(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
2025年5月22日(22.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/105280 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/101 (2014.01) *C09D 11/30* (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01) *D06P 5/30* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/039583

(22) 国際出願日： 2024年11月7日(07.11.2024)

(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 2023-195828 2023年11月17日(17.11.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 (JP).

(72) 発明者: 牧之内 貴仁(**MAKINOUCHI, Takahito**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 稲葉 圭佑(**INABA, Keisuke**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 酒谷 修平(**SAKATANI, Shuuhei**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 佐々木 佑輔(**SASAKI, Yuusuke**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 中川 智子(**NAKAGAWA, Tomoko**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 五郎丸 志保(**GOROUMARU, Shiho**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 河西 健吾(**KASAI, Kengo**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP). 徐 宇清(**XU, Yuqing**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 重野 剛，外(**SHIGENO, Tsuyoshi** et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９階 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) **Title:** ULTRAVIOLET-CURABLE COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT, CURED PRODUCT, ULTRAVIOLET-CURABLE INK, METHOD FOR PRODUCING PRINTED MATTER, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称： 紫外線硬化性組成物、硬化物の製造方法、硬化物、紫外線硬化性インク、印刷物の製造方法、及び印刷物

(57) **Abstract:** Provided is an ultraviolet-curable composition containing at least a radical-polymerizable compound, a polymerization initiator, and a solvent, wherein the radical-polymerizable compound does not contain an emulsion polymer, is present as particles, and further contains resin particles having a urethane skeleton. The resin particles having a urethane skeleton do not have a polymerizable functional group and have a glass transition temperature of -10°C or lower. Also provided is an ultraviolet-curable composition containing a radical-polymerizable compound, resin particles having a urethane skeleton, a polymerization initiator, a surfactant, and a solvent, wherein the radical-polymerizable compound is present as particles, the resin particles having a urethane skeleton do not have a polymerizable functional group and have a glass transition temperature of -10°C or lower, and the surfactant is a silicone-based surfactant.

(57) 要約：少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性化合物が、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、さらに、ウレタン骨格を有する樹脂粒子を含有し、前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下である、紫外線硬化性組成物。ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含む、紫外線硬化性組成物。

WO 2025/105280 A1

［続葉有］

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

紫外線硬化性組成物、硬化物の製造方法、硬化物、紫外線硬化性インク、印刷物の製造方法、及び印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクに関する。本発明はまた、この紫外線硬化性組成物を硬化してなる硬化物及び紫外線硬化性インクを硬化してなる印刷物に関する。

背景技術

[0002] インク、接着剤、コーティング剤などの分野では、有機溶剤が多く配合されている製品を使用する際の、作業時の労働安全衛生、大気汚染などが問題とされている。その解決手段の一つとして水系化が求められている。ただし、水系の製品は、有機溶剤を使用した製品に比べ、塗膜の耐水性、耐溶剤性、硬度が不十分な場合がある。その解決策として、水系の製品に紫外線で硬化する成分を配合して紫外線硬化性組成物とし、これを塗布後、紫外線を照射して硬化させて塗膜とするという方法がある（例えば、特許文献１，２）。

[0003] 前記製品のうちインクについては、近年特にインクジェットプリンター用インクの需要が高まっている。インクジェットプリンターは、フルカラー化が容易である、騒音が少ない、高解像度の画像が低価格で得られる、高速印刷ができる、平面に限らず曲面等にも印刷できる、大面積にも容易に印刷できる、などの特徴を有する。そのため、インクジェットプリンターは、パーソナルユースに限らず、近年では、サイン用途、ウィンドウフィルム、ポスター、カーラッピング、壁紙等、商業用インクジェットプリンターとして急速に普及しつつある。

[0004] 商業用インクジェットプリンターでは、印刷物の（１）高画質性、（２）高塗膜性、（３）高速印刷性、（４）基材汎用性、（５）環境・安全性など

の特性が要求される。大面積の印刷物や屋外使用の印刷物を印刷する場合には、商業用インクジェットプリンターは更に印刷膜の耐水性、耐アルコール性、塗膜強度、耐光性などに優れた塗膜性能が要求される。

[0005] 従来、商業用インクジェットプリンターの印刷用インクとしては、顔料を水系媒体に分散させた水系インク；有機溶剤に顔料と紫外線硬化性モノマーを分散ないし溶解させた溶剤ＵＶインク；無溶剤で紫外線硬化性モノマーに顔料を分散させた無溶剤ＵＶインク；水系媒体に顔料と樹脂を分散させた水系ラテックスインク；水系媒体に顔料とＵＶ硬化性オリゴマーを分散させた紫外線硬化性水系インク（特許文献１，２）などが存在する。

[0006] この中でも、紫外線硬化性水系インクは、全ての特性を比較的バランスよく備えるものである。しかし、水系インクジェットインクでは、基材にインクを定着させるために高温度で長時間の加熱を必要とするという課題がある。基材に対するインクの定着が不十分であると、例えば布地の場合、洗濯堅牢度が劣り、印刷物の色落ちの原因となる。

[0007] インクの定着に高温長時間の加熱が必要という課題を解決し得る水系インクジェットインクとして、重合性化合物を粒子（重合性官能基を有する樹脂粒子）として含有させたインクが提案されている。

しかし、従来提案されているインク組成では、低温度での短時間加熱において洗濯堅牢度を十分に改善することはできていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００４－２０９９７６号公報

特許文献2：特開２０１３－１９９１１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、基材へのインクの定着に高温長時間の加熱を必要とすることなく、洗濯堅牢度の高い印刷物を得ることができる水系インクジェット

インクを提供することができる紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、重合性官能基を有する樹脂粒子と、重合性官能基を有さず且つガラス転移温度（Ｔｇ）が－１０℃以下であるウレタン骨格を有する樹脂粒子を併用することで、インクの定着に高温長時間の加熱を必要とすることなく、洗濯堅牢度の高い印刷物を得ることができる水系インクジェットインクを実現することができることを見出した。

本発明は、以下を要旨とする。

[0011] ［１］ 少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、

前記ラジカル重合性化合物が、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、

さらに、ウレタン骨格を有する樹脂粒子を含有し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下である、紫外線硬化性組成物。

[0012] ［２］ ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、

前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、

前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含む、紫外線硬化性組成物。

[0013] ［３］ 前記ラジカル重合性化合物が（メタ）アクリレートを含む、［１］又は［２］に記載の紫外線硬化性組成物。

[0014] ［４］ 前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の含有量が、前記紫外線硬化性組成物の全質量に対して０．１質量％以上１０質量％以下である、［１］～［３］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0015] ［５］　前記ラジカル重合性化合物の含有量が、前記紫外線硬化性組成物の全質量に対して５質量％以上２０質量％以下である、［１］～［４］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0016] ［６］　前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である、［１］～［５］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0017] ［７］　前記ラジカル重合性化合物がウレタン結合を有する、［１］～［６］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0018] ［８］　前記溶媒が水を含む、［１］～［７］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0019] ［９］　前記溶媒がさらに水溶性有機溶剤を含み、水と水溶性有機溶剤の質量割合（水：水溶性有機溶剤）が１：０．０５～１：１．５である、［８］に記載の紫外線硬化性組成物。

[0020] ［１０］　前記溶媒以外の全固形分の濃度が５質量％以上２３質量％以下である、［１］～［９］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0021] ［１１］　インクジェットインク用である、［１］～［１０］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0022] ［１２］　［１］～［１１］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物を基材表面に塗布または印刷したのち、前記基材に活性エネルギー線を照射する、硬化物の製造方法。

[0023] ［１３］　［１］～［１１］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

[0024] ［１４］　少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤、着色剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性インクであって、

前記ラジカル重合性化合物が、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、

さらに、ウレタン骨格を有する樹脂粒子を含有し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガ

ラス転移温度が－１０℃以下である、紫外線硬化性インク。

[0025] ［１５］　ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、着色剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性インクであって、

前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、

前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含む、紫外線硬化性インク。

[0026] ［１６］　前記ラジカル重合性化合物が（メタ）アクリレートを含む、［１４］又は［１５］に記載の紫外線硬化性インク。

[0027] ［１７］　前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の含有量が、前記紫外線硬化性インクの全質量に対して０．１質量％以上１０質量％以下である、［１４］～［１６］のいずれかに記載の紫外線硬化性インク。

[0028] ［１８］　前記ラジカル重合性化合物の含有量が、前記紫外線硬化性インクの全質量に対して５質量％以上２０質量％以下である、［１４］～［１７］のいずれかに記載の紫外線硬化性インク。

[0029] ［１９］　前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である、［１４］～［１８］のいずれかに記載の紫外線硬化性組成物。

[0030] ［２０］　前記ラジカル重合性化合物がウレタン結合を有する、［１４］～［１９］のいずれかに記載の紫外線硬化性インク。

[0031] ［２１］　前記溶媒が水を含む、［１４］～［２０］のいずれかに記載の紫外線硬化性インク。

[0032] ［２２］　前記溶媒がさらに水溶性有機溶剤を含み、水と水溶性有機溶剤の質量割合（水：水溶性有機溶剤）が１：０．０５～１：１．５である、［２１］に記載の紫外線硬化性インク。

[0033] ［２３］　前記溶媒以外の全固形分の濃度が５質量％以上２３質量％以下で

ある、［１４］～［２２］のいずれかに記載の紫外線硬化性インク。

[0034] ［２４］　インクジェット印刷用である、［１４］～［２３］のいずれかに記載の紫外線硬化性インク。

[0035] ［２５］　［１４］～［２４］のいずれかに記載の紫外線硬化性インクを基材表面に塗布または印刷したのち、前記基材に活性エネルギー線を照射する、印刷物の製造方法。

[0036] ［２６］　［１４］～［２４］のいずれかに記載の紫外線硬化性インクを硬化してなる印刷物。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、インクの定着に高温長時間の加熱を必要とすることなく、洗濯堅牢度の高い印刷物を得ることができる水系インクジェットインクを提供することができる紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクが提供される。

発明を実施するための形態

[0038] 以下に、本発明の一実施形態を説明する。但し、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

[0039] 本発明において「Ｘ～Ｙ」（Ｘ，Ｙは任意の数字）と表現した場合、特記しない限り「Ｘ以上Ｙ以下」の意図と共に、「好ましくはＸより大きい」及び「好ましくはＹより小さい」の意図を包含する。

