

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年12月24日(24.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/203853 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 133/00 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)
B41M 7/02 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065887
- (22) 国際出願日: 2014年6月16日(16.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-129259 2013年6月20日(20.06.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社DNPファインケミカル(DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 古高 敏男(FURUTAKA, Toshio); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内 Kanagawa (JP). 森山 岳(MORIYAMA, Gaku); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内 Kanagawa (JP). 齋藤 保真(SAITO, Yasuma); 〒2260022 神奈川県横浜市緑区青砥町450番地 株式会社DNPファインケミカル内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE PROTECTION LAYER COMPOSITION, AND DECORATIVE BODY USING SAME

(54) 発明の名称: 表面保護層組成物及びそれを用いた加飾体

(57) Abstract: Provided are: a surface protection layer composition having excellent damage resistance, and followability with respect to expansion and contraction of an elastic base material; and a decorative body using the same. This surface protection layer composition includes a silicone-modified (meth)acrylate-based resin having a glass transition point (Tg) of 0°C or less, and a carbonate-modified urethane resin. The surface protection layer composition is used to configure a surface protection layer for protecting: an elastomer base material, or a base material having a Young's modulus of 0.001-30 MPa inclusive; and the surface of the decorative body which is a cured film of an ink composition formed on the base material. Thus, adhesion to the decorative body is excellent, and with respect to expansion and contraction of the base material, followability, and damage resistance, and the like, are excellent.

(57) 要約: 弾性基材の伸縮に対する追従性、耐傷性に優れる表面保護層組成物及びそれを用いた加飾体を提供する。本発明の表面保護層組成物は、ガラス転移点(Tg)が0°C以下のシリコン変性(メタ)アクリル系樹脂と、カーボネート変性ウレタン樹脂と、を含む。エラストマー基材上又はヤング率が0.001MPa以上30MPa以下である基材と、基材上に形成されるインク組成物の硬化膜である加飾層の表面と、を保護するための表面保護層を構成する表面保護層組成物として用いられる。これにより、加飾層への密着性に優れると共に、基材の伸縮に対する追従性、耐傷性などに優れる。



WO 2014/203853 A1

明 細 書

発明の名称：表面保護層組成物及びそれを用いた加飾体

技術分野

[0001] 本発明は、基材の表面に設けられた加飾層上に形成する表面保護層を構成するための、表面保護層組成物及びそれを用いた加飾体に関する。

背景技術

[0002] 従来より、紫外線、電子線その他の活性エネルギー線によって硬化する活性エネルギー線硬化型インク組成物の開発が進められている。活性エネルギー線硬化型インク組成物は速乾性があるため、プラスチック、ガラス、コート紙等、インクを吸収しない又はほとんど吸収しない基材に印字や加飾する場合であっても、インクの滲みを防止できる。活性エネルギー線硬化型インク組成物は、重合性モノマー、重合開始剤、顔料その他の添加剤等から構成されている。

[0003] 近年、基材がプラスチック、ガラス、コート紙等である場合に限らず、ポリエチレンテレフタレート樹脂、塩化ビニル樹脂、ゴム等、柔軟性を有する場合であっても、基材上に印字やデザインなどの加飾層を形成して加飾体とすることが求められている。この場合、加飾体を引き延ばしてもクラックや剥がれを生じることなく100%以上の伸長度を有し、かつ、その伸長度における耐久性を備えていることが求められる。そして、加飾層上には、その表面を保護するために表面保護層が形成される。

[0004] 加飾層を構成する活性エネルギー線硬化型インク組成物の例として、(A) 反応成分中に20質量%以上65質量%以下のホモポリマーのガラス転移点が0℃以下のアクリレートモノマーと、(B) 脂環式構造を有する単官能アクリレートと、(C) 脂環式構造を有する多官能アクリレートと、を含有するものが提案されている(特許文献1参照)。

[0005] このインク組成物をポリエチレンテレフタレート樹脂及び塩化ビニル樹脂に印字または加飾した加飾体は、柔軟性、伸長耐久性、耐擦性及び耐候性に

優れたものとなり、車体のような曲面を有する物品に引き延ばして貼付しても、伸長度における耐久性を有しているのでクラックや剥がれが生じることが無い。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-162703号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、加飾層上に表面保護層を形成する場合には、表面保護層においても、加飾層と同様の伸長度における耐久性が要求される。また、加飾層がインク組成物の硬化膜である場合には、加飾層への密着が特に得られ難く、この点からも保護層の更なる改善が必要であった。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、加飾層への密着性に優れると共に、基材の伸縮に対する追従性、耐傷性に優れる表面保護層組成物及びそれを用いた加飾体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねたところ、表面保護層組成物として、ガラス転移点（ T_g ）が 0°C 以下のシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂と、カーボネート変性ウレタン樹脂とを併用する表面保護層組成物の硬化膜を用いることにより、基材の変形に対して追従可能な表面保護層を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明では、以下のようなものを提供する。

[0010] （1）本発明は、エラストマー基材上又はヤング率が 0.001MPa 以上 30MPa 以下である基材と、前記基材上に形成されるインク組成物の硬化膜である加飾層の表面と、を保護するための表面保護層を構成する表面保護層組成物であって、

ガラス転移点（ T_g ）が 0°C 以下のシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂と、カーボネート変性ウレタン樹脂と、を含む表面保護層組成物である。

[0011] （２）また、本発明は、前記インク組成物が、活性エネルギー線硬化型インク組成物である（１）記載の表面保護層組成物である。

[0012] （３）また、本発明は、前記シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂／前記カーボネート変性ウレタン樹脂の質量比率が $95/5\sim 10/90$ である（１）又は（２）に記載の表面保護層組成物である。

[0013] （４）また、本発明は、前記シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂のガラス転移点（ T_g ）が -20°C 以下である（１）から（３）のいずれかに記載の表面保護層組成物である。

[0014] （５）また、本発明は、 T_g が -20°C 以下の前記カーボネート変性ウレタン樹脂を含む（１）から（４）のいずれかに記載の表面保護層組成物である。

[0015] （６）また、本発明は、前記表面保護層は、更にヒドラジド類を含む（１）から（５）のいずれかに記載の表面保護層組成物である。

[0016] （７）また、本発明は、前記表面保護層組成物は水系エマルジョンであり、前記シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂の平均粒径が 500nm 以下である（１）から（６）のいずれかに記載の表面保護層組成物である。

[0017] （８）また、本発明は、エラストマー基材上又はヤング率が 0.001MPa 以上 30MPa 以下である基材と、

前記基材上に形成される、インク組成物の硬化膜である加飾層と、

前記加飾層上に形成される表面保護層と、を備え、

前記表面保護層は、（１）から（７）のいずれかに記載の表面保護層組成物の硬化膜である加飾体である。

[0018] （９）また、本発明は、前記インク組成物が、ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートを含む（８）に記載の加飾体である。

