により構成された面）や、2以上の平面が交差してなる面などを好ましく例示できる。

20

【0042】

立体形状を備えた基材への印刷例として、例えば、スマートフォン用カバーケースの加飾、ゴルフボールへのマーキング、パソコンキーボードへの印刷、3D形状のスマートフォンカバーガラスへの遮光窓枠の印刷、LED、OLED等のデバイス立体素子への導電膜、半導体膜などの機能膜印刷（所謂プリントエレクトロニクス分野）、種々レンズの遮光膜形成などを好ましく例示できる。

【0043】

基材が立体形状であると、通常は、加熱後の冷却過程における収縮に伴って、歪みが局所的に集中し易くなり、光カチオン重合系インクの密着性が特に損なわれ易いことが、本発明者の試験により確認されている。特に、レンズにおいては、密着性の低下が顕著であった。これに対して、本発明によれば、基材が、凸状又は凹状の曲面を有するレンズなどの立体形状であっても、高い密着性を長期にわたって安定に保持できる効果が得られる。

30

【0044】

本発明に係る印刷方法は、基材上に、光カチオン重合系インクの塗膜を形成する際に、特に好適に用いられる。塗膜は、複数のインク滴として基材上に付与された光カチオン重合系インク同士が該基材上で合一されて、2次元的な広がりを持つに至ったものを指す。比較的大きな塗膜を形成する場合は、通常、上述した加熱後の冷却過程における基材の収縮による歪みの影響を受け易く、密着性を損ない易いが、本発明によれば、このような場合においても、密着性を安定に保持できる効果が奏される。

【0045】

次に、本発明に用いられる光カチオン重合系インクについて説明する。

40

【0046】

本発明に用いられる光カチオン重合系インクは、光（活性エネルギー線）によりカチオン型反応で重合して硬化するインクである。

【0047】

光カチオン重合系インクは、通常、硬化反応に対する湿度や温度の影響が大きいですが、本発明によれば、上述した通り、この影響を防止して、膜厚の均一化を好適に達成できる。

【0048】

更に、光カチオン重合系インクの特徴として、硬化収縮が小さい点が挙げられる。本発明では、光カチオン重合系インクが付与される基材を、環境温度に対する熱膨張率が0.3%以下となるように加熱するため、加熱後の収縮が小さい。即ち、本発明によれば、光

50

カチオン重合系インクの収縮と、基材の収縮が共に小さいことにより、両者を結合する結合面に歪みが生じ難く、このことも密着性の向上に寄与しているものと推定される。

光カチオン重合系インクに含有されるカチオン重合性化合物としては、例えば、オキセタン環を有する化合物（以下、オキセタン化合物という）、オキシラン環を有する化合物（以下、オキシラン化合物という）、ビニルエーテル化合物が挙げられ、特に、オキセタン化合物及びオキシラン化合物の少なくとも一方又は両方を含むことが好ましい。

【0049】

<オキセタン化合物>

本発明で用いることのできるカチオン重合性化合物としてのオキセタン化合物は、分子内に1以上のオキセタン環を有する化合物である。具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（東亜合成（株）製商品名OXT101等）、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル〕ベンゼン（同OXT121等）、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン（同OXT211等）、ジ（1-エチル-3-オキセタニル）メチルエーテル（同OXT221等）、3-エチル-3-（2-エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（同OXT212等）等を好ましく用いることができ、特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン、ジ（1-エチル-3-オキセタニル）メチルエーテルを好ましく用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0050】

本発明のオキセタン化合物は、本発明の活性エネルギー線で硬化するインク中に好ましくは5~95質量%、より好ましくは20~80質量%含まれる。

20

【0051】

<オキシラン化合物>

オキシラン化合物としては、以下の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシド等のエポキシ化合物が挙げられる。

【0052】

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

30

【0053】

脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましい。

【0054】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

40

50

【0055】

これらのエポキシドのうち、速硬化性を考慮すると、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

【0056】

本発明においてもっとも好ましい脂環式エポキシドとしては、たとえば、特開2004-315778号、特開2005-28632号公報に記載のものが挙げられる。

【0057】

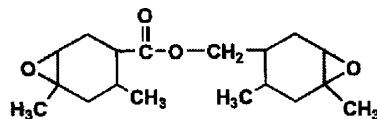
具体的化合物を以下に記載する。

【0058】

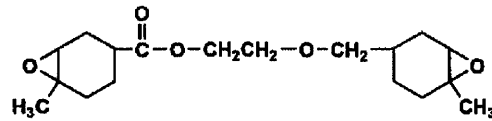
【化1】

10

EP-1

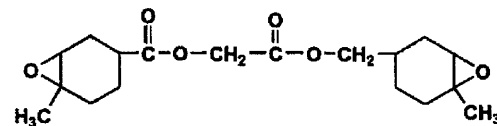


EP-2

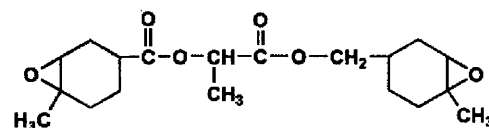


20

EP-3

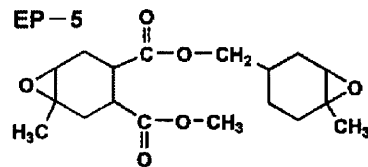


EP-4

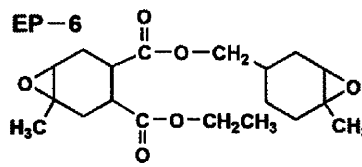


30

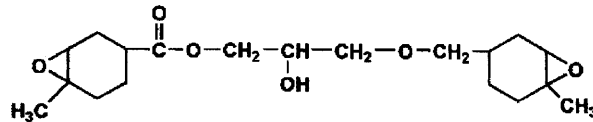
EP-5



EP-6

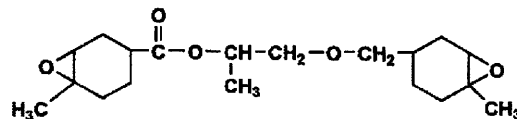


EP-7



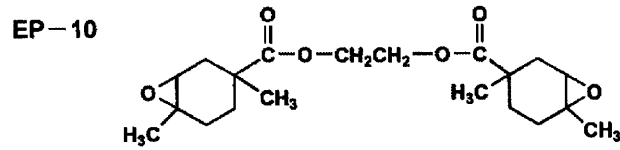
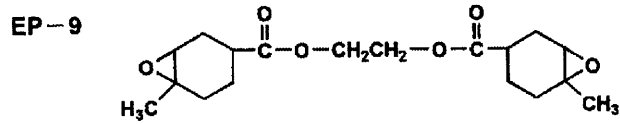
40