本発明において、「Ｘ以上」（Ｘは任意の数字）或いは「Ｙ以下」（Ｙは任意の数字）と表現した場合、「Ｘより大きいことが好ましい」或いは「Ｙ未満であることが好ましい」旨の意図も包含する。

[0040] 〔紫外線硬化性組成物〕

本発明の第１の実施形態に係る紫外線硬化性組成物（以下、「紫外線硬化性組成物Ｉ」と称す場合がある。）は、少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性化合物が、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、さらに、ウレタン骨格を有する樹脂（以下、「ウレタン樹脂」と称す場合がある。）

粒子を含有し、前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であることを特徴とする。

[0041] 本発明の第２の実施形態に係る紫外線硬化性組成物（以下、「紫外線硬化性組成物II」と称す場合がある。）は、ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含むことを特徴とする。

[0042] 以下において、紫外線硬化性組成物Ｉと紫外線硬化性組成物IIを「本発明の紫外線硬化性組成物」又は「本発明の組成物」と総称する場合がある。

[0043] 本発明の紫外線硬化性組成物の使用形態は特に限定されず、コーティング材料、接着剤、塗料、クリアインク等に用いることができる。

[0044] 本発明の紫外線硬化性組成物に、後述の着色剤を添加して紫外線硬化性インク（以下、「本発明の紫外線硬化性インク」又は「本発明のインク」と称す場合がある。）を調製することができる。添加する着色剤は１色でも２色以上でもよい。任意で２色以上の着色剤を添加することで、インクの色味を所望の色味に調整することができる。

[0045] 本発明の第１の実施形態に係る紫外線硬化性インク（以下、「紫外線硬化性インクＩ」と称す場合がある。）は、少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤、着色剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性インクであって、前記ラジカル重合性化合物、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、さらに、ウレタン骨格を有する樹脂粒子を含有し、前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であることを特徴とする。

[0046] 本発明の第２の実施形態に係る紫外線硬化性インク（以下、「紫外線硬化性インクII」と称す場合がある。）は、ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、着色剤及び溶媒を含有する

紫外線硬化性インクであって、前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含むことを特徴とする。

[0047] 以下において、紫外線硬化性インクＩと紫外線硬化性インクIIを「本発明の紫外線硬化性インク」又は「本発明のインク」と総称する場合がある。

[0048] 本発明のインクは、インクジェット印刷用に好適に用いられる。

[0049] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、紫外線硬化性であるが、硬化に用いる活性エネルギー線は紫外線に何ら限定されるものではない。

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクを硬化する際は、活性エネルギー線による硬化に限らず、例えば熱によって硬化させてもよい。

[0050] ［メカニズム］

＜従来のインクの課題＞

樹脂粒子を有するインクは、基材着弾後に溶媒の蒸発に伴う分散粒子の濃縮が生じることで粒子の変形・融着が起こり、融着粒子間でポリマー鎖の相互拡散が生じ、塗膜が形成される。しかし、乾燥が不十分であると分散粒子の濃縮が起こらない。乾燥が十分でもポリマー粒子の耐熱性が高いと粒子の変形が起きない。このため、均一な塗膜が形成できないといった課題がある。

このため、従来のインクでは均一な塗膜形成のために高温長時間の加熱が必要であり、加熱が不十分であると、均一な塗膜形成がなされず十分な塗膜強度や基材密着性が得られない。この結果、印刷物の洗濯堅牢度が劣るものとなっていた。

[0051] ＜重合性官能基を有さない、Ｔｇが－１０℃以下のウレタン樹脂粒子の添加で上記課題を解決できる理由＞

本発明者の検討により、重合性官能基を有する樹脂粒子と、重合性官能基を有さず且つＴｇが－１０℃以下であるウレタン骨格を有する樹脂粒子を併

用することで、前記課題を解決できることが分かった。

その理由の詳細は明らかではないが、以下の通り考えられる。

ウレタン樹脂の持つウレタン結合の部位が布帛等の基材が有する官能基（例えば、綿のセルロースのヒドロキシル基）と水素結合を形成することで、インクと布帛等の基材表面との密着性向上に寄与する。

また、Ｔｇが－１０℃以下のウレタン樹脂粒子を使用することで、常温付近でウレタン樹脂の分子鎖の大半がゴム状態として存在し、力学的に比較的柔軟な状態を呈する。この結果、繊維上でのインク塗膜の割れを起こしにくくなる。

同時に、Ｔｇが低いことから、溶媒が乾燥する事でウレタン樹脂粒子同士が常温付近でも容易に融着することが考えられる。そのため、基材にインクが付与された後に紫外線硬化させることで、紫外線硬化による堅牢性とウレタン樹脂による密着性の両方が発現される。この結果、洗濯堅牢度の高いインク塗膜を形成することができる。

[0052] ［ラジカル重合性化合物］

本発明で用いるラジカル重合性化合物のイオン性の有無は特に制限はなく、ノニオン性であっても、イオン性（アニオン性、カチオン性又は両性）であってもよい。本発明で用いるラジカル重合性化合物は、他の材料と同じイオン性であるか、ノニオン性であることにより、他の材料との凝集を抑制して紫外線硬化性組成物や紫外線硬化性インクの保存安定性を高めることができる。

ここで、ノニオン性とは、例えば、当該ラジカル重合性化合物の親水基が水中でイオン解離しないエーテル結合や水酸基で構成されていることを意味する。イオン性（アニオン性、カチオン性又は両性）とは、例えば、当該ラジカル重合性化合物が水中でイオン解離しうるカルボキシ基やアミノ基を有することを意味する。より具体的には、アニオン性のラジカル重合性化合物としては、例えば、カルボキシ基を含有するラジカル重合性化合物が挙げられる。

[0053] ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性基を分子内に１個以上有するものであれば特に限定されない。分子内に有するラジカル重合性基の数は２個以上が好ましく、３個以上がより好ましく、他方、１５個以下が好ましい。

[0054] ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、ビニルエーテル基等が挙げられる。その中でも、ラジカル重合のしやすさの観点から、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

即ち、本発明で用いるラジカル重合性化合物は、以下に記載する（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。本発明で用いるラジカル重合性化合物が（メタ）アクリレートを含むことで、後述のウレタン樹脂粒子との併用において、洗濯堅牢性においてより高い効果が奏される。

[0055] 本発明において「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。「（メタ）アクリロイル」についても同様である。

[0056] ラジカル重合性化合物は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0057] ラジカル重合性化合物として（メタ）アクリロイル基を分子内に１個有するラジカル重合性基を有する化合物は、特に限定されない。前記ラジカル重合性化合物としては、例えば、イソアミル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル－ジグリコール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－

ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ラクトン変性可とう性（メタ）アクリレート、ｔ－ブチルシクロヘキシル（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、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート及びイソボルニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0058] ラジカル重合性化合物として（メタ）アクリロイル基を分子内に２個有するラジカル重合性基を有する化合物としては、特に限定されない。前記ラジカル重合性化合物としては、例えば、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジメチロール－トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのＥＯ（エチレンオキサイド）付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのＰＯ（プロピレンオキサイド）付加物ジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、及びポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0059] ラジカル重合性化合物として（メタ）アクリロイル基を分子内に３個以上有するラジカル重合性基を有する化合物としては、特に限定されない。前記ラジカル重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）ア

クリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセリンエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリペタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ（メタ）アクリレート、ポリペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0060] ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性基を分子内に１個以上有するオリゴマー又はポリマーを用いることもできる。中でも、（メタ）アクリロイル基を分子内に１個以上有するオリゴマー又はポリマーが好ましい。（メタ）アクリロイル基を分子内に１個以上有するオリゴマー又はポリマーとしては、特に限定されない。前記オリゴマー又はポリマーとしては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、アクリル樹脂（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、オリゴ（メタ）アクリレート、アルキド（メタ）アクリレート、及びポリオール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0061] 本発明で用いるラジカル重合性化合物は、紫外線硬化性組成物又は紫外線硬化性インク中で、粒子として存在する。

本発明において「粒子として存在する」とは、粒度分布計（例えば、ＮＡＮＯＴＲＡＣ　ＷＡＶＥII：マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて動的光散乱法により粒径分布を測定した際、粒径が１ｎｍより大きい領域にピークが観測されることを意味する。また、本発明においては、ラジカル重合性化合物が粒子として存在していれば、凝集があっても、粒子内に他物質を含んでいても、「粒子として存在する」状態に包含される。

[0062] ラジカル重合性化合物が紫外線硬化性組成物又は紫外線硬化性インク中で

粒子として存在することで、基材が布帛等の吸水性基材であっても浸透し過ぎず表面近傍に留まることができる。その結果、画像濃度の低下を抑制することができ、かつ、耐水性や耐摩擦性などの各種耐性に優れた硬化物又は印刷物を形成することができる。

[0063] また、本発明で用いるラジカル重合性化合物は非水溶性であることが好ましい。ここで、「非水溶性」とは、重合性化合物の２５℃における水に対する溶解度が０．１ｇ／ｍＬ未満であることを意味する。水に対する溶解度は、ラジカル重合性化合物が有する親水性官能基の種類や含有量により調整することができる。

非水溶性のラジカル重合性化合物は、水系媒体中に粒子として存在することができる。

[0064] ラジカル重合性化合物が安定して粒子として存在するため、ラジカル重合性化合物としては両親媒性ラジカル重合性化合物を用いてもよい。両親媒性ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性基と親水基を有する化合物であれば特に限定されない。両親媒性ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性基として（メタ）アクリロイル基やビニルエーテル基を有し、かつ、親水基としてポリアルキレングリコールやイオン性基を有する、マクロモノマー又はウレタン（メタ）アクリレート、後述するポリイソシアネート化合物（Ａ）と下記化合物（Ｂ’）と下記化合物（Ｃ’）とを反応させることにより製造される化合物等が挙げられる。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を含有し、ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な化合物