[0019] （１０）また、本発明は、エラストマー基材上又はヤング率が 0.001

MP a 以上 30 MP a 以下である基材上に加飾層と表面保護層を形成するための、加飾層用インキと表面保護層用インキとのインキセットであって、
前記加飾層用インキがインク組成物であり、
表面保護層用インキが（１）から（７）のいずれかに記載の表面保護層組成物である、インキセット。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、加飾層への密着性に優れると共に、基材の伸縮に対する追従性、耐傷性に優れる表面保護層組成物及びそれを用いた加飾体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の具体的な実施形態について、詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0022] <<加飾体>>

本発明の加飾体は、インク組成物の硬化膜である加飾層が、弾性基材表面に形成されており、加飾層は基材表面の一部又は全部に形成されている。そして、表面保護層が加飾層上に形成されている。

[0023] 本発明においては、加飾層が基材の少なくとも一部に形成されており、表面保護層は、加飾層上から基材表面上に渡って形成されていてもよい。この態様の場合には、表面保護層は、加飾層上及び基材表面上に形成されることになり、本発明における表面保護層は、加飾層上及び基材表面上の両方において上記の密着性や追従性の効果を発揮することができる。

[0024] <基材>

本発明における基材は、エラストマー基材又はヤング率が 0.001 MP a 以上 30 MP a 以下である基材であれば、どのような物であってもよい。従来公知の天然ゴムや合成ゴムであってもよい。

[0025] エラストマー基材は、熱可塑性エラストマー（以下、「TPE」ともいう。）も含む。TPEとは、高温で可塑化されプラスチックのように射出成型

や加工が可能で常温ではゴム弾性体（エラストマー）の性質を示す高分子材料をいう。

[0026] TPE分子は、単一ポリマー中にハードセグメント（可塑性成分）とソフトセグメント（弾性成分）とが化学結合したブロックポリマー型であってもよいし、ハードセグメントとソフトセグメントとを物理的に混合したブレンド型であってもよい。TPE分子の例として、スチレン系、オレフィン系、ポリウレタン系等が挙げられる。

[0027] スチレン系の例として、SBS（スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体）、SEBS（スチレン・エチレン・ブチレンスチレンブロック共重合体）、SEPS（スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体）等が挙げられる。オレフィン系の例として、ポリプロピレンの中に、エチレン-プロピレンゴムを微分散させたTPO（熱可塑性オレフィン）が挙げられる。また、ポリウレタン系の例として、熱可塑性ポリウレタン（以下、「TPU」ともいう。）等が挙げられる。

[0028] 本発明は、上記の基材であっても、伸びに対して十分に追従でき、基材が繰り返し伸縮した場合であっても、その表面保護層として形成された硬化膜の割れや剥がれを抑制できることを特徴としている。

[0029] <加飾層>

加飾層の印刷は、インクジェット方式、スプレー方式、刷毛塗り方式等、どのような方式であっても良いが、装飾の自由度が高まる点で、インクジェット方式であることが好ましい。

[0030] 加飾層を構成するインク組成物は、色材を含有するインク組成物であり、活性エネルギー線硬化型インク組成物、水性インク組成物、油性インク組成物のいずれも使用できる。なお、本発明における硬化膜とは、最終的に硬化や乾燥によって得られた膜であればよく、上記の活性エネルギー線硬化型インク組成物の硬化膜のみならず、上記の水性インク組成物や油性インク組成物から水や溶剤などが蒸発して得られる乾燥膜を含む意味である。

[0031] 水性インク組成物としては、水や、水とアルコール等の親水性溶剤の混合

溶媒およびバインダー樹脂中に水溶性染料を分散させたインク（水性染料インク）や、有機顔料及び／又は無機顔料を分散させたインク（水性顔料インク）などの従来公知の水溶性インクが使用でき特に限定されない。

[0032] 油性インク組成物としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、MEK等の溶剤およびバインダー樹脂に油溶性染料を溶解、もしくは有機顔料及び／又は無機顔料を分散させた従来公知の油性インクが使用でき特に限定されない。

[0033] 本発明においては、インク組成物として、活性エネルギー線硬化型インク組成物が好ましい。活性エネルギー線硬化型インク組成物を用いることで、
（ア）基材に印字する際、インク組成物の表面張力が低いので基材に適切に塗布できる点、
（イ）活性エネルギー線硬化型のため、基材に印字した際、インク組成物の乾燥時間を短縮できる点、
（ウ）前記乾燥時間の短縮によって、色の異なる複数種類のインク組成物が基材上で混ざるのを防止でき、鮮明な画像を基材表面上で形成できる点、
（エ）基材に印字する際、インク組成物が基材を膨潤させない点、などの効果が得られる。

[0034] [活性エネルギー線硬化型インク組成物]

[色材]

色材は、染料系、顔料系のいずれも使用できるが、好ましくは顔料系である。顔料としては、従来の油性インク組成物に通常用いられている無機顔料又は有機顔料であればどのようなものであってもよく、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化チタン、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、プルシアンブルー、コバルトブルー、ジケトピロロピロール、アンスラキノン、ベンズイミダゾロン、アンスラピリミジン、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、アルミペースト、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム

、クレー、沈降性硫酸バリウム、パール顔料等が挙げられる。

[0035] 活性エネルギー線硬化型インク組成物の顔料の好ましい分散粒径は、レーザー散乱法による体積平均粒径で10nm以上300nm以下であることが好ましい。体積平均粒径を10nm以上、300nm以下にすることで、耐光性を維持することが可能となることや、分散の安定化が可能となり顔料の沈降やインクジェット記録装置でインクジェットインクを吐出する際でのヘッド詰まりや吐出曲がりが発生する可能性がより軽減することが可能となるため、より好ましい硬化型インクとすることができる。

[0036] 本発明において、顔料を用いる場合、その含有量は適宜調整されればよい。顔料の種類によっても異なるが、インク組成物全体における、顔料の含有量は、分散性と着色力を両立する点から、有機顔料の場合、0.1～20質量%が好ましく、0.2～10質量%がより好ましい。また、分散性と着色力を両立する点から、無機顔料の場合、1～40質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0037] [粘度]

活性エネルギー線硬化型インク組成物の粘度は、40℃において5mPa・s以上20mPa・s以下であることが好ましく、5mPa・s以上15mPa・s以下であることがより好ましい。5mPa・s以上、20mPa・s以下とすることで、インクジェット装置を用いて吐出する場合に、仮にインクジェット装置のヘッドに、加熱による粘度の低下機構が組み込まれたとしても、ドット抜けによる吐出不良が生ることなく好ましい吐出性を維持することができるようになるため、より好ましい活性エネルギー線硬化型インク組成物とすることができる。ここで吐出性とは連続印刷中にインクのドット抜けが生じたり、吐出の乱れ等が生じることにより正常に印字できないことを意味する。

[0038] また、本発明の活性エネルギー線硬化型インク組成物の表面張力は、インクジェットの吐出性、吐出安定性の点から、40℃での表面張力が20～40mN/mであることが好ましい。

[0039] [組成]

基材に対する追従性を高めるため、活性エネルギー線硬化型インク組成物は、活性エネルギー線重合性モノマーと、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有し、該活性エネルギー線重合性モノマーは、モノマーA) : ガラス転移点が -30°C 以下の単官能モノマーと、モノマーB) : ガラス転移点が 0°C 以下の多官能モノマーとを含有することが好ましい。また、モノマーA) 及びB) に加え、モノマーC) : ガラス転移点が 0°C 以上 110°C 以下の脂環式構造を有する単官能モノマーを含有することがより好ましい。