EP-8

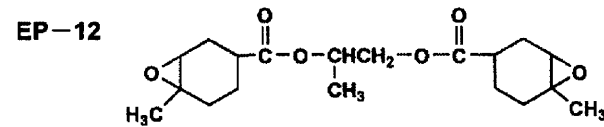
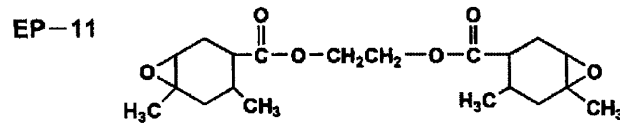


【0059】

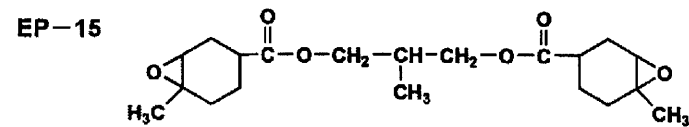
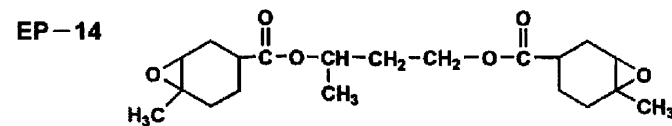
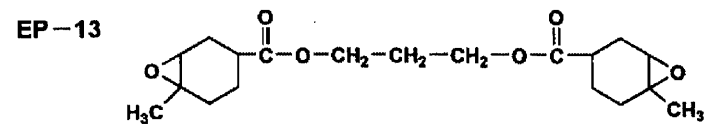
【化 2】



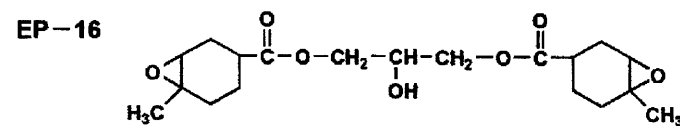
10



20

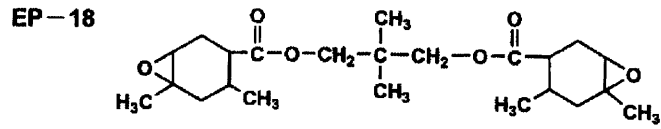
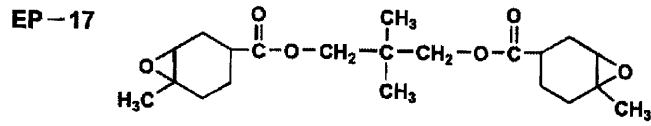


30

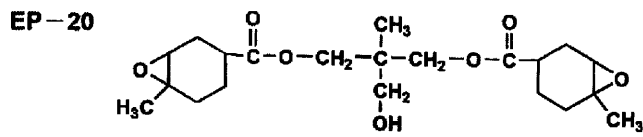
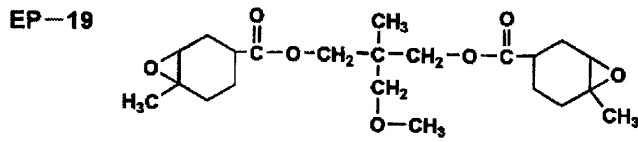


【 0 0 6 0 】

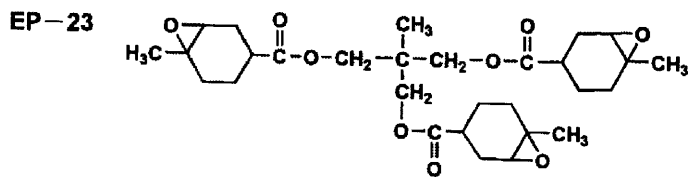
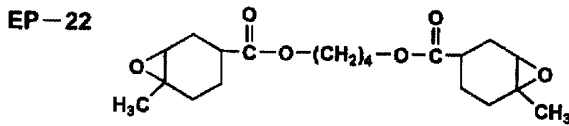
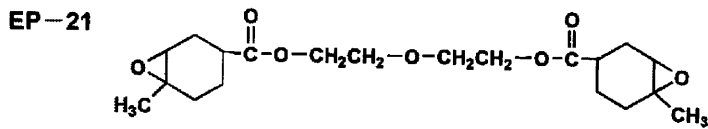
【化 3】



10



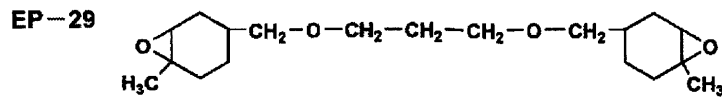
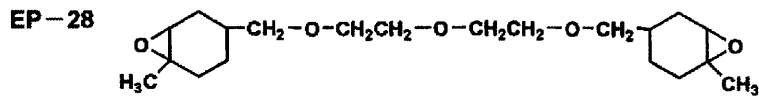
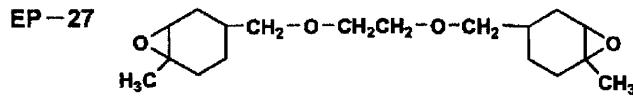
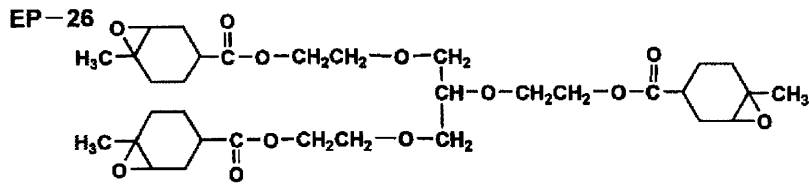
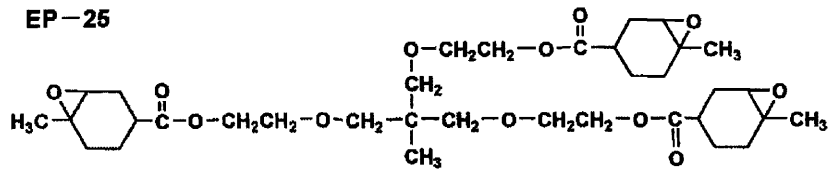
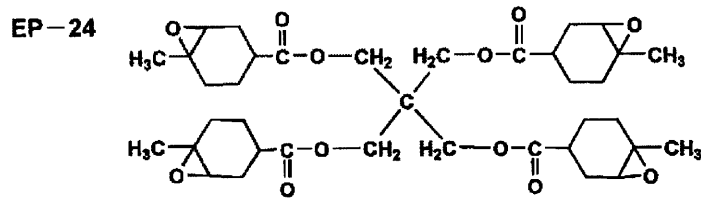
20