化合物（Ｃ’）：ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な水溶性化合物

[0065] ポリイソシアネート化合物（Ａ）と化合物（Ｂ’）と化合物（Ｃ’）とを反応させることにより製造される化合物について、以下にさらに詳しく述べる。

[0066] 化合物（Ｂ’）のポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な構造は、

水酸基、カルボキシ基、アミノ基が挙げられる。重合性不飽和結合としては、炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合が挙げられ、中でも炭素－炭素二重結合が好ましい。より具体的には、ビニル基、（メタ）アクリロイル基等に由来する炭素－炭素二重結合が挙げられる。

[0067] 化合物（C’）における水溶性化合物には、水溶性ポリマーが包含される。化合物（C’）としては、具体的には、ポリグリセリン、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、ポリアミン、４級アミノ化ポリスチレン、スルホン化ポリスチレン、ポリエーテル、ポリアルキレングリコール等が挙げられる。中でも、ポリグリセリン、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールが好ましく、ポリアルキレングリコールが特に好ましい。これらの水溶性化合物はそれぞれ、共重合体であってもよい。化合物（C’）は、このような水溶性化合物の構造と、ポリイソシアネート化合物（A）と結合可能な構造を有する。ここで“ポリイソシアネート化合物（A）と結合可能な構造”は、前記の化合物（B’）と同様である。

ポリイソシアネート化合物（A）、化合物（B’）及び化合物（C’）は、その他の構造を付加的に有していてもよい。

[0068] ＜ポリイソシアネート化合物（A）＞

ポリイソシアネート化合物（A）は、イソシアネート基を１分子中に合計２個以上有する化合物である。

[0069] ポリイソシアネート化合物（A）の種類は特に制限されず、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。中でも、ポリイソシアネート化合物（A）は、ポリイソシアネートの三量体化合物を含むことが耐候性と硬度の観点から好ましい。

[0070] 鎖状脂肪族ポリイソシアネートは、鎖状脂肪族構造と２個以上のイソシアネート基を有する化合物である。鎖状脂肪族ポリイソシアネートは、耐候性、延伸性の観点から好ましい。鎖状脂肪族ポリイソシアネートにおける鎖状脂肪族構造は、特に限定されないが、炭素数１以上１２以下、好ましくは１以上６以下の直鎖又は分岐のアルキレン基が好ましい。鎖状脂肪族ポリイソ

シアネートとしては、例えば、テトラメチ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物が挙げられる。

[0071] 芳香族ポリイソシアネートは、芳香族構造と２個以上のイソシアネート基を有する化合物である。芳香族ポリイソシアネートは、硬化物の強度の観点から好ましい。芳香族ポリイソシアネートにおける芳香族構造は、特に限定されないが、炭素数６以上１３以下の芳香族構造が好ましい。芳香族ポリイソシアネートとしては、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、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物が挙げられる。

[0072] 脂環式ポリイソシアネートは、脂環式構造と２個以上のイソシアネート基を有する化合物である。脂環式ポリイソシアネートにおける脂環式構造は、特に限定されないが、その炭素数は通常５以上、好ましくは６以上で、通常１５以下、好ましくは１４以下、さらに好ましくは１３以下である。脂環式構造は、シクロアルキレン基が特に好ましい。脂環式ポリイソシアネートとしては、例えば、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、シクロヘキサンジイソシアネート、ビス（イソシアネートシクロヘキシル）メタン、イソホロンジイソシアネート等の脂環式構造を有するジイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物が挙げられる。

[0073] これらのポリイソシアネート化合物（Ａ）の１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

ポリイソシアネート化合物（Ａ）として、鎖状脂肪族構造、芳香族構造、脂環式構造のうち２種以上の構造を有するポリイソシアネートを用いることもできる。

[0074] ポリイソシアネート化合物（Ａ）としては、特に基材との密着性の観点から、イソシアネート基を３個以上有するものが好ましく、一方、６個以下有

するものが好ましい。ポリイソシアネート化合物（Ａ）としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート等から３量化反応で得られた３量体が好ましく、特にヘキサメチレンジイソシアネートの３量体が好ましい。

[0075] ＜化合物（Ｂ’）＞

化合物（Ｂ’）は、重合性不飽和結合を含有し、ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な化合物である。

[0076] 紫外線硬化性、定着性、水分散安定性、耐溶剤性等に優れることから、化合物（Ｂ’）は、水酸基含有（メタ）アクリレートであることが好ましい。化合物（Ｂ’）が水酸基含有（メタ）アクリレートであると、水酸基含有（メタ）アクリレートの水酸基とポリイソシアネート化合物（Ａ）のイソシアネート基が反応し、ウレタン結合を形成することができる。さらに、水酸基含有（メタ）アクリレートが水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であると、良好な架橋構造を形成し、耐汚染性、耐摩耗性等の硬化物の物性を良好なものとすることができるので好ましい。

[0077] 水酸基含有（メタ）アクリレートにおける水酸基の数は、好ましくは３個以下、より好ましくは２個以下、更に好ましくは１個である。

水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）における（メタ）アクリロイル基の数の上限は、好ましくは８個以下、より好ましくは６個以下である。一方下限は、好ましくは２個以上、より好ましくは３個以上である。

[0078] 水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）としては、例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１，３－ジメタクリロキシプロパン、２－ヒドロキシ－３－アクリロイロキシプロピルメタクリレート等が挙

げられる。

[0079] これらの水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0080] 水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）としては、特に得られる硬化物の強度の観点から、１個の水酸基と３個以上５個以下の（メタ）アクリロイル基を有するもの、例えばジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。特に良好な架橋構造を形成して硬化膜の機械的強度を高めることから、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）としてはジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0081] ＜化合物（Ｃ’）＞

化合物（Ｃ’）は、ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な水溶性化合物である。

[0082] 化合物（Ｃ’）としては、前述の通り、水溶性ポリマーが挙げられ、中でも、ポリアルキレングリコール（Ｃ）が特に好ましい。ポリアルキレングリコール（Ｃ）の水酸基は、ポリイソシアネート化合物（Ａ）のイソシアネート基と反応してウレタン結合を形成することができる。

[0083] ポリアルキレングリコール（Ｃ）としては、限定されないが、モノ置換の構造が好ましい。すなわち、グリコールのうち一方の水酸基は置換されていることが好ましい。置換構造としては、イソシアネートと結合しない構造であることが好ましい。

ポリアルキレングリコール（Ｃ）は、モノ置換の構造である化合物と、モノ置換の構造ではない化合物との混合物であってもよい。

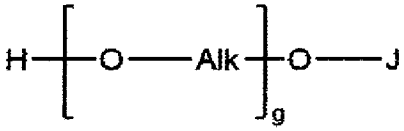
[0084] ポリアルキレングリコール（Ｃ）の分子量（単一でない場合は数平均分子量を意味する）は限定されないが、通常、１００以上、好ましくは２００以上であり、通常５０００以下、好ましくは２０００以下である。

[0085] ポリアルキレングリコール（Ｃ）の中でも、ポリアルキレングリコールモノ置換エーテルが好ましく、ポリアルキレングリコールモノ置換エーテルの

中でも、エーテル部分にイオン性の置換基を含まないポリアルキレングリコールモノ置換エーテルがより好ましい。ポリアルキレングリコール（Ｃ）としては、例えば、下記式（１）で表されるものがさらに好ましい。

[0086] [化1]

式（１）



式（１）中、Ａｌｋはアルキレン基、Ｊはアルキル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、アシル基、水素原子のいずれかである。ｇは２以上の整数である。

[0087] 式（１）におけるＡｌｋは、炭素数１以上３以下のアルキレン基が好ましく、その中でも、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基がより好ましく、保存安定性の観点から、エチレン基がさらに好ましい。

硬化物の強度の観点から、Ｊは（メタ）アクリロイル基、アリル基又はアシル基であることが好ましく、アリル基であることがより好ましい。

[0088] 式（１）におけるｇは、得られる硬化物の強度の観点から、通常２以上、好ましくは５以上、より好ましくは６以上であり、通常５００以下、好ましくは１００以下、より好ましくは５０以下である。

[0089] これらのポリアルキレングリコール（Ｃ）は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ポリアルキレングリコール（Ｃ）は、異なる分子量（前記式（１）中のｇが異なる化合物）の混合物であってもよい。

[0090] ラジカル重合性化合物が、本発明の組成物又は本発明のインク中で安定して粒子として存在するため、ラジカル重合性化合物は、下記化合物（Ｄ）と下記化合物（Ｅ）とを反応させることに得られる構造を含まないことが好ましい。

化合物（Ｄ）：第３級アミン又はその塩、若しくは第４級アンモニウム塩

化合物（Ｅ）：重合性不飽和結合及びグリシジル基を有する化合物

[0091] ＜重量平均分子量＞

ラジカル重合性化合物がポリマーの場合、硬化物の性能及び取り扱い性の

観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の重量平均分子量は好ましくは１，０００以上、より好ましくは２，０００以上であり、好ましくは１００，０００以下、より好ましくは５０，０００以下である。ただし、市販品であればカタログ値を採用することができる。

[0092] ＜平均粒径＞

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおいて、ラジカル重合性化合物は粒子として存在する。当該粒子の平均粒径は１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることがより好ましい。ラジカル重合性化合物の平均粒径が上記の範囲内であると分散安定性が良好となる。

[0093] ラジカル重合性化合物の平均粒径は、例えば、動的光散乱法による粒径測定機によって測定された体積平均粒径（D_{50}）である。

[0094] 後掲の実施例では、ラジカル重合性化合物水分散液中のラジカル重合性化合物粒子の平均粒径を測定しているが、この水分散液中のラジカル重合性化合物粒子の平均粒径と、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インク中のラジカル重合性化合物粒子の平均粒径とはほぼ同等である。

上記のラジカル重合性化合物の平均粒径は、当該ラジカル重合性化合物粒子としての粒径（一次粒径）を意味する。

[0095] ［ウレタン骨格を有する樹脂粒子］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、ウレタン骨格を有する樹脂粒子（ウレタン樹脂粒子）を含有する。このウレタン樹脂粒子は重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度（Ｔｇ）が－１０℃以下である。

[0096] ウレタン樹脂粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は、前述のウレタン樹脂によるインク塗膜の密着性向上の効果の観点から－２０℃以下が好ましく、－３０℃以下がより好ましく、－４０℃以下がさらに好ましく、－５０℃以下が特に好ましい。