[0040] なお、本明細書において、「活性エネルギー線重合性モノマー」とは、エチレン性不飽和二重結合を1つ以上有する重合性モノマーのことをいう。

[0041] [モノマーA) : ガラス転移点が -30°C 以下の単官能モノマー]

活性エネルギー線重合性単官能モノマーは、モノマーA) ホモポリマーのガラス転移点(T_g)が -30°C 未満であり、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線重合性単官能モノマー(以下、「モノマーA)」ともいう。)を含有する。モノマーA)は硬化膜の柔軟性及び伸長性を高くすることができる。柔軟性が高いとは、インク組成物の硬化膜を形成した印刷体を曲げた際に硬化膜が割れ難いことを意味し、伸長性が高いとは、硬化膜を引張った際に破断し難いことを意味する。

[0042] モノマーA)の例として、2-エチルヘキシルアクリレート($T_g = -85^{\circ}\text{C}$)、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート($T_g = -65^{\circ}\text{C}$)、2-メトキシエチルアクリレート($T_g = -50^{\circ}\text{C}$)、2-メトキシブチルアクリレート($T_g = -56^{\circ}\text{C}$)、4-ヒドロキシブチルアクリレート($T_g = -80^{\circ}\text{C}$)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート($T_g = -70^{\circ}\text{C}$)、エトキシジエチレングリコールアクリレート($T_g = -70^{\circ}\text{C}$)、イソアミルアクリレート($T_g = -45^{\circ}\text{C}$)、イソデシルアクリレート($T_g = -55^{\circ}\text{C}$)、イソオクチルアクリレート($T_g = -83^{\circ}\text{C}$)、イソテトラデシルアクリレート($T_g = -56^{\circ}\text{C}$)、カプロラクトンアクリレート($T_g = -53^{\circ}\text{C}$)、メトキシトリプロピレングリコールアクリ

レート ($T_g = -75^\circ\text{C}$)、EO (エチレンオキサイド) 変性コハク酸アクリレート ($T_g = -40^\circ\text{C}$)、トリデシルアクリレート ($T_g = -75^\circ\text{C}$) 等が挙げられる。中でも、柔軟性及び密着性に優れ、硬化収縮が小さい点から、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート及びエトキシジエチレングリコールアクリレートから選択されるいずれか1以上のモノマーであることが好ましい。

[0043] モノマーA)の含有量は、活性エネルギー線重合性モノマー全量に対して2質量%以上65質量%以下であることが好ましく、5質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。2質量%以上にすることで、タイヤに印字した際、タイヤの伸びに追従することができるようになるため、インク組成物の硬化物に割れや剥がれがより生じにくくなる点で好ましい。65質量%以下にすることで、インク組成物に対して所定の活性エネルギー線量を照射した際に、インク組成物の硬化が十分に進行する点で好ましい。

[0044] [モノマーB) : ガラス転移点が 0°C 以下の多官能モノマー]

活性エネルギー線重合性多官能モノマーは、モノマーB) : ホモポリマーのガラス転移点が 0°C 以下であり、エチレン性不飽和二重結合を有する多官能モノマー (以下、「モノマーB) 」ともいう。) を含有する。モノマーB) は、硬化性の向上に寄与し、ガラス転移点が低いために「硬化性」と「柔軟性や伸長性」とのバランスが良い。硬化性とは、多官能性であるために架橋性が高く、少量の活性エネルギー線照射量で硬化膜を形成することができることを意味する。 T_g が 0°C 以下であることで、タイヤに印字した際、タイヤの伸びに十分に追従することができるようになるため、インク組成物の硬化物に割れや剥がれが生じにくい点で好ましい。

[0045] モノマーB)のうち、二官能モノマーの例として、ビスフェノールAの11モル~32モルのエチレンオキサイド付加変性物 (以下、「EO変性」という。) のジアクリレート、エチレングリコールの繰返し数 n が7~14のポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールの繰返し

し数 n が 7 ~ 14 のポリプロピレングリコールジアクリレートが好ましく挙げられ、より好ましい例として、EO 30 モル付加変性物である EO 変性 (30) ビスフェノール A ジアクリレート ($T_g = -42^\circ\text{C}$)、ポリエチレングリコールジアクリレート ($n = 9$, $T_g = -20^\circ\text{C}$)、ポリエチレングリコールジアクリレート ($n = 13 \sim 14$, $T_g = -34^\circ\text{C}$)、ポリプロピレングリコールジアクリレート ($n = 7$, $T_g = -8^\circ\text{C}$)、ポリプロピレングリコールジアクリレート ($n = 12$, $T_g = -32^\circ\text{C}$) 等が挙げられる。

[0046] モノマー B) のうち、三官能モノマーの例として、EO 変性 (3) トリメチロールプロパンリアクリレート ($T_g = -40^\circ\text{C}$)、EO 変性 (6) トリメチロールプロパンリアクリレート ($T_g = -8^\circ\text{C}$)、EO 変性 (9) トリメチロールプロパンリアクリレート ($T_g = -19^\circ\text{C}$)、EO 変性 (15) トリメチロールプロパンリアクリレート ($T_g = -32^\circ\text{C}$)、プロピレンオキサイド付加変性物 (以下、「PO 変性」という。) (3) トリメチロールプロパンリアクリレート ($T_g = -15^\circ\text{C}$)、PO 変性 (6) トリメチロールプロパンリアクリレート ($T_g = -15^\circ\text{C}$) 等が挙げられる。

[0047] 上記の中でも、硬化膜の柔軟性・硬化性に優れる点で、 T_g が -30°C 以下の 2 官能モノマーが好ましく、ポリプロピレングリコールジアクリレート ($n = 12$, $T_g = -32^\circ\text{C}$)、ポリエチレングリコールジアクリレート ($n = 13 \sim 14$, $T_g = -34^\circ\text{C}$) 及び EO 変性 (30) ビスフェノール A ジアクリレート ($T_g = -42^\circ\text{C}$) から選択されるいずれか 1 以上のモノマーであることがさらに好ましい。

[0048] モノマー B) の含有量は、活性エネルギー線重合性モノマー全量に対して 3 質量%以上 40 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以上 30 質量%以下であることがより好ましく、8 質量%以上 20 質量%以下であることが特に好ましい。3 質量%以上とすることでインク組成物に活性エネルギー線を照射してインク組成物を硬化する際に、所定の活性エネルギー線照射量で十分に硬化することができる。40 質量%以下とすることで、適度な粘度

及び架橋性となるため、好ましい追従性や伸長性を有することとなり、好ましい。

[0049] モノマーA)とモノマーB)とを両方含有することで、「柔軟性や伸長性」と「硬化性」とを両立させることができるため、より好ましい表面保護層組成物とすることができる。

[0050] [モノマーC) : ガラス転移点が0℃以上110℃以下の脂環式構造を有する単官能モノマー]