30

【 0 0 6 1 】

【化 4】



10

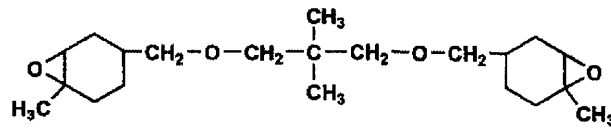
20

30

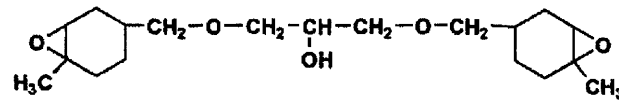
【 0 0 6 2 】

【化5】

EP-30

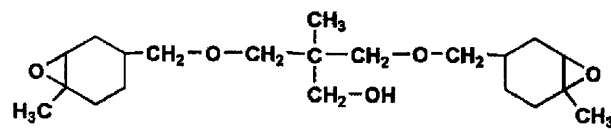


EP-31

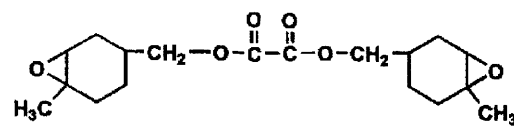


10

EP-32

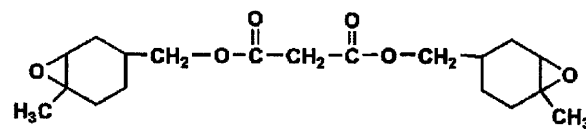


EP-33

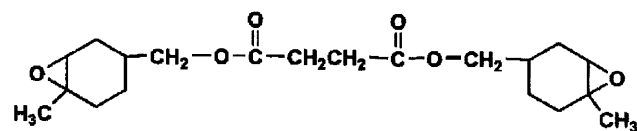


20

EP-34

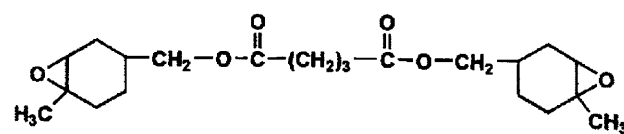


EP-35



30

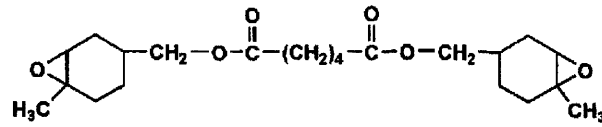
EP-36



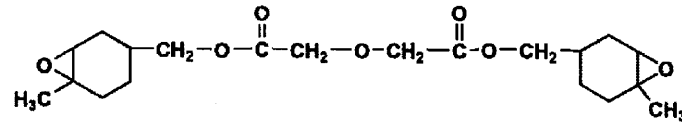
【0063】

【化 6】

EP-37

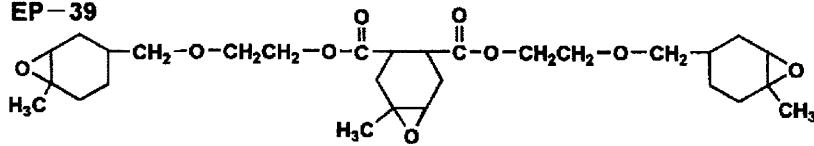


EP-38

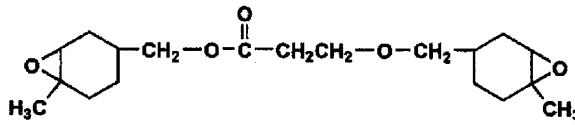


10

EP-39

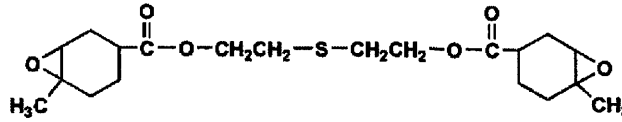


EP-40

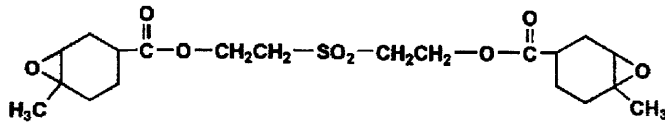


20

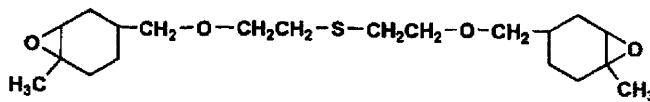
EP-41



EP-42

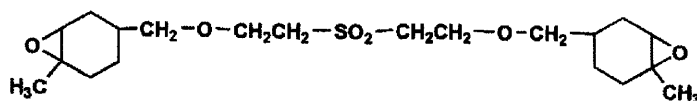


EP-43



30

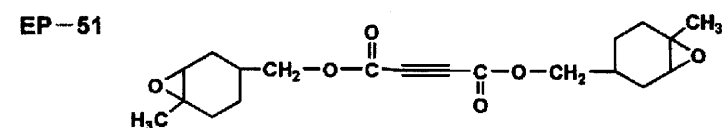
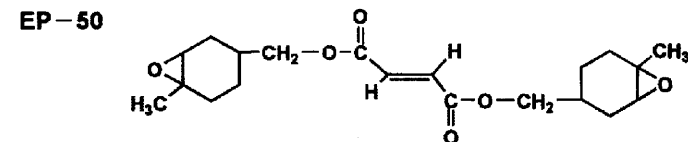
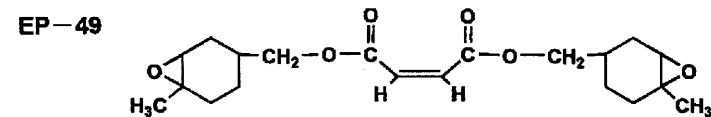
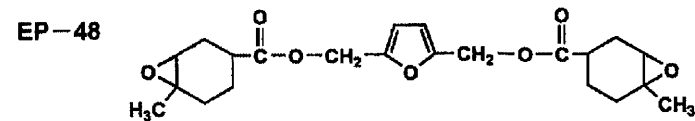
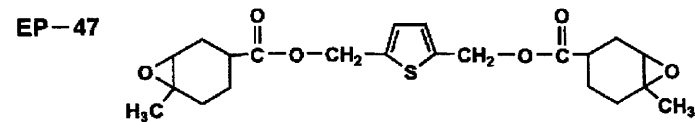
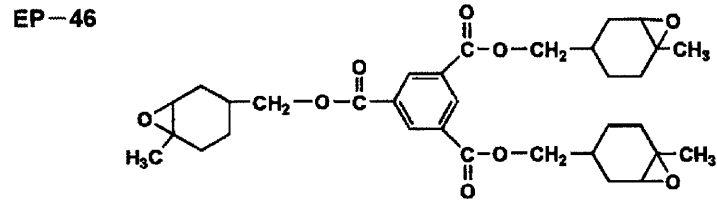
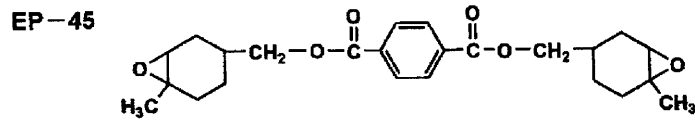
EP-44