一方、ウレタン樹脂粒子のＴｇの下限は、液安定性の観点から通常－１００℃以上であり、好ましくは－８０℃以上である。

[0097] ウレタン樹脂粒子のＴｇは後述の実施例の項に記載の方法で測定することができる。具体的には、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）測定で得られた吸発熱量と温度のグラフから、２度目の昇温過程において観測される階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる温度をＴｇとする。階段状変化とは、ＤＳＣ曲線において、曲線がそれまでの低温側のベースラインから離れ新たな高温側のベースラインに移行するまでの部分を示す。

[0098] ウレタン樹脂粒子の平均粒径は１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることがより好ましい。ウレタン樹脂粒子の平均粒径が上記の範囲内であると分散安定性が良好となる。

ここで、ウレタン樹脂粒子の平均粒径は、例えば、動的光散乱法による粒径測定機によって測定された体積平均粒径（D_{50}）である。ただし、市販品であればカタログ値を採用することができる。

上記のウレタン樹脂粒子の平均粒径は、当該ウレタン樹脂粒子としての粒径（一次粒径）を意味する。

[0099] ウレタン樹脂粒子のイオン性は、ノニオン性、アニオン性又はカチオン性のいずれであってもよい。その中でも、ウレタン樹脂粒子のイオン性は、ノニオン性又はアニオン性が好ましい。

[0100] ウレタン樹脂粒子は、ウレタン樹脂粒子の水分散液として市販されているものを用いることができる。本発明に好適な市販のウレタン樹脂粒子としては、例えば、タケラック（登録商標）Ｗ－６１１０、タケラック（登録商標）ＷＳ－６０２１(三井化学株式会社製)、ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ５３、ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ５６、ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ８７５５、ＩＭＰＲＡＮＩＬ（登録商標）ＤＬ３０４０、ＩＭＰＲＡＮＩＬ（登録商標）ＤＬＩ、ＮｅｏＲｅｚ（登録商標）Ｒ－６００（住化コベストロウレタン株式会社製）、スーパーフレックス（登録商標）３００、スーパーフレックス（登録商標）４６０、スーパーフレックス（

登録商標）５００M、スーパーフレックス（登録商標）Ｅ－２０００（第一工業製薬株式会社製）、ＤＡＯＴＡＮ（登録商標）ＴＷ　６４５０／３０ＷＡ（ダイセル・オルネクス株式会社製）、ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ（登録商標）ＵＷ－５００２Ｅ（ＵＢＥ株式会社製）、アデカボンタイター（登録商標）ＨＵＸ－３７０、アデカボンタイター（登録商標）ＨＵＸ－５６４、アデカボンタイター（登録商標）ＨＵＸ－５６７（株式会社ＡＤＥＫＡ製）などが挙げられる。ただし、本発明に用いることができるウレタン樹脂粒子は、以上のものに何ら限定されるものではない。

[0101] これらのウレタン樹脂粒子は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0102] ［着色剤］

本発明の紫外線硬化性インクは、着色剤を含む。

本発明の紫外線硬化性インクに用いられる着色剤としては、インクに用いられる着色剤として公知の各種染料又は顔料を用いることができる。紫外線を照射すること及び印刷画像の長期保存耐久性の観点から、着色剤としては、顔料を使用することが好ましい。

[0103] ＜染料＞

本発明で用いることのできる染料としては特に制限はなく、酸性染料、直接染料、反応性染料等の水溶性染料、分散染料等が挙げられる。この中では、アニオン性染料が好ましい。

[0104] （水溶性染料）

水溶性染料としては、例えば、アゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料、フタロシアニン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料等が挙げられる。その具体的化合物は以下に示す通りであるが、これら例示した化合物に限定されるものではない。

[0105] 〈Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー〉

１、３、１１、１７、１８、１９、２３、２５、３６、３８、４０、４２、４４、４９、５９、６１、６５、６７、７２、７３、７９、９９、１０４

、１１０、１１４、１１６、１１８、１２１、１２７、１２９、１３５、１３７、１４１、１４３、１５１、１５５、１５８、１５９、１６９、１７６、１８４、１９３、２００、２０４、２０７、２１５、２１９、２２０、２３０、２３２、２３５、２４１、２４２、２４６

〈Ｃ．Ｉ．アシッドオレンジ〉

３、７、８、１０、１９、２４、５１、５６、６７、７４、８０、８６、８７、８８、８９、９４、９５、１０７、１０８、１１６、１２２、１２７、１４０、１４２、１４４、１４９、１５２、１５６、１６２、１６６、１６８

〈Ｃ．Ｉ．アシッドレッド〉

８８、９７、１０６、１１１、１１４、１１８、１１９、１２７、１３１、１３８、１４３、１４５、１５１、１８３、１９５、１９８、２１１、２１５、２１７、２２５、２２６、２４９、２５１、２５４、２５６、２５７、２６０、２６１、２６５、２６６、２７４、２７６、２７７、２８９、２９６、２９９、３１５、３１８、３３６、３３７、３５７、３５９、３６１、３６２、３６４、３６６、３９９、４０７、４１５

〈Ｃ．Ｉ．アシッドバイオレット〉

１７、１９、２１、４２、４３、４７、４８、４９、５４、６６、７８、９０、９７、１０２、１０９、１２６

[0106] 〈Ｃ．Ｉ．アシッドブルー〉

１、７、９、１５、２３、２５、４０、６２、７２、７４、８０、８３、９０、９２、１０３、１０４、１１２、１１３、１１４、１２０、１２７、１２８、１２９、１３８、１４０、１４２、１５６、１５８、１７１、１８２、１８５、１９３、１９９、２０１、２０３、２０４、２０５、２０７、２０９、２２０、２２１、２２４、２２５、２２９、２３０、２３９、２４９、２５８、２６０、２６４、２７８、２７９、２８０、２８４、２９０、２９６、２９８、３００、３１７、３２４、３３３、３３５、３３８、３４２、３５０

〈Ｃ．Ｉ．アシッドグリーン〉

９、１２、１６、１９、２０、２５、２７、２８、４０、４３、５６、７３、８１、８４、１０４、１０８、１０９

〈Ｃ．Ｉ．アシッドブラウン〉

２、４、１３、１４、１９、２８、４４、１２３、２２４、２２６、２２７、２４８、２８２、２８３、２８９、２９４、２９７、２９８、３０１、３５５、３５７、４１３

〈Ｃ．Ｉ．アシッドブラック〉

１、２、３、２４、２６、３１、５０、５２、５８、６０、６３、１０７、１０９、１１２、１１９、１３２、１４０、１５５、１７２、１８７、１８８、１９４、２０７、２２２

[0107] 〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー〉

８、９、１０、１１、１２、２２、２７、２８、３９、４４、５０、５８、７９、８６、８７、９８、１０５、１０６、１３０、１３２、１３７、１４２、１４７、１５３

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトオレンジ〉

６、２６、２７、３４、３９、４０、４６、１０２、１０５、１０７、１１８

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド〉

２、４、９、２３、２４、３１、５４、６２、６９、７９、８０、８１、８３、８４、８９、９５、２１２、２２４、２２５、２２６、２２７、２３９、２４２、２４３、２５４

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトバイオレット〉

９、３５、５１、６６、９４、９５

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー〉

１、１５、７１、７６、７７、７８、８０、８６、８７、９０、９８、１０６、１０８、１６０、１６８、１８９、１９２、１９３、１９９、２００、２０１、２０２、２０３、２１８、２２５、２２９、２３７、２４４、２

４８、２５１、２７０、２７３、２７４、２９０、２９１

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトグリーン〉

２６、２８、５９、８０、８５

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラウン〉

４４、１０６、１１５、１９５、２０９、２１０、２２２、２２３

〈Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック〉

１７、１９、２２、３２、５１、６２、１０８、１１２、１１３、１１７、１１８、１３２、１４６、１５４、１５９、１６９

[0108] 〈Ｃ．Ｉ．ベイシックイエロー〉

１、２、１１、１３、１５、１９、２１、２８、２９、３２、３６、４０、４１、４５、５１、６３、６７、７０、７３、９１

〈Ｃ．Ｉ．ベイシックオレンジ〉

２、２１、２２

〈Ｃ．Ｉ．ベイシックレッド〉

１、２、１２、１３、１４、１５、１８、２３、２４、２７、２９、３５、３６、３９、４６、５１、５２、６９、７０、７３、８２、１０９

〈Ｃ．Ｉ．ベイシックバイオレット〉

１、３、７、１０、１１、１５、１６、２１、２７、３９

〈Ｃ．Ｉ．ベイシックブルー〉

１、３、７、９、２１、２２、２６、４１、４５、４７、５２、５４、６５、６９、７５、７７、９２、１００、１０５、１１７、１２４、１２９、１４７、１５１

〈Ｃ．Ｉ．ベイシックグリーン〉

１、４

〈Ｃ．Ｉ．ベイシックブラウン〉

１

[0109] 〈Ｃ．Ｉ．リアクティブイエロー〉

２、３、７、１５、１７、１８、２２、２３、２４、２５、２７、３７、

３９、４２、５７、６９、７６、８１、８４、８５、８６、８７、９２、９５、１０２、１０５、１１１、１２５、１３５、１３６、１３７、１４２、１４３、１４５、１５１、１６０、１６１、１６５、１６７、１６８、１７５、１７６

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブオレンジ〉

１、４、５、７、１１、１２、１３、１５、１６、２０、３０、３５、５６、６４、６７、６９、７０、７２、７４、８２、８４、８６、８７、９１、９２、９３、９５、１０７

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド〉

２、３、５、８、１１、２１、２２、２３、２４、２８、２９、３１、３３、３５、４３、４５、４９、５５、５６、５８、６５、６６、７８、８３、８４、１０６、１１１、１１２、１１３、１１４、１１６、１２０、１２３、１２４、１２８、１３０、１３６、１４１、１４７、１５８、１５９、１７１、１７４、１８０、１８３、１８４、１８７、１９０、１９３、１９４、１９５、１９８、２１８、２２０、２２２、２２３、２２８、２３５