活性エネルギー線重合性単官能モノマーは、モノマーC) : ホモポリマーのガラス転移点が0℃以上110℃以下の脂環式構造を有する単官能モノマー(以下、「モノマーC)」ともいう。)を含有する。ガラス転移点が上記範囲で、脂環式構造を有する単官能モノマーを適量配合することにより硬化膜の柔軟性及び膜強度がバランスよく向上する。

[0051] モノマーC)の例として、イソボルニルアクリレート(T_g=94℃)、4-*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレート(T_g=34℃)、シクロヘキシルアクリレート(T_g=15℃)、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート(T_g=14℃)等が挙げられる。中でも、柔軟性と膜強度のバランスを向上する点で、イソボルニルアクリレート、4-*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート及びジシクロペンテニルオキシエチルアクリレートから選択されるいずれか1以上のモノマーであることが好ましい。

[0052] モノマーC)の含有量は、柔軟性と膜強度のバランスを適度に向上できる点で、活性エネルギー線重合性モノマー全量に対して1質量%以上70質量%以下であることが好ましく、3質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上30質量%以下であることが特に好ましい。1質量%以上とすることで、硬化物の膜強度を適度に維持することができるようになるため、好ましい。70質量%以下とすることで、基材への追従性や柔軟性を適度に維持することができるようになるため、膜強度と柔軟性のバランスが良くなるため、好ましい。

[0053] モノマーA) 及びモノマーB) に加え、さらにモノマーC) を含有することで、「塗膜強度」が高まるため、結果として、「柔軟性や伸長性」、「硬化性」及び「塗膜強度」の全てを満たす硬化膜が得られる。

[0054] [その他のモノマー]

モノマーA) ~C) に加え、本発明の目的を達成できる範囲で、さらに別のモノマーを適宜加えてもよい。例えば、ベンジルアクリレート ($T_g = 6^\circ\text{C}$)、フェノキシエチルアクリレート ($T_g = -22^\circ\text{C}$)、ラウリルアクリレート ($T_g = -3^\circ\text{C}$)、2-ヒドロキシエチルアクリレート ($T_g = -15^\circ\text{C}$)、ステアリルアクリレート ($T_g = 30^\circ\text{C}$)、ジシクロペンテニルアクリレート ($T_g = 120^\circ\text{C}$)、ジシクロペンタニルアクリレート ($T_g = 120^\circ\text{C}$)、1-アダマンチルアクリレート ($T_g = 153^\circ\text{C}$) 等に例示される単官能モノマー、1,4-ブタンジオールジアクリレート ($T_g = 45^\circ\text{C}$)、テトラエチレングリコールジアクリレート ($T_g = 23^\circ\text{C}$)、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート ($T_g = 187^\circ\text{C}$)、トリメチロールプロパントリアクリレート ($T_g = 62^\circ\text{C}$)、ペンタエリスリトールトリアクリレート ($T_g = 103^\circ\text{C}$) 等に例示される多官能モノマーを加えることもでき、またこれらのモノマーに限定されず、従来公知のモノマーなど、各種様々なモノマーを適宜加えることもできる。なお、モノマーとは、その分子量によってはオリゴマー又はプレポリマーとも称される化合物をも含む概念である。

[0055] なかでも、ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートを更に含有することで、表面保護層との密着性を向上することができ、好ましくはガラス転移点が 0°C 以下、更に好ましくは -20°C 以下であるベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートであるときに表面保護層との密着性を向上させつつ、基材の伸縮に対する追従性を向上できる。ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレートを含有することで密着性が向上する作

用について詳細は不明であるが、ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートを含むことで（ポリ）アルキレングリコール鎖に基因して加飾層の親水性が向上し、その結果、表面保護層の親水性基（水酸基等）との親和性が向上するため、密着性が向上すると推測される。

[0056] ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートの具体例としては、上記のフェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート及びこれらの化合物のベンゼン環に置換基を有する化合物などが例示できる。

[0057] ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートの含有量は、活性エネルギー線重合モノマー全量中で、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、特に好ましくは20質量%以上、上限としては70質量%以下であることが好ましい。5質量%以上にすることで、表面保護層との密着性が充分となり好ましく、70質量%以下とすることで活性エネルギー線による重合性を十分に維持することができるようになるため好ましい。

[0058] また、別のモノマーとしては、例えば、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレートなども挙げることができる。これらのアクリレートのうち比較的高い粘性を有するモノマーを含むときの活性エネルギー線硬化型インク組成物は、そのインク全体の粘度が高くなる場合があるため、例えば、インクジェット装置を用いて吐出する場合に吐出圧力によっては吐出し難くなる場合がある。そのため、これらのアクリレートを含むときはモノマー全量に対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、実質的に含有していないことがさらに好ましい。なお、実質的に含有していないとは、モノマー全量に対してその他のモノマーが1質量%以下であることをいう。

ここで、モノマーとは、その分子量によってはオリゴマー又はプレポリマーとも称される化合物をも含む概念である。

[0059] 本願発明の活性エネルギー線硬化型インク組成物は、モノマーAとモノマーBとモノマーCとその他のモノマーとの合計量が、モノマー全量に対して80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、実質的に100質量%であることがさらに好ましい。ここで、実質的に100質量%とは、モノマー全量に対してモノマーAとモノマーBとモノマーCとその他のモノマーとの合計量が99質量%以上であることをいう。

[0060] [活性エネルギー線重合開始剤]

活性エネルギー線硬化型インク組成物は、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有してもよい。活性エネルギー線は、ラジカル、カチオン、アニオン等の重合反応の契機となり得るエネルギー線であれば、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 γ 線等の電磁波のほか、電子線、プロトン線、中性子線等のいずれであってもよいが、硬化速度、照射装置の入手容易さ、価格等の観点において、紫外線照射による硬化が好ましい。前記活性エネルギー線重合開始剤としては、前記活性エネルギー線の照射により活性エネルギー線硬化型インク組成物中のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の重合反応を促進するものであれば特に限定されず、従来公知の活性エネルギー線重合開始剤を用いることができる。前記活性エネルギー線重合開始剤の具体例として、例えば、チオキサントン等を含む芳香族ケトン類、 α -アミノアルキルフェノン類、 α -ヒドロキシケトン類、アシルフォスフィンオキサイド類、芳香族オニウム塩類、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアルキルアミン化合物等が挙げられる。

[0061] 本発明において、活性エネルギー線重合開始剤としては、重合反応を促進

し、硬化性を向上する点から、中でも、アシルフォスフィンオキサイド類、 α -ヒドロキシケトン類、及び α -アミノアルキルフェノン類よりなる群から選択される1種以上を用いることが好ましい。

[0062] アシルフォスフィンオキサイドの具体例として、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドビス(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ェニルフォスフィンオキサイド、(2, 4, 6-トリメトキシベンゾイル)フォスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0063] α -ヒドロキシケトンの具体例として、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-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-4'-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン}等が挙げられる。

[0064] α -アミノアルキルフェノンの具体例として、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1, 2-ジメチルアミノ-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等が挙げられる。

[0065] 活性エネルギー線重合開始剤の量は、活性エネルギー線重合性モノマーの重合反応を適切に開始できる量であればよく、活性エネルギー線硬化型インク組成物全体に対して1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、3質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0066] [分散剤]