【 0 0 6 4 】

40

【化7】



10

20

30

40

50

【0065】

本発明では、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせさせて使用してもよい。

【0066】

これらオキシラン化合物は、本発明の活性エネルギー線硬化するインク中に好ましくは5～95質量%、より好ましくは20～80質量%含まれる。

【0067】

<ビニルエーテル化合物>

本発明で用いることのできるカチオン重合性化合物としてのビニルエーテル化合物は、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル

、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシエチルモノビニルエーテル、ヒドロキシノニルモノビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジまたはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-*o*-プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

10

【0068】

<カチオン重合開始剤>

本発明に係る光カチオン重合系インクにおいては、カチオン重合性化合物と共に、光重合開始剤としてカチオン重合開始剤を含有することが好ましい。

【0069】

カチオン重合開始剤としては、具体的には光酸発生剤等を挙げることができ、例えば、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187~192ページ参照）。本発明に好適な化合物の例を以下に挙げる。

20

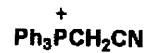
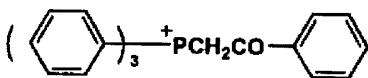
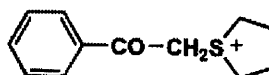
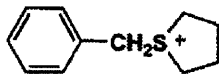
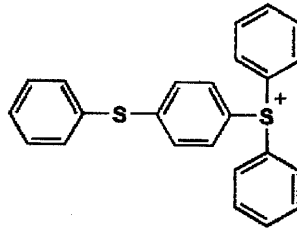
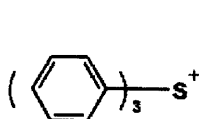
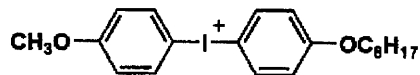
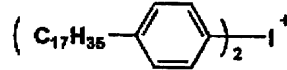
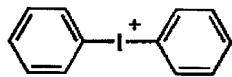
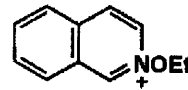
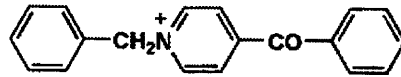
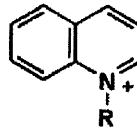
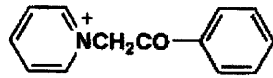
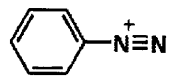
【0070】

第1に、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム等の芳香族オニウム化合物の $B(C_6F_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 塩を挙げることができる。