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブバイオレット〉

１、２、４、５、６、２２、２３、３３、３６、３８

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー〉

２、３、４、５、７、１３、１４、１５、１９、２１、２５、２７、２８、２９、３８、３９、４１、４９、５０、５２、６３、６９、７１、７２、７７、７９、８９、１０４、１０９、１１２、１１３、１１４、１１６、１１９、１２０、１２２、１３７、１４０、１４３、１４７、１６０、１６１、１６２、１６３、１６８、１７１、１７６、１８２、１８４、１９１、１９４、１９５、１９８、２０３、２０４、２０７、２０９、２１１、２１４、２２０、２２１、２２２、２３１、２３５、２３６

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブグリーン〉

８、１２、１５、１９、２１

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブブラウン〉

２、７、９、１０、１１、１７、１８、１９、２１、２３、３１、３７、４３、４６

〈Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック〉

５、８、１３、１４、３１、３４、３９

〈Ｃ．Ｉ．フードブラック〉

１、２

[0110] ＜顔料＞

顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。

顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料；フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料；塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキ；ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料；カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄系顔料等の無機顔料；が挙げられる。顔料としては、アニオン性顔料が好ましい。

[0111] （有機顔料）

具体的な有機顔料を以下に例示する。

[0112] 〈マゼンタ又はレッド用顔料〉

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２２等

[0113] 〈オレンジ又はイエロー用顔料〉

Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５等

[0114] 〈グリーン又はシアン用顔料〉

Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７等

[0115] これらの染料や顔料は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0116] ［溶媒］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、溶媒を含む。溶媒としては、水を含むことが好ましく、さらに水溶性有機溶剤を含むことがより好ましい。

すなわち、本発明で用いる溶媒は、水と水溶性有機溶剤との混合物であることがより好ましい。

[0117] 水溶性有機溶剤は、保湿性や濡れ性を高めるための保湿溶剤として機能するものと、水系媒体として粘度調整や取り扱い性、インクジェットにおける吐出性の向上のために用いられるものとがある。両者は明確に区別されるものではなく、保湿溶剤として用いた水溶性有機溶剤も溶媒として機能する。

[0118] 本発明において水溶性有機溶剤とは、水への溶解性を有する化合物を意味し、水に対する溶解度は限定されないが、水に対し任意の割合で溶解し得る化合物が好ましい。また、単独では溶剤としての特性を有することが困難な化合物（例えば、常温で固体或いは粘度の高い化合物）であっても、水と均

一混合されることによって溶剤として用いることが可能な化合物であれば、水溶性有機溶剤に包含される。

[0119] 水溶性有機溶剤としては、例えば、多価アルコール類；多価アルコールアルキルエーテル類や多価アルコールアリールエーテル類などのエーテル類；含窒素複素環化合物；アミド類；アミン類；含硫黄化合物類；などが挙げられる。

[0120] 水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２－プロパンジオール（プロピレングリコール）、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、３－メチル－１，３－ブタンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，２－ペンタンジオール、１，３－ペンタンジオール、１，４－ペンタンジオール、２，４－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，３－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，５－ヘキサンジオール、グリセリン、１，２，６－ヘキサントリオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、エチル－１，２，４－ブタントリオール、１，２，３－ブタントリオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ペトリオール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシエチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、

ε－カプロラクタム、γ－ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、３－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、３－ブトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類；ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物；プロピレンカーボネート、炭酸エチレンなどが挙げられる。

[0121] これらの中でも、プロピレングリコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルが好ましい。

[0122] 水溶性有機溶剤としては、保湿溶剤として機能するだけでなく、良好な乾燥性が得られることから、沸点が２５０℃以下の有機溶剤を用いることが好ましい。

[0123] 水溶性有機溶剤としては、炭素数８以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物も好適に使用される。

[0124] 炭素数８以上のポリオール化合物の具体例としては、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールなどが挙げられる。

[0125] グリコールエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類などが挙げられる。

[0126] これらの水溶性有機溶剤は、１種のみを用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0127] ［重合開始剤］

本発明に用いる重合開始剤は、紫外線が照射されることにより受け取る光（紫外線）のエネルギーによって、活性種であるラジカルを生成し、ラジカル重合性化合物の光重合を開始させる光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。これにより、紫外線硬化性組成物あるいは紫外線硬化性インクが硬化する。

[0128] 重合開始剤は、ラジカル重合性化合物の粒子に内包されない状態で溶媒中に溶解していてもよく、ラジカル重合性化合物の粒子に内包された状態で溶媒中に含まれていてもよい。更には、これらの双方の状態で含まれていてもよい。

[0129] 重合開始剤としては、脂溶性の重合開始剤（以下、「脂溶性開始剤」と称す場合がある。）であっても、水溶性の重合開始剤（以下、「水溶性開始剤」と称す場合がある。）であってもよい。

ここで、「脂溶性開始剤」とは、紫外線硬化性オリゴマー等の重合性化合物に相溶したり、有機溶剤に溶解したりする重合開始剤をさす。「水溶性開始剤」とは、水に１質量％以上溶解するものをさす。後述の「脂溶性増感剤」、「水溶性増感剤」についても同様である。

[0130] 本発明で用いる重合開始剤としては、以下に限定されないが、例えば、芳香族ケトン類、アシルホスフィンオキサイド化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物（チオキサントン化合物、チオフェニル基含有化合物）、α－アミノアルキルフェノン化合物、ヘキサアリールビ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が挙げられる。

[0131] 本発明に用いる重合開始剤としては、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。例えば、脂溶性開始剤と水溶性開始剤を併用し、脂溶性開始剤を紫外線硬化性オリゴマー等の重合性化合物の粒子に内包させ、水溶性開始剤を水系媒体に溶解させるようにしてもよい。

また、重合開始剤としては、上記のような光ラジカル重合開始剤のほかに

、熱ラジカル重合開始剤を併用してもよい。

[0132] ［界面活性剤］

本発明の紫外線硬化性組成物Ｉ及び紫外線硬化性インクＩは、形成される硬化物及び印刷物の平坦性、基材との濡れ性のために、耐水性や洗濯堅牢性を損なわない程度において、界面活性剤を少量含むことが好ましい。

本発明の紫外線硬化性組成物II及び紫外線硬化性インクIIは、形成される硬化物及び印刷物の平坦性、基材との濡れ性のために、耐水性や洗濯堅牢性を損なわない程度において、界面活性剤を少量含む。

[0133] 界面活性剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等のノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。これらの中でも、本発明の組成物又はインク中の他成分との予期しない凝集を防ぐ観点から、ノニオン系界面活性剤が好ましく、環境適合性の観点から、ノニオン系界面活性剤の中でもシリコーン系界面活性剤がより好ましい。特にシリコーン系界面活性剤とフッ素系界面活性剤を比較した場合、シリコーン系界面活性剤では本発明の組成物又はインク中の他成分の凝集が抑制されるため、シリコーン系界面活性剤がより好ましい。

[0134] シリコーン系界面活性剤に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。中でも高ｐＨでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。また、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。シリコーン系界面活性剤として、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤を用いることもでき、例えば、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルシロキサンのＳｉ部側鎖に導入した化合物等が挙げられる。

[0135] フッ素系界面活性剤としては、フッ素置換した炭素数が２以上１６以下の化合物が好ましく、フッ素置換した炭素数が４以上１６以下である化合物が

より好ましい。

[0136] フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルアルキレンオキサイド付加物及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物が、起泡性が小さいので好ましい。

パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。

パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。

パーフルオロアルキルアルキレンオキサイド付加物としては、例えば、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。

これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、NH_4、$NH_3CH_2CH_2OH$、$NH_2(CH_2CH_2OH)_2$、$NH(CH_2CH_2OH)_3$等が挙げられる。

[0137] これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が特に少ないためより好ましく、特に下記式（２Ａ）及び（２Ｂ）で表されるフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0138] $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_s-CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_tH$ …

（２Ａ）

式（２Ａ）で表される化合物において、水溶性を付与するためには、ｓは０以上１０以下の整数が好ましく、ｔは０以上４０以下の整数が好ましい。

[0139] $C_rF_{2r+1}-CH_2CH(OH)CH_2-O-(CH_2CH_2O)_c-Z$ …（２Ｂ）

式（２Ｂ）で表される化合物において、ＺはＨ、C_dF_{2d+1}、$CH_2CH(OH)CH_2-C_eF_{2e+1}$、又は$C_fH_{2f+1}$である。$C_dF_{2d+1}$におけるｄは１以上６以下の整数である。$CH_2CH(OH)CH_2-C_eF_{2e+1}$におけるｅは４以上６以下の整数である。$C_fH_{2f+1}$におけるｆは１以上１９以下の整数である。ｒは１以上６以下の整数である。ｃは４以上１４以下の整数である。

[0140] フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、サーフロンＳ－１１１、Ｓ－１１２、Ｓ－１１３、Ｓ－１２１、Ｓ－１３１、Ｓ－１３２、Ｓ－１４１、Ｓ－１４５（ＡＧＣセイミケミカル株式会社製）；フルラードＦＣ－９３、ＦＣ－９５、ＦＣ－９８、ＦＣ－１２９、ＦＣ－１３５、ＦＣ－１７０Ｃ、ＦＣ－４３０、ＦＣ－４３１（住友スリーエム株式会社製）；メガファックＦ－４７０、Ｆ－１４０５、Ｆ－４７４（ＤＩＣ株式会社製）；ゾニール（Ｚｏｎｙｌ）ＴＢＳ、ＦＳＰ、ＦＳＡ、ＦＳＮ－１００、ＦＳＮ、ＦＳＯ－１００、ＦＳＯ、ＦＳ－３００、ＵＲ（ＤｕＰｏｎｔ社製）；ＦＴ－１１０、ＦＴ－２５０、ＦＴ－２５１、ＦＴ－４００Ｓ、ＦＴ－１５０、ＦＴ－４００ＳＷ（株式会社ネオス社製）、ポリフォックスＰＦ－１３６Ａ，ＰＦ－１５６Ａ、ＰＦ－１５１Ｎ、ＰＦ－１５４、ＰＦ－１５９（オムノバ社製）、ノイゲンＦＮ－１２８７（第一工業製薬株式会社製）、ユニダインＤＳＮ－４０３Ｎ（ダイキン工業株式会社製）、ＬＥ－６０４、ＬＥ－６０５、ＬＥ－６０６、ＬＥ－６０７（共栄社化学株式会社製）などが挙げられる。

[0141] 両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシ

エチルベタインなどが挙げられる。

[0142] ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコール誘導体、アセチレングリコール誘導体などが挙げられる。