活性エネルギー線硬化型インク組成物は、色材を分散するための分散剤を含有することが好ましい。分散剤として高分子分散剤が挙げられる。この高分子分散剤の主鎖はポリエステル系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリアミン系、ポリカプロラクトン系等からなり、高分子分散剤は、側鎖としてアミノ基、カルボキシル基、スルホン基、ヒドロキシル基等の極性基やこ

これらの塩を有するのが好ましい。

[0067] 好ましい高分子分散剤はポリエステル系分散剤であり、具体例として、日本ルーブリゾール社製「SOLSPERSE 33000」、「SOLSPERSE 32000」、「SOLSPERSE 24000」；ビックケミー社製「Disperbyk 168」、；味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821」等が挙げられる。

[0068] 高分子分散剤は、色材100質量部に対して有効成分として3質量部以上100質量部以下であることが好ましく、5質量部以上60質量部以下であることがより好ましい。3質量部以上とすることで、色材が均一に分散され、インクの安定性や吐出性を維持することができるようになるため、好ましい。ここで、インクの安定性とは、インク組成物を長期保存した際のインク物性（例えば、粘度、粒度等）の安定性を意味する。また、100質量部以下とすることで、重合性モノマー等の硬化成分を十分に確保できるため、硬化性を維持することができ、また硬化物の柔軟性も維持することができるため、好ましい。

[0069] また、高分子分散剤は、インク組成物全量に対して有効成分として0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。0.1質量%以上とすることで、色材を均一に分散することができるようになり、インクの安定性や吐出性を維持することができるようになるため、好ましい。30質量%以下とすることで、重合性モノマー等の硬化成分を十分に確保できるため、硬化性を維持することができ、また硬化物の柔軟性も維持することができるため、好ましい。

[0070] [表面調整剤]

活性エネルギー線硬化型インク組成物は、さらに表面調整剤を含有していてもよい。表面調整剤としては特に限定されないが、具体例としては、ジメチルポリシロキサンを有するビックケミー社製「BYK-306」、「BYK-333」、「BYK-371」、「BYK-377」、エボニックデグサジャパン社製「TegoRad 2100」、「TegoRad 2200N

」、 「T e g o R a d 2 3 0 0」等が挙げられる。

[0071] 表面調整剤の含有量は、インク組成物全量に対して1質量%以下であることが好ましい。濡れ性とは基材に印字する際にインク組成物がハジキを生じることなく濡れ広がることを意味する1質量%以下とすることで、硬化物の濡れ張力が高く維持することができるようになるため、硬化物の表面に表面保護層を形成する際にハジキが生じ得ることがない点で好ましい。

[0072] [その他の添加剤]

また、活性エネルギー線硬化型インク組成物は、その他の添加剤として、可塑剤、重合禁止剤、光安定化剤、酸化防止剤等、種々の添加剤を含有していてもよい。溶剤は発明の目的を達成する範囲内で添加することも出来るが、含有しないことが最も好ましい。

[0073] [活性エネルギー線硬化型インク組成物の硬化膜]

硬化膜の厚さは、1 μm 以上100 μm 以下であることが好ましい。1 μm 以上にすることで、色材を含有する硬化膜の色濃度が薄くなることがないため意匠性や装飾性の低下や密着性、伸長性等の物性が向上するため、より好ましい。100 μm 以下にすることで、インク組成物に対して活性エネルギー線を照射した際に、インク組成物をより短時間で十分に硬化することができるようになるため、より好ましい。

[0074] 硬化膜の膜厚測定方法は、作製した硬化膜と同様の塗布条件でPETフィルム（東洋紡績社製、A4300）にインク組成物を塗布し、得られた硬化膜の厚さをマイクロメーターにより測定した。測定は1サンプルにつき10箇所行い、これらの平均値を平均膜厚とした。後述の表面保護層及びプライマーについても同様のものとする。

[0075] 上記活性エネルギー線硬化型インク組成物を、JIS 3号試験片を作製して、JIS K6251に準拠して引張試験を行ったときの100%伸長時の弾性率が1.0~1.5MPaであるゴム基材上に厚さ10ミクロンの硬化膜として形成し、この硬化膜が形成された硬化膜形成基材を、ダンベル状6号形（JIS K6251-5）の試験片として、JIS K7161

法にしたがい25℃で引張速度100mm/分で引張試験した際に硬化膜の割れが生じるときの最小の伸び率を硬化膜破断点伸びと定義し（（硬化膜の割れが生じたときの印刷体の長さ－印刷体の元の長さ）／印刷体の元の長さ×100から算出する）、該硬化膜破断点伸びは、100%以上（例えば、基材を元の2倍に伸ばしたときの伸びを100%と表記する）であることが好ましく、より好ましくは150%以上であり、150%以上1000%以下であることがさらに好ましい。硬化膜破断点伸びは、150%以上であることで、基材の伸びに対して十分に追従でき、基材が伸縮した場合であっても、その表面に形成された硬化膜の割れや剥がれをいっそう抑制できる。一方、硬化膜破断点伸びが、1000%を超えるものは硬化膜の強度を大きくしにくい。

[0076] <表面保護層>

加飾基材は、塵、埃、泥、すす、ピッチ等の付着により加飾層の美観や外観が著しく損なわれる。また、屋外に晒される場合には特に酸化や紫外線等による劣化で加飾層の表面にひび割れ等が生じ得るし、光沢も損なう。そこで、本発明の加飾基材には表面保護層が形成されている。なお、表面保護層は、加飾層の表面に形成される場合に限らず、基材の表面に直接形成されていてもよいし、基材の表面に形成された、後述するプライマー層の表面に形成されていてもよい。表面保護層は、上記インク組成物の硬化膜の上に塗布乾燥することにより硬化膜として形成される。

[0077] 本発明においては、表面保護層は、ガラス転移点（Tg）が0℃以下のシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂を含む表面保護層組成物の硬化膜である。シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂のガラス転移点（Tg）は-20℃以下であることが好ましい。ガラス転移点（Tg）が0℃以下であることにより、特に低温下における硬化膜の伸びが良好となるので追従性が向上する。また、繰返し応力がかかる条件においても、基材への高い追従性を有する。また、基材表面に活性エネルギー線硬化型インク組成物の硬化膜である加飾層を形成し、該加飾層上に表面保護層を形成しない場合において、該

加飾層の伸縮性が劣り、割れが発生するような加飾層であったとしても、該加飾層上に本発明の表面保護層を形成することで割れの発生が抑制することができる。

[0078] シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂とは、シロキサン結合とアクリル系樹脂が共存している樹脂又は樹脂組成物をいい、例えば、シリコーン変性剤（シロキサン化合物）とエチレン性不飽和単量体の共重合体であってもよいし、その一部にシリコーン変性剤が結合したアクリル系樹脂であってもよい。