本発明で用いることのできるオニウム化合物の具体的な例を以下に示す。

【0071】

【化 8】



10

20

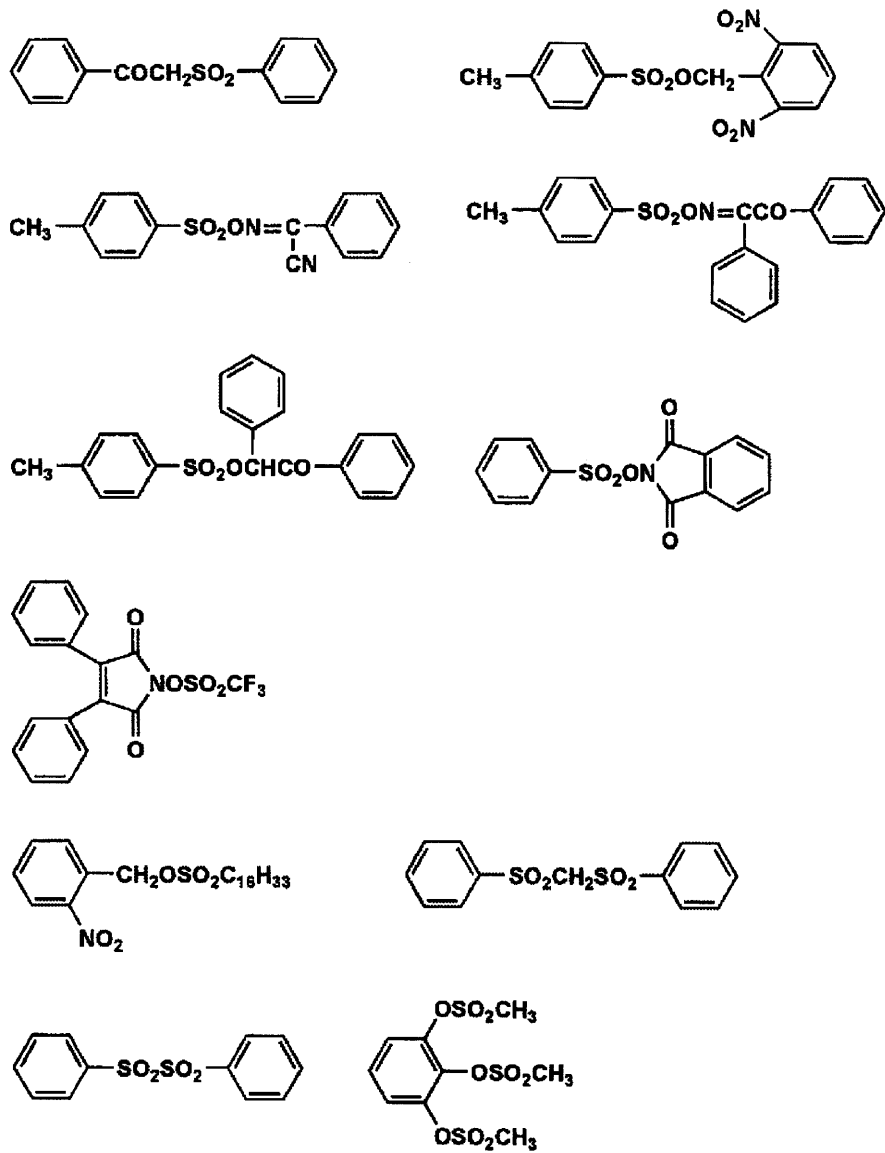
30

【 0 0 7 2 】

第 2 に、スルホン酸を発生するスルホン化物を挙げることができ、その具体的な化合物を以下に例示する。

【 0 0 7 3 】

【化9】



10

20

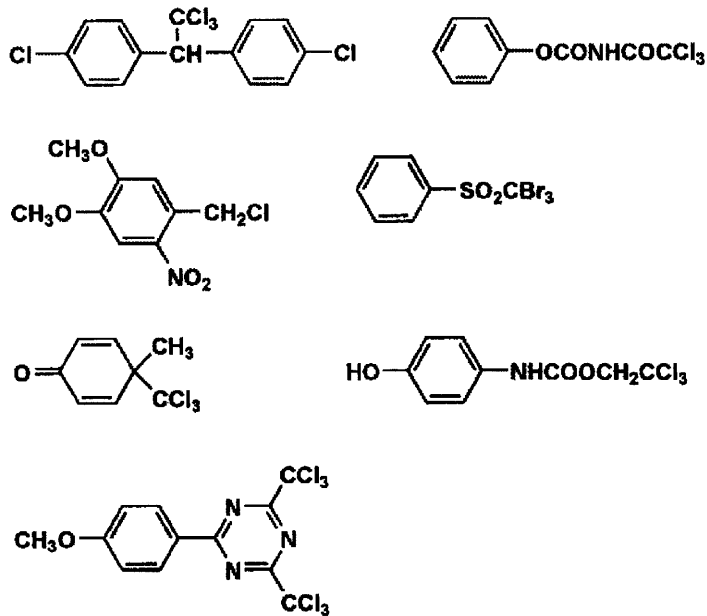
30

【0074】

第3に、ハロゲン化水素を光発生するハロゲン化物も用いることができ、以下にその具体的な化合物を例示する。

【0075】

【化 1 0】



10

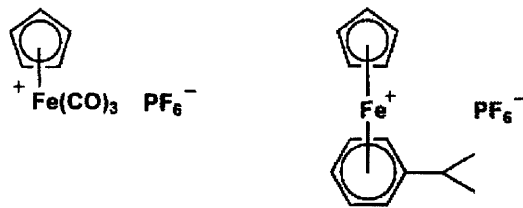
20

【 0 0 7 6】

第 4 に、鉄アレン錯体を挙げるができる。

【 0 0 7 7】

【化 1 1】



30

【 0 0 7 8】

< 増感剤 >

本発明に係る光カチオン重合系インクにおいては、300nmよりも長波長に紫外線スペクトル吸収を有する増感剤を用いることが好ましく、例えば、置換基として水酸基、置換されていてもよいアルキルオキシ基またはアルコキシ基を少なくとも1つ有する多環芳香族化合物、カルバゾール誘導体、チオキサントン誘導体等を挙げるができる。

40

【 0 0 7 9】

本発明で用いることのできる多環芳香族化合物としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体、フェナントレン誘導体が好ましい。置換基であるアルコキシ基としては、炭素数1~18のものが好ましく、特に炭素数1~8のものが好ましい。アルキルオキシ基としては、炭素数7~10のものが好ましく、特に炭素数7~8のベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基が好ましい。

【 0 0 8 0】

本発明に用いることのできるこれらの増感剤を例示すると、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-ビニルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシナフタレン、1-ステアリルオキ

50

シナフタレン、2 - メトキシナフタレン、2 - ドデシルオキシナフタレン、4 - メトキシ - 1 - ナフトール、グリシジル - 1 - ナフチルエーテル、2 - (2 - ナフトキシ) エチルビニルエーテル、1, 4 - ジヒドロキシナフタレン、1, 5 - ジヒドロキシナフタレン、1, 6 - ジヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジメトキシナフタレン、1, 1 - チオビス(2 - ナフトール)、1, 1 - ビ - 2 - ナフトール、1, 5 - ナフチルジグリシジルエーテル、2, 7 - ジ(2 - ビニルオキシエチル) ナフチルエーテル、4 - メトキシ - 1 - ナフトール、E S N - 175 (新日鉄化学社製のエポキシ樹脂) またはそのシリーズ、ナフトール誘導体とホルマリンとの縮合体等のナフタレン誘導体、9, 10 - ジメトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、2 - tブチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ジメトキシアントラセン、9 - メトキシ - 10 - メチルアントラセン、9, 10 - ジエトキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン、2 - tブチル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン、9 - エトキシ - 10 - メチルアントラセン、9, 10 - ジプロポキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジプロポキシアントラセン、2 - tブチル - 9, 10 - ジプロポキシアントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ジプロポキシアントラセン、9 - イソプロポキシ - 10 - メチルアントラセン、9, 10 - ジベンジルオキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジベンジルオキシアントラセン、2 - tブチル - 9, 10 - ジベンジルオキシアントラセン、2, 3 - ジメチル - 9, 10 - ジベンジルオキシアントラセン、9 - ベンジルオキシ - 10 - メチルアントラセン、9, 10 - ジ - - メチルベンジルオキシアントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジ - - メチルベンジルオキシアントラセン、2 - tブチル - 9, 10 - ジ - - メチルベンジルオキシアントラセン、9 - (- メチルベンジルオキシ) - 10 - メチルアントラセン、9, 10 - ジ(2 - ヒドロキシエトキシ) アントラセン、2 - エチル - 9, 10 - ジ(2 - カルボキシエトキシ) アントラセン等のアントラセン誘導体、1, 4 - ジメトキシクリセン、1, 4 - ジエトキシクリセン、1, 4 - ジプロポキシクリセン、1, 4 - ジベンジルオキシクリセン、1, 4 - ジ - - メチルベンジルオキシクリセン等のクリセン誘導体、9 - ヒドロキシフェナントレン、9, 10 - ジメトキシフェナントレン、9, 10 - ジエトキシフェナントレン等のフェナントレン誘導体等を挙げることができる。これら誘導体の中でも、特に、炭素数1 ~ 4のアルキル基を置換基として有していてもよい9, 10 - ジアルコキシアントラセン誘導体が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0081】

また、チオキサントン誘導体としては、例えば、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、イソプロピルチオキサントン2 - クロロチオキサントン等を挙げることができる。