[0143] アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩などが挙げられる。

[0144] これらは、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0145] 前述の通り、シリコーン系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る。変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤は、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましいものとして挙げられる。

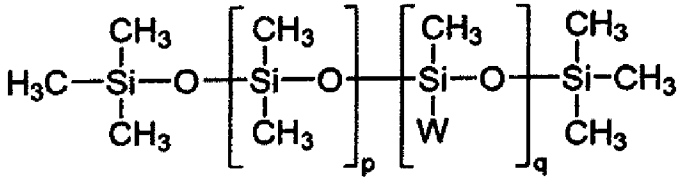
[0146] このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学株式会社などから入手できる。

[0147] ポリエーテル変性シリコーン系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る。例えば、下記式（２）で表される、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンのＳｉ部側鎖に導入したものなどが挙げられる。

[0148]

[化2]

式（２）



$$W=-R(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$$

式（２）中、ｐ、ｑ、ａ、及びｂは整数を表す。Ｒ及びＲ’は炭化水素基を表す。

[0149] ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤としては、市販品を用いることができる。市販品としては、例えば、ＫＦ－６１８、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３（信越化学工業株式会社）、ＳＡＧ００１、ＳＡＧ００２、ＳＡＧ００３、ＳＡＧ００５、ＳＡＧ５０３、ＳＡＧ００８（日信化学工業株式会社）、ＥＭＡＬＥＸ－ＳＳ－５６０２、ＳＳ－１９０６ＥＸ（日本エマルジョン株式会社）、ＦＺ－２１０５、ＦＺ－２１１８、ＦＺ－２１５４、ＦＺ－２１６１、ＦＺ－２１６２、ＦＺ－２１６３、ＦＺ－２１６４（東レ・ダウコーニング株式会社）、ＢＹＫ－１９９、ＢＹＫ－３３３、ＢＹＫ－３４７、ＢＹＫ－３４８、ＢＹＫ－３４９、ＢＹＫ－３７８（ビックケミー株式会社）、ＴＳＦ４４４０、ＴＳＦ４４５２（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社）などが挙げられる。

[0150] ［増感剤］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、増感剤を含有するものであってもよい。

紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インク中に重合開始剤と共に増感剤が存在すると、系内の増感剤が活性エネルギー線を吸収して励起状態となり、重合開始剤と接触することによって重合開始剤の分解を促進させ、より高感度の硬化反応を行うことができる。

[0151] 増感剤は、脂溶性のものであってもよく、水溶性のものであってもよい。脂溶性増感剤であれば、ラジカル重合性化合物粒子中に内包させることがで

きる。

[0152] 増感剤としては、脂肪族アミン、芳香族基を有するアミン、若しくはピペリジン等の環状アミン系化合物、アルコキシアントラセン化合物、ｏ－トリルチオ尿素等の尿素系化合物、ナトリウムジエチルチオホスフェート若しくは芳香族スルフィン酸の可溶性塩等のイオウ化合物、Ｎ，Ｎ’－ジ置換－ｐ－アミノベンゾニトリル等のニトリル化合物、トリ－ｎ－ブチルホスフィン若しくはナトリウムジエチルジチオホスフェート等のリン化合物、ミヒラーケトン、Ｎ－ニトロソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ－１，３－オキサジン化合物、ホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとジアミンとの縮合物等の窒素化合物等を用いることができる。

[0153] これらの増感剤は、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0154] ［その他のオリゴマー、樹脂、モノマー］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、上記の成分に加え、必要に応じて、任意の樹脂成分、任意のオリゴマー成分、任意のモノマー成分（これらを総称して「その他の樹脂成分」と言う。）を含むことができる。その他の樹脂成分は、ラジカル重合性化合物の粒子中に内包されていてもよいし、溶媒中に溶解されていてもよいし、組成物やインク中で単独分散或いは他の成分とともに複合化された状態であってもよい。

[0155] ［その他の添加剤］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは上記の成分に加え、必要に応じて、その他の添加剤を含むことができる。

[0156] その他の添加剤としては、例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤、ｐＨ調整剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、消泡剤、固体湿潤剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、調製後に添加してもよく、調製時に添加してもよい。

[0157] その他の添加剤については、特開２０１０－６５２０５号公報の段落００

８８～００９６の記載や、特開２０１０－７０６６９号公報の段落００８３～００９０の記載を適宜参照できる。

[0158] ［各成分の含有量］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおける水の含有量は、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。インクジェットインクとして用いる場合は、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおける水の含有量は、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、通常４０質量％以上、好ましくは５０質量％以上であり、通常９０質量％以下、好ましくは８０質量％以下である。

[0159] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクが水溶性有機溶剤を含有する場合、その含有量（保湿溶剤を兼ねて用いる水溶性有機溶剤と水系媒体として用いる水溶性有機溶剤との合計の含有量）は、特に制限はなく、用いる水溶性有機溶剤の種類や目的に応じて適宜選択することができる。インクジェットインクとして用いる場合は、乾燥性、吐出信頼性、基材との濡れ性等の点から、水溶性有機溶剤中の含有量は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常１０質量％以上で、通常５０質量％以下、好ましくは４０質量％以下である。

[0160] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおける溶媒以外の成分である全固形分濃度は、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。塗布性の観点から、全固形分濃度は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常４０質量％以下、好ましくは３５質量％以下となるように調整される。インクジェットインクとして用いる場合は、全固形分濃度は、乾燥性、吐出信頼性の観点から、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常５質量％以上、好ましくは７質量％以上、より好ましくは９質量％以上、通常３０質量％以下、好ましくは２５質量％以下、より好ましくは２３質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１５質量％以下となるように調整される。

[0161] 溶媒として水と水溶性有機溶剤の混合液を用いる場合、水と水溶性有機溶

剤（保湿溶剤を兼ねて用いる水溶性有機溶剤と溶媒として用いる水溶性有機溶剤との合計）の割合は、水：水溶性有機溶剤が通常１：０．０５～１：１．５（質量比）、好ましくは１：０．１～１：１．２（質量比）、より好ましくは１：０．１５～１：１．１（質量比）となるような割合であることが乾燥性やインクジェット印刷時の吐出性の向上の観点から好ましい。

[0162] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおけるラジカル重合性化合物の含有量は、得られる硬化物及び印刷物の性能、紫外線硬化性の観点から、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して好ましくは５質量％以上、より好ましくは６質量％以上、さらに好ましくは７質量％以上である。一方、インクジェットインクとして用いる場合は、吐出安定性の観点から、ラジカル重合性化合物の含有量は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常２０質量％以下、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１２質量％以下である。

同様の観点から、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全固形分中のラジカル重合性化合物の含有量は好ましくは４０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上、さらに好ましくは５０質量％以上であり、通常９５質量％以下、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８５質量％以下である。

[0163] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インク中の全固形分は、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにより形成される硬化物及び印刷物の構成成分と言い換えて、上記の数値範囲を同様に採用することができる。全固形分中の各成分の含有量は、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにより形成される硬化物及び印刷物中の当該成分の含有量とほぼ等しくなる。

従って、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全固形分中のラジカル重合性化合物の含有量が紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して好ましくは４０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上、さらに好ましくは５０質量％以上であり、通常９５質量％以下、

好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８５質量％以下であるということは、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにより形成される硬化物及び印刷物中のラジカル重合性化合物に由来する成分の含有量が好ましくは４０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上、さらに好ましくは５０質量％以上で、通常９５質量％以下、好ましくは９０質量％以下、より好ましくは８５質量％以下であることと同様に扱うことができる。

以下の着色剤、その他の成分の含有量についても同様である。

[0164] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおけるウレタン樹脂粒子の含有量は、ウレタン樹脂粒子を用いることによる洗濯堅牢度の向上効果の観点から、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上、さらに好ましくは０．４質量％以上、特に好ましくは０．５質量％以上である。一方、インクジェットインクとして用いる場合は、吐出安定性の観点から、ウレタン樹脂粒子の含有量は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常１０質量％以下、好ましくは７．５質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。

同様の観点から、本発明の紫外線硬化性組成物の全固形分中のウレタン樹脂粒子の含有量は好ましくは１質量％以上、より好ましくは２質量％以上、さらに好ましくは３質量％以上、特に好ましくは１０質量％以上であり、通常５０質量％以下、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下である。

[0165] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおけるウレタン樹脂粒子の含有量は、ラジカル重合性化合物の含有量に対して３質量％以上であることが好ましく、３．５質量％以上であることがより好ましく、４質量％以上であることがさらに好ましい。一方、ウレタン樹脂粒子の含有量は、ラジカル重合性化合物の含有量に対して３０質量％以下であることが好ましく、２８質量％以下であることがより好ましく、２６質量％以下であることがさらに好ましい。ラジカル重合性化合物に対するウレタン樹脂粒子の含有

量が上記下限以上であれば、ウレタン樹脂粒子を用いることによる洗濯堅牢度の向上効果に優れ、上記上限以下であれば保存安定性に優れる。

[0166] 本発明の紫外線硬化性インクにおける着色剤の含有量は、画像濃度の向上、良好な定着性や吐出安定性の点から、通常０．１質量％以上、好ましくは１質量％以上であり、通常８質量％以下、好ましくは６質量％以下である。

同様の観点から、本発明の紫外線硬化性インクの全固形分中の着色剤の含有量は、通常１質量％以上、好ましくは５質量％以上であり、通常４０質量％以下、好ましくは３０質量％以下である。

[0167] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクにおける全重合開始剤の合計含有量は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常０．０６質量％以上、好ましくは０．１３質量％以上、より好ましくは０．３５質量％以上であり、通常１２質量％以下、好ましくは８質量％以下、より好ましくは４質量％以下、さらに好ましくは２．７質量％以下である。全重合開始剤の合計含有量が上記範囲であると、硬化性を高くすることができる。

同様の観点から、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全固形分中の全重合開始剤の合計含有量は、通常０．５５質量％以上、好ましくは１．１質量％以上、より好ましくは２．３質量％以上、さらに好ましくは３．５質量％以上であり、通常２８質量％以下、好ましくは２１質量％以下、より好ましくは１５質量％以下である。