[0079] シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂は、後述するように、水性エマルジョンであることがVOC削減の観点から好ましく、例えば、（メタ）アクリル系のラジカル重合性単量体と、シリコーンオリゴマーとを重合したもの、好ましくは（メタ）アクリル系のラジカル重合性単量体と、シリコーンオリゴマーとを、乳化剤を用いて乳化重合を行ったものなどが挙げられる。具体的には、特開2010-69645号公報記載のシリコーン変性アクリルラテックスや、特開2009-290201号公報記載のシリコーン変性アクリルエマルジョンなどが使用できる。これらの製品は市販品を用いることができ、例えば、DNPファインケミカル製「OP-SA13」、「OP-SA79」、「OP-SA355」、「OP-SA356」などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上混合して用いてもよい。

[0080] 表面保護層組成物における上記のシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂は、水系のアクリル系エマルジョン内に粒子として存在する、シリコーン変性（メタ）アクリル系エマルジョンであることが好ましい。エマルジョンの分散粒子径としては、500nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましい。500nm以下とすることで適度な密着性を維持できるようになるため好ましい。

[0081] エマルジョン中の不揮発分量としては10質量%以上、80質量%以下が好ましく、20質量%以上、60質量%以下がより好ましい。10質量%以

上であることで、保護層を形成するために乾燥時間が過度に長くなることなく、生産性が良い面で好ましい。80質量%以下とすることで、タイヤに表面保護層組成物を塗布性が向上する点で好ましい。

[0082] 表面保護層組成物には、更にカーボネート変性ウレタン樹脂を含む。また、カーボネート変性ウレタン樹脂のT_gが-20℃以下であることが好ましい。カーボネート変性ウレタン樹脂は、特に耐水性を劣化させることなく耐傷性の向上に効果があり、また、T_gを-20℃以下とすることで、低温での柔軟性がより劣化し難いという効果が得られる。

[0083] カーボネート変性ウレタン樹脂としては、少なくともポリイソシアネートとポリオールとの反応により得られるポリウレタンであり、更に、分子内の少なくとも一部にポリカーボネート構造、すなわちカーボネート基(-O-CO-O-)を有するポリウレタン樹脂である。

[0084] ポリウレタン樹脂の原料には、ポリオール及びポリイソシアネートと、触媒、鎖伸長剤、架橋剤、水、整泡剤等から所望に応じて選択された成分と、を使用することができる。ポリオールとしては、例えば、分子末端にヒドロキシ基を備えるポリカーボネートポリオールを少なくとも一部に用いればよい。ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンポリ-3-メチルペンタンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネートジオール、ポリ(ヘキサメチレン-1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネート)ジオール等が挙げられる。

[0085] ポリイソシアネートについては特に制限はなく、芳香族、脂肪族及び脂環式のポリイソシアネートを用いることができる。例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。触媒、鎖伸長剤、架橋剤、整泡剤なども従来公知のものを特に制限なく使用することができる。

- [0086] カーボネート変性ウレタン樹脂は水分散形態又はエマルジョン形態でもよく、例えば、特開2013-87122号公報に記載の水性ポリウレタン樹脂や水性ポリウレタン樹脂組成物を好適に用いることができる。
- [0087] T_g が -20°C 以下であるカーボネート変性ウレタン樹脂の具体例としては、DNPファインケミカル製「OP-U354」などの市販品を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上混合して用いてもよい。
- [0088] カーボネート変性ウレタン樹脂の含有量は、表面保護層組成物中で5質量%以上、90質量%以下であることが好ましい。5質量%以上とすることで、耐傷向上の効果がみられるようになるため好ましく、90質量%以下とすることで、加飾層との密着性を維持することができるため好ましい。
- [0089] シリコン変性（メタ）アクリル系樹脂／カーボネート変性ウレタン樹脂の質量比率が95/5～1/9、好ましくは9/1～3/7、最も好ましくは8/2～4/6である。1/9以下とすることで耐傷性の向上が多くなる点で好ましい。
- [0090] 表面保護層組成物には、ヒドラジド類を含むことが好ましい。シリコン変性（メタ）アクリル系樹脂および加飾層に含有されるカルボニル基とヒドラジン類のヒドラジド基の脱水縮合反応により、エマルジョン粒子間架橋およびエマルジョン粒子加飾間架橋が発生し、密着性が向上する。このため、ヒドラジド類の添加は特に基材及び加飾層への密着性の向上に効果がある。
- [0091] ヒドラジド類の具体例としては、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジドなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上混合して用いてもよい。
- [0092] ヒドラジド類含有量は、インク組成物中で0.1質量%以上、5質量%以下であることが好ましい。0.1質量%以上とすることで、タイヤ及び加飾層への密着性の向上の効果がみられるようになるため好ましく、5質量%以下とすることでインク中へ容易に溶解することができるようになるため好ましい。

[0093] 表面保護層組成物の硬化膜の厚さは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、加飾層を適切に保護することができるようになるため、好ましい。 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、保護層を形成するために過度に乾燥時間が長くなることがなくなるため、生産性の面で好ましい。

[0094] <プライマー層>

基材表面と加飾層との接着性を高めるため、基材表面と加飾層との間にプライマー層が形成されていてもよい。

[0095] プライマー層を構成するプライマー組成物として、上記シリコーン変性（メタ）アクリル系エマルジョンや、塩素化ポリオレフィン等を含む樹脂組成物が挙げられる。基材への密着性、追従性、活性エネルギー線硬化型インク組成物との密着性、柔軟性等の点で T_g が 50°C 以下のシリコーン変性（メタ）アクリル系エマルジョンを含むプライマー組成物が好ましい。また、接着性を高めるため、プライマー組成物に硬化剤を加えてもよい。

[0096] プライマー組成物のシリコーン変性（メタ）アクリル系エマルジョンの不揮発分量としては 10 質量%以上、 80 質量%以下が好ましく、 20 質量%以上、 60 質量%以下がより好ましい。 10 質量%以上であることで、プライマー層を形成するために乾燥時間が過度に長くなることがなくなるため、生産性が良い面で好ましい。 80 質量%以下とすることで、プライマー組成物を塗布性が向上する点で好ましい。

[0097] 硬化剤として、ポリイソシアネートが挙げられる。硬化剤の含有量は、プライマー剤 100 質量部に対して 1 質量部以上、 50 質量部以下であることが好ましい。 1 質量部以上とすることで、硬化剤を加えても接着性が有意に向上する点で好ましい。 50 質量部以下とすることで、基材への追従性が向上するため、好ましい。

[0098] 本発明では、基材は有色であることが多い。そこで、加飾層の意匠性や発色性を向上するため、酸化チタン等の白色顔料、アルミペースト、パール顔料等の隠蔽性顔料をプライマー組成物に含有させることが好ましい。特に、

意匠性や発色性を向上するために、酸化チタンを含有するプライマー組成物が好ましい。

[0099] プライマー剤が酸化チタンを含有する場合、酸化チタンの含有量は、プライマー剤100質量部に対して1質量部以上、50質量部以下であることが好ましい。1質量部以上にすることで、印刷後の意匠性や発色性が有意に向上する。50質量部以下にすることで、硬化膜の追従性等が向上する。