【0082】

< 開始助剤 >

本発明に係る光カチオン重合系インクは、開始助剤を含むことが好ましい。開始助剤とは、光照射により、電子供与、電子吸引、熱の発生等により開始剤にエネルギーを供与して、開始剤の酸の発生効率を向上させる増感色素として作用する物質であり、開始剤と組み合わせて適用される。

【0083】

開始助剤としては、例えば、キサントン、チオキサントン色素、ケトクマリン、チオキサントン色素、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ボルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等が適用できる。

【0084】

また、開始助剤としては、上述の化合物の他、「高分子添加剤の開発技術」（シーエムシー出版、大勝靖一監修）等の文献で増感色素として作用することが周知になっている物質を適用することとしてもよい。なお、開始助剤は光重合開始剤の一部をなす構成要素とみなすこともできる。

【0085】

これらに加え、光重合（硬化）反応を促進するため促進助剤を添加することもできる。これらの例として、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イソアミル、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

10

【0086】

<アミン>

本発明に係る光カチオン重合系インクは、インクの保存安定の観点からアミン化合物を含有してもよい。アミン化合物としては、例えば、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、ナフチルアミン、キシレンジアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ジメチルアニリン、ジメチルオクタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジヘプチルアミン、ジメチルデシルアミン、キヌクリジン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル-1,6-ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、2-メチルアミノエタノール、トリイソプロパノールアミンおよびトリエタノールアミンなどが挙げられ、そのうち窒素原子の電荷が-0.400以上である化合物は、トリイソプロパノールアミン、ジヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等がある。

20

【0087】

<色剤>

本発明に係る光カチオン重合系インクは、色材を含有してもよい。色材としては、顔料あるいは染料を用いることができる。画像の耐候性の観点から、顔料を用いることが好ましい。

【0088】

有機顔料及び/または無機顔料等の種々のものが使用できる。具体的には、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、リトボン及び酸化アンチモン等の白色顔料、アニリンブラック、鉄黒及びカーボンブラック等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエロー（100、50、30等）、チタンイエロー、ベンジンイエロー及びパーマネントイエロー等の黄色顔料、クロムパーミロオン、パーマネントオレンジ、バルカンファーストオレンジ及びインダンスレンブリリアントオレンジ等の橙色顔料、酸化鉄、パーマネントブラウン及びパラブラウン等の褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、PVカーミン、モノライトファーストレッド及びキナクリドン系赤色顔料等の赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、ファーストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、無金属フタロシアニンプルー、銅フタロシアニンプルー、インダンスレンブルー及びインジゴ等の青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン及びポリクロルプロム銅フタロシアニン等の緑色顔料の他、各種蛍光顔料、金属粉顔料、体質顔料等が挙げられる。

30

40

【0089】

本発明で好ましく用いることのできる顔料を、以下に列挙する。

【0090】

C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 , 2 , 3 , 1 2 , 1 3 , 1 4 , 1 6 , 1 7

50

, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 95, 97, 98, 109, 114, 120, 128, 129, 138, 150, 151, 154, 180, 185、C.I. Pigment Red 5, 7, 12, 22, 38, 48:1, 48:2, 48:4, 49:1, 53:1, 57:1, 63:1, 101, 112, 122, 123, 144, 146, 168, 184, 185, 202、C.I. Pigment Violet 19, 23、C.I. Pigment Blue 1, 2, 3, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 18, 22, 27, 29, 60、C.I. Pigment Green 7, 36、C.I. Pigment White 6, 18, 21、C.I. Pigment Black 7。

【0091】

10

上記顔料の分散には、例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。また、顔料の分散を行う際に、分散剤を添加することも可能である。分散剤としては、高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としてはAvecia社のSolsperserシリーズや、味の素ファインテクノ社のPBシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。分散媒体は、溶剤または重合性化合物を用いて行うが、本発明に用いる照射線硬化型インクでは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOCの問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

20

【0092】

顔料の分散は、顔料粒子の平均粒径を0.08～0.2μmとすることが好ましく、最大粒径は0.3～10μm、好ましくは0.3～3μmとなるよう、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を適宜設定する。この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することができる。

【0093】

30

本発明に係るインクにおいては、色材濃度としては、インク全体の1質量%～30質量%であることが好ましい。白以外のインクにおいては1質量%10質量%が更に好ましい。

【0094】

<添加剤>

本発明に係る光カチオン重合系インクには、上記成分の他、必要に応じてインク中、50質量%までの量で以下の材料を加えることができる。

【0095】

高分子バインダー、無機充填剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、安定剤、粘着付与樹脂、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、染料、処理剤、粘度調節剤、有機溶剤、潤滑性付与剤及び紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。高分子バインダーとしては、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類が好ましい。無機充填材の例としては、例えば、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化クロム、酸化スズ、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マグネシウム及び酸化マンガン等の金属/非金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化第一鉄及び水酸化カルシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム及び硫酸カルシウム等の塩類、二酸化ケイ素等のケイ素化合物、カオリン、ベントナイト、クレー及びタルク等の天然顔料、天然ゼオライト、大谷石、天然雲母及びアンモナイト等の鉱物類、人工雲母及び合成ゼオライト等の合成無機物、並びにアルミニウム、鉄及び亜鉛等の各種金属等が挙げられる。これらの中には、前記顔料と重複するも

40

50

のもあるが、これらは必要に応じて前記必須成分の顔料に加え、組成物に充填材として配合させることもできる。潤滑性付与剤は、得られる塗膜の潤滑性を向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリオレフィンワックス、動物系ワックス、植物系ワックス等のワックス類を挙げることができる。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン酸、重合ロジン酸及びロジン酸エステル等のロジン類、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族飽和炭化水素樹脂並びに石油樹脂等が挙げられる。

【0096】

本発明に係る光カチオン重合系インクの調製は、これらを構成する材料を十分混合できれば特に混合方法に制限はない。具体的な混合方法としては、例えば、プロペラの回転に伴う攪拌力を利用する攪拌法、ロール練り混込み法及びサンドミル等の通常の分散機等が挙げられる。

10

【0097】

<インクの粘度>

本発明に係る光カチオン重合系インクにおいては、25における粘度が5～500 mPa・sであることが、本発明の効果を顕著に奏する観点で好ましい。

【0098】

本発明において、光カチオン重合系インクを基材に付与する方法は、格別限定されず、バーコーター塗布、ローラー塗布、スピンコート、スプレー塗布、ブレード塗布、グラビア塗布、押し出し塗布、インクジェット法等を好ましく例示でき、特に、インクジェット法が好ましい。