[0168] 本発明の紫外線硬化性組成物Ｉ及び紫外線硬化性インクＩが界面活性剤を含有する場合の界面活性剤の含有量、及び本発明の紫外線硬化性組成物II及び紫外線硬化性インクIIの界面活性剤の含有量は、耐水性や洗濯堅牢性を損なわない程度において特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。濡れ性、塗布後の表面の平滑性、インクジェット印刷時の吐出安定性が向上する点から、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インク中の界面活性剤の含有量は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常０．００１質量％以上、好ましくは０．０１質量％以上、より好ま

しくは０．０３質量％以上であり、通常５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下である。

同様の観点から、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全固形分中の界面活性剤の含有量は、通常０．０１質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．２質量％以上であり、通常１０質量％以下、好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下である。

[0169] 本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクが増感剤を含有する場合、その含有量は、紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全質量に対して通常０．０１質量％以上、好ましくは０．０３質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上であり、通常４質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下、さらに好ましくは０．７質量％以下である。増感剤の含有量が上記範囲であれば、増感剤による効果を十分に得ることができる。

同様の観点から、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの全固形分中の増感剤の含有量は、通常０．０５質量％以上、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．３質量％以上、さらに好ましくは０．５質量％以上であり、通常８質量％以下、好ましくは６質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。

[0170] 〔紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの製造方法〕

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの製造方法には特に制限はない。例えば、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクの製造方法にとしては、ラジカル重合性化合物が水系媒体中に粒子として分散している分散液（以下、「ラジカル重合性化合物分散液」と称す場合がある。）と、必要に応じて顔料等の着色剤が水系媒体中に分散した分散液（以下、「着色剤分散液」と称す場合がある。）とをそれぞれ調製し、ラジカル重合性化合物分散液とウレタン樹脂粒子（前述の通り市販のウレタン樹脂粒子の水分散液を用いることができる。）及び重合開始剤、必要に応じて、界面活性剤、その他の添加剤や有機溶剤、着色剤分散液を混合する方法が挙げ

られる。

本発明の紫外線硬化性組成物に着色剤を添加しても、同様の性能の紫外線硬化性インクを得ることができる。

[0171] ［ラジカル重合性化合物分散液の調製］

ラジカル重合性化合物分散液の調製には、高圧乳化法、転相乳化法等、公知の方法を採用することができる。ラジカル重合性化合物分散液の調製には、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて各種公知の乳化剤、分散剤を用いてもよい。

高圧乳化法とは、水相、油相及び界面活性剤のような両親媒性物質を予備混合し、ホモジナイザー等の高圧乳化機にて乳化する方法である。転相乳化法とは、界面活性剤のような両親媒性物質を油相中に溶解・分散させ、そこに水相を添加してＯ／Ｗ型エマルションを得る方法である。ラジカル重合性化合物を２種類以上用いる場合は、それらを予備混合してから分散液の調製を行うことが好ましい。

このようにして調製されるラジカル重合性化合物分散液の固形分濃度は１０質量％以上４０質量％以下程度であることが取扱い性の観点から好ましい。

[0172] ラジカル重合性化合物は２種類以上を用いてもよい。それぞれのラジカル重合性化合物を別々に分散液に調製し、任意の比率で配合してもよいが、ラジカル重合性化合物を予備混合してから分散液の調製を行うことが好ましい。また、そのほかの成分、例えばラジカル重合性ではないポリマー、重合開始剤、防腐剤などを予備混合したのち分散液に調製してもよい。

[0173] なお、上記した乳化法以外のラジカル重合性化合物分散液の調製方法として、乳化重合法もある。乳化重合法とは、水系媒体と、ビニルモノマー等の水に難溶なラジカル重合性モノマーと、乳化剤とを混合し、乳化状態でラジカル重合を行う重合方法である。しかし、乳化重合法では、重合物中にラジカル重合性基を制御して残しつつ、安定して水系媒体中に分散したエマルジョン粒子を得ることが困難である。また、乳化剤が系内に多く残存するため

、形成される硬化物又は印刷物の耐水性や洗濯堅牢性を著しく悪化させたり、環境負荷成分を徐放し続ける懸念もある。このため、本発明で用いるラジカル重合性化合物として、乳化重合法で得られるラジカル重合性化合物、即ち、乳化重合体であるラジカル重合性化合物は採用しないことが好ましく、本発明の紫外線硬化性組成物Ｉ及び紫外線硬化性インクＩでは、乳化重合体を含まないラジカル重合性化合物を用いる。

すなわち、本発明で用いるラジカル重合性化合物粒子は、乳化重合法ではなく、高圧乳化法、転相乳化法等の乳化重合法以外の乳化法により得られることが好ましい。

[0174] ［着色剤分散液の調製］

着色剤分散液は、水等の溶媒に顔料等の着色剤を添加して混合することにより調製することができる。

着色剤分散液の顔料等の着色剤濃度は、取り扱い性及び保存安定性の観点から、通常５質量％以上、好ましくは１０質量％以上であり、通常４０質量％以下、好ましくは３５質量％以下である。

[0175] 着色剤分散液としては市販品をそのまま用いてもよい。

[0176] 〔紫外線硬化性組成物の粘度〕

本発明の紫外線硬化性組成物の粘度は、用途や使用形態に合わせて任意に調整することができる。本発明の紫外線硬化性組成物をインクジェットプリンターに用いる場合は、２５℃における粘度は、２５ｍＰａ・ｓｅｃ以下が好ましく、２０ｍＰａ・ｓｅｃ以下がより好ましく、１０ｍＰａ・ｓｅｃ以下がさらに好ましい。本発明の紫外線硬化性組成物の粘度の下限値は特に限定されないが、１ｍＰａ・ｓｅｃ以上が好ましく、２ｍＰａ・ｓｅｃ以上がより好ましい。

[0177] 〔紫外線硬化性インクの粘度〕

本発明の紫外線硬化性インクの粘度は、用途や使用形態に合わせて任意に調整することができる。本発明の紫外線硬化性インクをインクジェットプリンターに用いる場合は、２５℃における粘度は、２５ｍＰａ・ｓｅｃ以下が

好ましく、２０ｍＰａ・ｓｅｃ以下がより好ましく、１０ｍＰａ・ｓｅｃ以下がさらに好ましい。本発明の紫外線硬化性インクの粘度の下限値は特に限定されないが、１ｍＰａ・ｓｅｃ以上が好ましく、２ｍＰａ・ｓｅｃ以上がより好ましい。

[0178]〔基材〕

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクが適用される基材としては特に制限はなく、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のポリエステル、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィンといったプラスチック材料、紙、ＴＥＸＴＩＬＥ（布や織物）、皮革、ガラス、セラミック、木材、金属、ゴム、或いはこれらの複合材等が挙げられる。本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、様々な基材に対して密着性よく洗濯堅牢度等の強度に優れた硬化物及び印刷物を形成することができる。

[0179] 前述のメカニズムに記載した通り、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクではウレタン樹脂粒子を含有することで、布帛等の吸水性基材の繊維に対して、ウレタン樹脂粒子のウレタン樹脂が密着性を発現する効果が高いことから、基材としては、布帛等の吸水性基材を用いることが効果的である。

[0180]〔硬化物及び印刷物〕

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクを硬化することで、硬化物及び印刷物を得ることができる。

本発明の紫外線硬化性組成物や紫外線硬化性インクを硬化させて硬化物及び印刷物を得る方法としては、スピンコーター、バーコーター等のコーター、インクジェット等の各種の印刷方式、などの公知の方法を用いて基材上に紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクを塗布したのち、活性エネルギー線を照射する方法が用いられる。また、一旦フィルム等の基材上に塗布したのち、他の基材上に転写して、その後活性エネルギー線を照射する方法を用いることもできる。また、フォトリソグラフィーにより、硬化物や印刷物

のパターンを作成することができる。活性エネルギー線の照射により重合開始剤が分解して、ラジカルを発生し、ラジカル重合性化合物の重合反応が進行する。

[0181] 上記の活性エネルギー線の照射前、または照射後、もしくは照射の前後あるいは照射と同時に、乾燥工程を加えても良い。乾燥工程では、例えば基材の加熱が行われる。

乾燥工程で基材を加熱する際の加熱温度は、２５℃以上が好ましく、３０℃以上がより好ましく、３５℃以上がより好ましい。上記加熱を行なうことにより、溶媒等の揮発成分を乾燥させることができ、硬化性をより高めることができる傾向にある。加熱温度の上限は特に限定されるものではない。

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、ウレタン樹脂粒子を含有することで、高温長時間の加熱を不要とすることができることから、この加熱条件は、２５～１２０℃、特に３０～１００℃で１～６０分程度とすることが好ましい。

[0182] 加熱手段としては、特に限定されないが、例えば、セラミックヒーター、ハロゲンヒーター、石英管ヒーター等が挙げられる。

[0183] 加熱のタイミングは、上記の通り、本発明の紫外線硬化性組成物や紫外線硬化性インクを基材に付着させる前、付着中、付着後等のいずれでもよいが、付着前、付着中、付着後のすべての過程において加熱を行い続けることがより好ましい。

[0184] 前記乾燥工程は、上記のような基材の加熱のみならず、例えば常温常湿環境での風乾や減圧乾燥をさらに行ってもよく、加熱を行わずに風乾や減圧乾燥のみを行ってもよい。

[0185] ［光源（活性エネルギー線源）］

光源（活性エネルギー線源）としては、水銀ランプやメタルハライドランプ、ガス・固体レーザー等が広く知られている。一方で、現在環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、ＧａＮ系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。さらに、紫外線発光

ダイオード（ＵＶ－ＬＥＤ）及び紫外線レーザーダイオード（ＵＶ－ＬＤ）は小型、高寿命、高効率、低コストであり、紫外線硬化性インクジェット用光源として期待されている。これらの中でも、ＵＶ－ＬＥＤが好ましい。

[0186] 照射する活性エネルギー線源の発光ピーク波長は３５０～４５０ｎｍの範囲であることが好ましい。照射エネルギーは２０Ｊ／ｃｍ^{2}以下、例えば０．５～１０Ｊ／ｃｍ^{2}が好ましい。