[0100] プライマー層の厚さは、1 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。1 μ m以上であれば、プライマー層を設けた際に基材表面と加飾層との接着性が有意に向上し、隠蔽性顔料を含有するプライマー層の場合に加飾層を印刷後の意匠性や発色性が有意に向上するので好ましい。100 μ m以下であれば、プライマー剤を硬化させるための乾燥時間が短くなり、生産性の面で優れるので好ましい。

[0101] プライマー剤の市販品として、酸化チタン及びシリコーン変性（メタ）アクリル系エマルジョンを含有するPR-12、PR-13（いずれもDNPファインケミカル社製）が挙げられる。

[0102] <加飾体の製造方法>

本発明の加飾体の製造は、まず、活性エネルギー線硬化型インク組成物を基材上に印刷などの従来公知の方法で形成した後、活性エネルギー線で硬化することによって加飾層の形成が行われる。

[0103] 加飾層の印刷は、インクジェット方式、スプレー方式、刷毛塗り方式等、どのような方式であっても良いが、装飾の自由度が高まる点で、インクジェット方式であることが好ましい。

[0104] 活性エネルギー線は、200～450nmの波長域の光が好ましく、250～430nmの波長域の光がより好ましい。光源は、特に限定されるものではなく、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、紫外線レーザー、太陽光、LEDランプ等が挙げられる。これらの光源を用い、積算光量が100mJ/cm²以上、好ましくは200mJ/cm²以上になるように活性エネルギー線を照射することにより

、インク組成物を瞬時に硬化させることができる。

[0105] なお、必要に応じて基材上には事前にプライマー層が形成される。この場合には、プライマー層上加飾層が形成される。

[0106] 次に、上記加飾層上に表面保護層が形成される。表面保護層を形成する場合、組成物が均一に塗布される態様であればどのような方法であってもよく、例えば、スプレー塗布、タオル、スポンジ、不織布、ティッシュ等を用いた塗布、ディスペンサー、刷毛塗り、グラビア印刷、フレキソ印刷、シルクスクリーン印刷、インクジェット、熱転写方式等のいずれであってもよい。

[0107] 表面保護層組成物が上記のシリコーン変性（メタ）アクリル系エマルジョンである場合、エマルジョンを塗布乾燥する表面保護層形成工程においては、乾燥温度が30℃以上であることが好ましく、40℃以上であることがより好ましい。これにより、加飾層への密着性に優れた硬化膜を得ることができる。

[0108] <インキセット>

上記の加飾層を形成するためのインク組成物、好ましくは活性エネルギー線硬化型インク組成物と、上記の表面保護層を形成するための表面保護層組成物とは、それぞれ、加飾層用インキと表面保護層用インキとなる。そして、この両者のインキセットも本発明の一つである。このインキセットは、エラストマー基材上又はヤング率が0.001MPa以上30MPa以下である基材上に形成するために用いられる。インキセットは同梱包であってもよく、別梱包であってもよく、両者がセットで本発明の加飾体として使用される態様であれば本発明の範囲内である。この態様には、本発明の加飾体として使用できる旨の表示を付したインキセットも含むものである。

実施例

[0109] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

[0110] [色材を含有する活性エネルギー線硬化型インク組成物の調製]

表1に示す割合（質量部）で、インクA、インクB、インクCのインク組成物を調整した。高分子分散剤としては、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE33000を用いた。

[0111] [表1]

			T _g (°C)	インクA	インクB	インクC
顔料		二酸化チタン		12.0	12.0	12.0
単官能モノマー	モノマーA	イソオクチルアクリレート	-54		25.28	30.28
		エトキシジエチレングリコールアクリレート	-70	25.5		
	モノマーC	シクロヘキシルアクリレート	16		29.5	29.5
2官能モノマー	モノマーB	ジシクロヘンテニルオキシエチルアクリレート	10~15	15.0		
		ホリフロビレングリコールジアクリレート(n=12)	-32		15.0	15.0
		ホリエチレングリコールジアクリレート(n=13~14)	-34	10.0		
その他モノマー		フェノキシエチルアクリレート	-22	24.28	5.0	
光開始剤		2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド		10.0	10.0	10.0
		1ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		2.0	2.0	2.0
分散剤		高分子分散剤		1.0	1.0	1.0
添加剤		シリコンホリエーテルアクリレート		0.2	0.2	0.2
重合禁止剤		フェノチアジン		0.02	0.02	0.02
				100.00	100.00	100.00

[0112] [表面保護層組成物の調製]

表2に示す割合（質量部）で、表面保護層を調整した（表中の粒径はシリコン変性アクリルエマルジョンのエマルジョン粒径を示す）。

[0113] [加飾体の製造]

テーブル評価に供するため、JIS 3号試験片を作製して、JIS K6251に準拠して引張試験を行ったときの100%伸長時の弾性率が1.2MPaであるゴム基材を基材として印刷体を製造した。ゴム基材の表面に、表1に示す加飾層を構成する組成物を硬化後の平均膜厚が40μmとなるように解像度720dpiの条件でインクジェット法で印字した。そして、SubZeroシステム（UVランプシステム，Integration

Technology社製、Dバルブ、出力100W/cm)を用いて、積算光量が640mJ/cm²、ピーク照度が640mW/cm²、搬送速度が18m/minの条件でインク組成物を硬化した。積算光量及びピーク照度の測定は、紫外線光量計UV-351(オーク製作所社製)を用いて行った。これにより、加飾層を作製した。

[0114] 続いて、加飾層の表面に、表2に示す表面保護層を構成する組成物(エマルジョン)を、バーコーターを用いて乾燥後の平均膜厚が表3及び表4の平均膜厚(10μm)となるように塗布し、表3及び表4の乾燥温度で乾燥して表面保護層を得るとともに、実施例及び比較例の加飾基材を得た。

[0115] [密着性の評価]

硬化後の表面保護層にセロハン粘着テープを貼り付け、表面保護膜とセロハン粘着テープとを十分に密着した後、セロハン粘着テープを90度で剥離したときの表面保護膜の基材への密着の程度から判断した。評価はゴム基材上と加飾層上とで分けて行った。結果を表1及び表2に示す。なお、以下の評価項目において、良から劣について、◎>○>△>×の5段階評価とした。

[0116] <耐傷性の評価>

耐傷性の評価は、ポリブラシでサンプルを100往復擦ったときの外観を評価することによって行った。結果を表3及び表4に示す。

[0117] [耐水性の評価]

耐水性は、試験体を室温の水道水に1週間浸漬し、その後の試験体を濡れたままにて90°曲げ試験を行うことによって塗膜の剥離状態を評価した。結果を表3及び表4に示す。

[0118] [耐候性の評価]

耐候性は、試験体をJIS K 7350-2に準拠して試験を行い、キセノンアークウェザオメーターに100h暴露後の外観変化によって評価した。結果を表3及び表4に示す。

[0119] [破断伸びの評価]

J I S 3号試験片を作製して、J I S K 6 2 5 1に準拠して引張試験を行ったときの100%伸長時の弾性率が1.0~1.5MPaであるゴム基材上に厚さ10ミクロンの硬化膜として形成し、この硬化膜が形成された硬化膜形成基材を、ダンベル状6号形(J I S K 6 2 5 1-5)の試験片として、J I S K 7 1 6 1法にしたがい25℃で引張速度100mm/分で引張試験した際に、加飾層又は表面保護層の硬化膜の割れが生じるときの伸び率を硬化膜の破断伸び(%)とした。結果を表3及び表4に示す。