20

【0099】

本発明において、光カチオン重合系インクが付与される基材面を加熱する方法は、格別限定されず、光カチオン重合系インクの付与時における基材面の温度を、30以上に加熱できるものであればよい。基材面の温度は、例えばサーミスタにより測定することができる。

【0100】

加熱方法として、例えば、光を照射しつつ光源からの輻射熱で基材を加熱する方法や、基材を載せたステージをヒーターで加熱する方法等を例示でき、これら方法の1種又は2種以上を組み合わせて用いることも好ましい。

30

【0101】

本発明において、光カチオン重合系インクが付与される基材面の温度の下限は、30以上、好ましくは40以上であり、一方、上限は、基材の環境温度に対する熱膨張率が0.3%以下になる範囲であれば格別限定されないが、好ましくは80以下、より好ましくは60以下である。

【0102】

本発明の印刷方法に係る基材の加熱条件の決定方法の一例においては、印刷に供される前の基材、あるいはこれと実質的に同じ構成を備える基材を用意して、該基材の前記光カチオン重合系インクが付与される面を30以上の温度に加熱する任意の加熱条件を設定し、その状態で、環境温度に対する該基材の熱膨張率を測定する。測定された熱膨張率が、0.3%以下であれば、当該加熱条件を可と判定し、0.3%を超える場合は不可と判定する。可と判定された加熱条件を、決定された加熱条件とし、即ち、基材上に光カチオン重合系インクを付与する際における該基材の加熱条件として適用する。

40

【0103】

本発明における上記加熱条件の判定に際しては、基材の熱膨張が、可逆的であることを確認することが好ましい。

【0104】

更に、本発明においては、光カチオン重合系インクが付与される基材面の加熱温度に対して-10以上から+10以下の範囲となるように加熱された光カチオン重合系イン

50

クを、該基材面に付与することが好ましい。

【0105】

このようなインク加熱を好適に行う観点からも、本発明に用いられるインク付与方法は、インクジェット法であることが好ましい。インクジェット法を用いる場合であれば、例えば、インクジェットヘッドにおけるインク流路及びノズルの少なくとも一方、好ましくは両方を、ヒーターにより加熱することにより、上述したインク加熱を好適に行うことができる。

【0106】

本発明において、光カチオン重合系インクの硬化のために用いることのできる光（活性エネルギー線）としては、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等があり、紫外線が経済的に最も好ましい。紫外線の光源としては、紫外線レーザ、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等があるが、集光性を必要とする場合はレーザ光線が特に好ましい。

【0107】

活性エネルギー線の照射は、光カチオン重合系インクを基材に付与した後に行われる。複数のインク滴を付与する場合は、各インク滴の付与ごとに照射してもよいし、2以上のインク滴ごと、乃至はすべてインク滴の付与後に照射してもよい。

【実施例】

【0108】

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明はかかる実施例に限定されない。

【0109】

なお、以下の記載において、配合量に係る「部」という記載は、特に断らない限り重量部を意味する。

【0110】

1. インクの調製

<インク1（光カチオン重合系インク（組成1）の調製>

【0111】

「顔料分散液の調製」

以下の方法に従って、顔料を含む顔料分散液を調製した。

分散剤（PB824 味の素ファインテック社製）を3.5部と光重合性化合物（オキセタン；東亜合成製OXT-221）66.5部をステンレスビーカーに入れ、65ホットプレート上で加熱しながら1時間加熱、攪拌して溶解した。次いで、溶液を室温まで冷却した後、これに顔料（C.I. Pigment Black 7）を10部加えて、直径0.5mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れ密栓し、ペイントシェーカーで2時間分散処理した後、ジルコニアビーズを除去して顔料分散液を調製した。

【0112】

「インクの調整」

前記の顔料分散液に下記記載のインク組成を加えて攪拌し、0.8μmメンブランフィルターで濾過してインク1を作製した。

【0113】

・顔料分散液：	20部
・オキセタン（東亜合成製OXT-221）：	47.5部
・オキセタン（東亜合成製OXT-212）：	10部
・エポキシ化合物（例示EP-17）：	20部
・光開始剤（サンアプロ製CPI-100P）：	2.5部

【0114】

<インク2（光カチオン重合系インク（組成2））の調製>

インク組成を下記のように変更し、さらに界面活性剤（信越化学工業社製KF351）にて表面張力が25mN/mになるように調整した以外はインク1と同様にしてインク2を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 5 】

- ・顔料分散液： 2 0 部
- ・オキセタン（東亜合成製 O X T - 2 2 1 ）： 4 5 . 5 部
- ・オキセタン（東亜合成製 O X T - 2 1 2 ）： 1 0 部
- ・エポキシ化合物（例示 E P - 1 7 ）： 2 0 部
- ・光開始剤（サンアプロ製 C P I - 1 0 0 P ）： 2 . 5 部
- ・増感剤（川崎化成工業製 D E A ）： 2 部

【 0 1 1 6 】

< インク 3（光カチオン重合系インク（組成 3））の調製 >

【 0 1 1 7 】

「顔料分散液の調製」

インク 1 で使用した光重合性化合物（オキセタン；東亜合成製 O X T - 2 2 1 ）をエポキシ化合物（ダイセル化学工業社製セロキサイド 3 0 0 0 ）に変更した以外はインク 1 と同様にして顔料分散液を調製した。

【 0 1 1 8 】

「インクの調整」

前記の顔料分散液に下記記載のインク組成を加えて攪拌し、0 . 8 μ m メンブランフィルターで濾過してインク 3 を作製した。

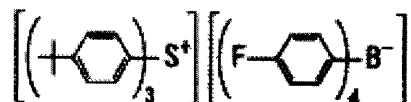
【 0 1 1 9 】

- ・顔料分散液： 2 0 部
- ・エポキシ化合物（ダイセル化学工業社製セロキサイド 3 0 0 0 ）： 7 4 部
- ・トリエタノールアミン： 0 . 0 2 部
- ・光開始剤（下記化学式 1 ）： 5 部
- ・ジエチルチオキサントン： 1 部

化学式 1

【 0 1 2 0 】

【 化 1 2 】



30

【 0 1 2 1 】

< インク 4（光ラジカル重合系インク）の調製 >

【 0 1 2 2 】

「顔料分散液の調製」

インク 1 で使用した光重合性化合物（オキセタン；東亜合成製 O X T - 2 2 1 ）に代えて、テトラエチレングリコールジアクリレートとラウリルアクリレートの 1 : 1 混合物に変更した以外はインク 1 と同様にして顔料分散液を調製した。

40

【 0 1 2 3 】

「インクの調整」

前記の顔料分散液に下記記載のインク組成を加えて攪拌し、0 . 8 μ m メンブランフィルターで濾過してインク 4 を作製した。

【 0 1 2 4 】

- ・顔料分散液： 2 0 部
- ・ラウリルアクリレート： 2 2 . 4 部
- ・テトラエチレングリコールジアクリレート： 3 0 部
- ・カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート： 2 2 . 5 部

50

- ・信越シリコン製 KF - 352 0.1部
- ・光開始剤（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製イルガキュア184）：5部

【0125】

2. 基材（レンズ）の作製

< 反射防止膜なしのレンズ >

特開2011-209352の図7に符号L3で示されるレンズの形状に準じて、下記の樹脂A又は樹脂Bを用いて、レンズ（反射防止膜なしのレンズ）を成形加工した。

【0126】

- ・樹脂A：三井化学社製アペル
- ・樹脂B：三菱ガス化学社製ユピゼータEP

10

【0127】

< 反射防止膜有りのレンズ >

上記により樹脂Aを用いて得られたレンズの基材側から、 TiO_2 膜と SiO_2 膜を順にスパッタリング装置により積層した反射防止コートが付与したレンズ（反射防止膜有りのレンズ）を作製した。

【0128】

3. 基材（レンズ）へのインク付与

シリアル方式のインクジェット記録装置に前記のインクを充填し、レンズの撮像素子側に相当する面について有効光学面を除く外周部に塗布を行った。記録ヘッドにはコニカミノルタ製KM512-SHX（ノズルピッチ360npi（nozzle per inch）、液滴サイズ4pL）を用い、インク流路とノズルをヒーターにより表1に示す温度に制御した。

20

【0129】

塗布に関するドット解像度は1440dpiの条件で、インターリーブ方式により8回のスキャンで塗布膜を形成した。

【0130】

また、紫外線の照射はIntegration社製のVzero、Hバルブを用い、ヘッドに並列して紫外線ランプを設置することにより行った。1スキャン当たりの積算光量は30mJ/cm²であった。

【0131】

なお、インクジェット塗布時にレンズを載せるステージを、ヒーターを用いて加熱し、インクが付与される面の温度をサーミスタにより測定し、表1に示す温度に制御しながら塗布した。塗布時の環境温度は20、相対湿度は78%であった。

30

【0132】

< 評価方法 >

・最大膜厚変化

同一条件で得られた10枚の塗膜付きレンズの断面を、光学顕微鏡で観察し、膜厚の最大値と最小値の差を測定した。

【0133】

膜厚の最大値と最小値の差が2μm未満であればレンズユニットとして有効な迷光抑制機能が得られ、いわゆるフレアやゴーストの課題が低減できる。より好ましくは1μm未満である。

40

【0134】

・密着性1

塗膜付きレンズを、85、90%RHの条件で2か月保存し、膜が剥がれるなどの変化がないか目視で観察し、以下の評価基準で評価した。

【0135】

（評価基準）

：2か月間、外観上の変化なく良好な結果である。

：1か月では外観上の変化がないが、2カ月経過で変化があり。実用上問題ないレベ

50

ル。

：1カ月の保存で塗膜の欠落がないが、部分的に剥離したような気泡状の跡がみられ、実用上の問題が懸念される。

×：1カ月の保存で塗膜の欠落があり、実用不可である。

【0136】

・密着性2

20 において、セロハンテープ（ニチバン社製「CT-12」）を用い、指の腹で塗膜付きレンズの塗膜面に密着させた後、剥離した。塗膜の剥がれを目視で観察し、以下の評価基準で評価した。

【0137】

（評価基準）

：セロハンテープを剥離しても塗膜が剥離しない。

×：セロハンテープの剥離に伴って塗膜が剥離した。

【0138】

・レンズ変形

塗布前後のレンズについて、それぞれの形状を、接触式表面粗さ計を用いて測定し、下記の評価基準で評価した。

【0139】

（評価基準）

：高さの変形が1 μ m未満である。

×：高さが1 μ m以上変形している（実用上の懸念あり）。

【0140】

以上の評価方法により評価した結果を、表1に示す。

【0141】

10

20

【表 1】

試験 No.	インク No.	インク重合機構	レンズ加熱条件	熱膨張率	インク加熱温度	反射防止膜の有無	レンズ樹脂	最大膜厚変化	密着性1	密着性2	レンズ形状	備考
1	1	カチオン(組成1)	80°C	0.30%	80°C	有り	A	1.7μm	○	○	○	本発明
2	1	カチオン(組成1)	60°C	0.20%	60°C	有り	A	1μm未満	◎	○	○	本発明
3	1	カチオン(組成1)	40°C	0.10%	40°C	有り	A	1μm未満	◎	○	○	本発明
4	1	カチオン(組成1)	49°C	0.20%	49°C	有り	B	1μm未満	◎	○	○	本発明
5	1	カチオン(組成1)	26°C	0.03%	26°C	有り	A	4.8μm	◎	○	○	比較例
6	1	カチオン(組成1)	77°C	0.40%	77°C	有り	B	1.6μm	x	x	○	比較例
7	2	カチオン(組成2)	49°C	0.20%	49°C	有り	B	1μm未満	◎	○	○	本発明
8	3	カチオン(組成3)	49°C	0.20%	49°C	有り	B	1.6μm	◎	○	○	本発明
9	1	カチオン(組成1)	49°C	0.20%	49°C	有り	B	1μm未満	◎	○	○	本発明
10	1	カチオン(組成1)	49°C	0.20%	39°C	有り	B	1μm未満	◎	○	○	本発明
11	1	カチオン(組成1)	49°C	0.20%	59°C	有り	B	1μm未満	◎	○	○	本発明
12	4	ラジカル	20°C	0.00%	37°C	有り	B	1.8μm	△	x	x	比較例
13	1	カチオン(組成1)	26°C	0.03%	26°C	無し	A	2.8μm	x	x	○	比較例

10

20

30

40

【0142】

<評価>

表1より、本発明により得られた塗膜は、膜厚の均一性が向上され、また密着性が向上され、更に、基材(レンズ)の変形も防止できることがわかる。

また、比較例である試験No.5及び試験No.13の対比より、無機酸化物系の膜に印刷を行うことにより、膜厚の均一性が大きく損なわれることがわかるが、本発明によれば、無機酸化物系の膜上においても、膜厚の均一性を向上できることがわかる。

更にまた、本発明と比較例である試験No.6の対比から、本発明において熱膨張率を0.3%以下とすることで、特に密着性が顕著に向上することがわかる。