[0120] [表2]

	Tg (°C)	保護層 インク1	保護層 インク2	保護層 インク3	保護層 インク4	保護層 インク5	保護層 インク6	保護層 インク7
変性シリコン アクリル1	-1	90				100		
変性シリコン アクリル2	-25		50	49.75				
変性シリコン アクリル3	-25				50			
変性シリコン アクリル4	35						90	
カーボネート変性 ウレタン	-30	10	50	49.75	50		10	100
架橋剤(ADH)				0.5				

[0121] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
保護層	保護層 インク1	保護層 インク2	保護層 インク3	保護層 インク4	保護層 インク2	保護層 インク1	保護層 インク1
加飾層	インクA	インクA	インクA	インクA	インクA	インクB	インクC
乾燥(°C)	50	50	50	50	25	50	50
粒径(nm)	400	400	400	150	400	400	400
膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10
密着性	○	○	◎	◎	△	○	△
耐傷性	○	◎	◎	◎	◎	○	△
耐水性	○	○	○	○	○	○	○
耐候性	○	○	○	○	○	○	○
破断伸び	>150%	>150%	>150%	>150%	>150%	>150%	>150%

[0122]

[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
保護層	保護層 インク 5	保護層 インク 6	保護層 インク 7
加飾層	インクA	インクA	インクA
乾燥 (°C)	50	50	50
粒径 (nm)	400	400	-
膜厚 (μm)	10	10	10
密着性	○	○	×
耐傷性	×	×	×
耐水性	○	○	○
耐候性	○	○	○
破断伸び	>150%	<10%	>150%

[0123] シリコーン変性アクリルエマルジョン 1 : (メーカー名株式会社 DNP ファインケミカル、商品名、OP-SA13、Tg-1°C、樹脂分 40%)

シリコーン変性アクリルエマルジョン 2 : (メーカー名株式会社 DNP ファインケミカル、商品名、OP-SA355、Tg-25°C、樹脂分 40%)

シリコーン変性アクリルエマルジョン 3 : (メーカー名株式会社 DNP ファインケミカル、商品名、OP-SA356、Tg-25°C、樹脂分 40%)

シリコーン変性アクリルエマルジョン 4 : (メーカー名株式会社 DNP ファインケミカル、商品名、OP-SA55、Tg 35°C、樹脂分 40%)

シリコーンオイル : (メーカー名株式会社 ウィルソン、商品名、ブラックコーティング)

カーボネート変性ウレタンエマルジョン (メーカー名株式会社 DNP ファインケミカル、商品名、OP-U354、Tg-30°C、樹脂分 35%)

ADH : アジピン酸ジヒドラジド

[0124] 表 3、表 4 の結果より、本発明の表面保護層組成物を用いた加飾体においては、密着性、耐傷性、耐水性、耐候性、のいずれにおいても○以上の評価であり、特に耐傷性については◎の評価である。また、硬化膜の破断伸びも 150%以上と高く、追従性に優れることが理解できる。

請求の範囲

- [請求項1] エラストマー基材上又はヤング率が0.001MPa以上30MPa以下である基材と、前記基材上に形成されるインク組成物の硬化膜である加飾層の表面と、を保護するための表面保護層を構成する表面保護層組成物であって、
- ガラス転移点（T_g）が0℃以下のシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂と、カーボネート変性ウレタン樹脂と、を含む表面保護層組成物。
- [請求項2] 前記インク組成物が、活性エネルギー線硬化型インク組成物である請求項1記載の表面保護層組成物。
- [請求項3] 前記シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂／前記カーボネート変性ウレタン樹脂の質量比率が95／5～1／9である請求項1又は2に記載の表面保護層組成物。
- [請求項4] 前記シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂のガラス転移点（T_g）が-20℃以下である請求項1から3のいずれか一項に記載の表面保護層組成物。
- [請求項5] T_gが-20℃以下の前記カーボネート変性ウレタン樹脂を含む請求項1から4のいずれか一項に記載の表面保護層組成物。
- [請求項6] 前記表面保護層は、更にヒドラジド類を含む請求項1から5のいずれか一項に記載の表面保護層組成物。
- [請求項7] 前記表面保護層組成物は水系エマルジョンであり、前記シリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂の平均粒径が500nm以下である請求項1から6のいずれか一項に記載の表面保護層組成物。
- [請求項8] エラストマー基材上又はヤング率が0.001MPa以上30MPa以下である基材と、
- 前記基材上に形成される、インク組成物の硬化膜である加飾層と、
- 前記加飾層上に形成される表面保護層と、を備え、
- 前記表面保護層は、請求項1から7のいずれか一項に記載の表面保

護層組成物の硬化膜である加飾体。

[請求項9] 前記インク組成物が、ベンゼン環に置換基を有していてもよいフェノキシ（ポリ）アルキレングリコール（メタ）アクリレートを含む請求項8に記載の加飾体。

[請求項10] エラストマー基材上又はヤング率が0.001MPa以上30MPa以下である基材上に加飾層と表面保護層を形成するための、加飾層用インキと表面保護層用インキとのインキセットであって、
前記加飾層用インキがインク組成物であり、
表面保護層用インキが請求項1から7のいずれか一項に記載の表面保護層組成物である、インキセット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/065887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D133/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, B41M7/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, C09D175/04(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D133/00, B32B27/30, B32B27/40, B41M7/02, C09D5/02, C09D7/12, C09D11/00, C09D175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-316443 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 December 1995 (05.12.1995), claims 1, 2; examples 10 to 14 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-160320 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 June 2002 (04.06.2002), claims 1 to 5; examples 1, 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2006-205709 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims 1 to 9; example 1 (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 August, 2014 (14.08.14)	Date of mailing of the international search report 26 August, 2014 (26.08.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065887

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-230404 A (Kabushiki Kaisha Seven Corporation), 17 November 2011 (17.11.2011), claims 1 to 8; paragraph [0030]; fig. 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2011-162703 A (Seiko Epson Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1 to 10; examples 1 to 10 & US 2011/0200794 A1 & CN 102161849 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D133/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, B41M7/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, C09D175/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D133/00, B32B27/30, B32B27/40, B41M7/02, C09D5/02, C09D7/12, C09D11/00, C09D175/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-316443 A（日本ペイント株式会社）1995.12.05, 請求項1、2、実施例10-14（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2002-160320 A（日立化成工業株式会社）2002.06.04, 請求項1-5、実施例1、2（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2006-205709 A（大日本印刷株式会社）2006.08.10, 請求項1-9、実施例1（ファミリーなし）	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.08.2014	国際調査報告の発送日 26.08.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 増永 淳司	4V 4511
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-230404 A (株式会社セブンコーポレーション) 2011.11.17, 請求項1-8、段落【0030】、図1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-162703 A (セイコーエプソン株式会社) 2011.08.25, 請求項1-10、実施例1-10 & US 2011/0200794 A1 & CN 102161849 A	1-10