[0187] なお、発光ピーク波長は、上記の波長範囲内に１つあってもよいし複数あってもよい。

活性エネルギー線の照射は、上記のような意図的な工程のみに限定されず、例えば屋外暴露による日光照射であってもよい。本発明に用いられるラジカル重合性化合物の反応性（硬化性）が高い場合は、加熱のみで活性エネルギー線の照射を経なくてもよい。すなわち、本発明の紫外線硬化性組成物やインクは紫外線硬化性を有していれば足り、活性エネルギー線を照射する工程を有する印刷方法に用いることには限定されない。

[0188] 〔インクジェットインク収容容器〕

本発明の紫外線硬化性インクは、インクカートリッジやインクボトルに収容することができ、これにより、インク搬送やインク交換等の作業において、インクに直接触れる必要がなくなり、手指や着衣の汚れを防ぐことができる。また、インクへのごみ等の異物の混入を防止することができる。

インク収容容器それ自体の形状や大きさ、材質等は、例えば、適用するインクジェットプリンター等に適したものとすればよく、特に限定されない。インク収容容器の材質は光を透過しない遮光性材料であるか、又は容器が遮光性シート等で覆われていることが望ましい。

[0189] ［インクジェット記録方法］

本発明の紫外線硬化性インクは、インクジェット記録方法において好適に用いることができる。

本発明の紫外線硬化性インクを用いたインクジェット記録方法は、本発明の紫外線硬化性インクを、インクジェットプリンターの吐出ノズルから吐出

させて基材に付着させる工程と、インクが付着した基材を加熱する加熱工程と、基材に付着したインクに対して、活性エネルギー線を照射する照射工程とを有することが好ましい。

[0190] 本発明の紫外線硬化性インクを基材に付着させる工程は、インクが霧状（ミスト状、スプレー状）に基材へ付着されれば足り、必ずしもインクジェットプリンターを用いる方法には限定されない。

加熱工程においては、一般的に加熱手段の存在でノズル表面のインクが乾燥することで吐出不良が起こる傾向があるため、加熱温度は１２０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましい。

[0191] ［用途］

本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、水系であるため環境・安全性に優れ、要求性能をバランスよく満たしながら、硬化物及び印刷物の耐水性、耐溶剤性にも優れる。インクとして用いる場合は、各種の基材に対して、高画質性能、高硬化膜性能に優れた印刷画像を高い生産性で印刷することができる特長から、ポスター、道路標識、サインボード、看板、屋外及び屋内用の各種表示板、建材（外装、内装、壁、床、天井、窓等の表面材）、車両等（自動車、鉄道、航空機等）の外装、家具類やＯＡ機器等の表面材、紙の印刷物等の各種用途に用いることができる。

本発明の紫外線硬化性組成物の用途はインクに限定されるものではなく、コーティング材料、接着剤、塗料等にも用いることができる。

[0192] 特に、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、含有されるウレタン樹脂粒子により、優れた塗膜強度、特に洗濯堅牢度の高い印刷塗膜を形成することができるため、本発明の紫外線硬化性組成物及び紫外線硬化性インクは、Ｔシャツなど衣料用等の布や、その他、水濡れの可能性のあるテキスタイル、内容用の壁紙、ホームファニシング等の各種用途に好適に用いることができる。

実施例

[0193] 以下に、本発明の一実施例を説明する。但し、本発明はこの実施例に限定

されるものではない。

[0194] ＜＜測定方法＞＞

実施例及び比較例で用いた原料について、以下の測定を行った。

[0195] ＜ウレタン樹脂粒子のＴｇ＞

実施例及び比較例で用いたウレタン樹脂粒子のＴｇは、示差走査熱量計（ＤＳＣ）（株式会社日立ハイテクサイエンス製　ＤＳＣ７０００Ｘ）を用いて、以下の方法で測定した。

（測定条件）

測定サンプルとしてウレタン樹脂粒子の分散液の乾燥膜を用意し、アルミニウム製サンプルパンに５～１０ｍｇ入れ、窒素雰囲気下で測定した。

測定時は開始温度を３０℃にして１０℃／ｍｉｎで１２０℃まで昇温し、その後１０℃／ｍｉｎで－１００℃まで降温した。その後１０℃／ｍｉｎで２度目の昇温を行い、１２０℃まで測定した。

以上の条件で得られた吸発熱量と温度のグラフから、２度目の昇温過程において観測される階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる温度をＴｇとした。

[0196] ＜体積平均粒径（D_{50}）＞

ウレタン樹脂粒子及び、ラジカル重合性化合物の体積平均粒径（D_{50}）を、動的光散乱法による粒度分布計　ＮＡＮＯＴＲＡＣ　ＷＡＶＥII－ＥＸ１５０（マイクロトラック・ベル株式会社製）によって測定した。

[0197] ＜＜試験例１＞＞

［ウレタン樹脂粒子］

ウレタン樹脂粒子としては、以下のものを用いた。

[0198] ＜実施例用＞

ＩＭＰＲＡＮＩＬ（登録商標）ＤＬ３０４０：住化コベストロウレタン株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５５℃、体積平均粒径（D_{50}）：１５０ｎｍ）

ＩＭＰＲＡＮＩＬ（登録商標）ＤＬＩ：住化コベストロウレタン株式会社

製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５２℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：２３０ｎｍ）

タケラック（登録商標）Ｗ－６１１０：三井化学株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－３６℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：４２ｎｍ）

ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ５３：住化コベストロウレタン株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５２℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：１３０ｎｍ）

ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ５６：住化コベストロウレタン株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５５℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：１９０ｎｍ）

ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ８７５５：住化コベストロウレタン株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５５℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：１４０ｎｍ）

スーパーフレックス（登録商標）３００：第一工業製薬株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５２℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：５８ｎｍ）

スーパーフレックス（登録商標）５００Ｍ：第一工業製薬株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－５７℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：９４ｎｍ）

ＤＡＯＴＡＮ（登録商標）ＴＷ　６４５０／３０ＷＡ：ダイセル・オルネクス株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－２８℃、体積平均粒径（$Ｄ_{５０}$）：３２ｎｍ）

[0199] ＜比較例用＞

タケラック（登録商標）ＷＳ－４０００：三井化学株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：未検出）

タケラック（登録商標）Ｗ－６０５：三井化学株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：未検出）

タケラック（登録商標）Ｗ－５０３０：三井化学株式会社製　ウレタン樹

脂粒子水分散液（Ｔｇ：未検出）

ＩＭＰＲＡＮＩＬ（登録商標）ＤＬＰ－Ｒ：住化コベストロウレタン株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－６℃、体積平均粒径（$Ｄ_{50}$）：２５０ｎｍ）

ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ４２：住化コベストロウレタン株式会社製　ウレタン樹脂粒子水分散液（Ｔｇ：－６℃）

[0200] ［ラジカル重合性化合物１の調製］

ヘキサメチレンジイソシアネートの３量体０．４モルと、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート０．８モルと、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル（前記式（１）におけるＡｌｋ＝エチレン基、Ｊ＝アリル基、ｇ＝３０～４０）０．４モルを反応させてラジカル重合性化合物１を製造した。

[0201] ［ラジカル重合性化合物１の水分散液の調製］

ラジカル重合性化合物１を６０℃に保ち、重合開始剤ＡとしてＲＡＨＮ社製ＧＥＮＯＰＯＬ　ＴＸ－２をラジカル重合性化合物に対して１質量％となるように添加し、撹拌混合しながら、予め６０℃に加温しておいたイオン交換水を添加して、ラジカル重合性化合物１の水分散液とした。ラジカル重合性化合物１の水分散液中のラジカル重合性化合物１の粒子の体積平均粒径（$Ｄ_{50}$）は３６ｎｍであった。この水分散液の固形分濃度は２０質量％であった。

[0202] ［インク１の調製］

イオン交換水と、ラジカル重合性化合物１の水分散液と、ウレタン樹脂粒子の水分散液である住化コベストロウレタン株式会社製ＩＭＰＲＡＮＩＬ（登録商標）ＤＬ３０４０と、水溶性有機溶剤としてジエチレングリコールエチルメチルエーテルとプロピレングリコールをそれぞれ１０質量部と、重合開始剤Ａとは異なる重合開始剤混合物１．０質量部と、シリコーン系界面活性剤としてビックケミー・ジャパン社製　ＢＹＫ－３４７を０．１２質量部と、黒色顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７）２．５質量部を用い、表１

に示す配合量となるように添加、混合してインク１を得た。なお、イオン交換水は、イオン交換水を含む前述の全材料を合計した質量部を１００質量部とした時に、イオン交換水以外の前述の材料の合計質量部を１００質量部から引いた質量部（すなわち、残分）を添加した。

[0203] 表１における紫外線硬化性インク中のラジカル重合性化合物及びウレタン樹脂粒子の含有量の数値は、それぞれの水分散液中のラジカル重合性化合物及びウレタン樹脂粒子の含有量から換算したラジカル重合性化合物及びウレタン樹脂粒子としての含有量の数値である。表２においても同様である。

[0204] ［インク２～２１の調製］

ウレタン樹脂粒子の種類及び／又はその含有量、ラジカル重合性化合物１の含有量を表１に示す通り変えたこと以外は、インク１と同様にしてそれぞれインク２～２１を得た。

[0205] なお、調製したインクから黒色顔料を除いた組成物が、本発明の紫外線硬化性組成物に相当する。

[0206] ［実施例１－１］

基材として白色の布帛（綿）を使用し、インク１をマイクロピペットで５μＬ測り取り、ホットプレートで４０℃に加熱した基材上に滴下した。そのまま１０分間加熱した後、３８５ｎｍのピーク波長を有するＬＥＤで７Ｊ／ｃｍ^{2}の照射エネルギーの紫外線を照射して、硬化膜を形成した。

[0207] ［実施例１－２～１－１５、比較例１－１～１－６］

インクの種類を表１の通りに変えた以外は、実施例１－１と同様にして硬化膜を得た。

[0208] ［硬化膜の洗濯堅牢性の評価（洗濯堅牢性１）］

洗濯堅牢性の評価は、各実施例及び比較例で得られた硬化膜付きの綿について、流水で硬化膜を濡らしながら擦り洗いし、擦り洗い後の綿を目視で観察することにより行った。観察結果は、以下の評価基準で評価した。結果を表１に示す。

本発明においては、Ｂ以上を「合格」とした。

（評価基準）

Ａ：硬化膜が剥れておらず、布地の白面が見えない

Ｂ：硬化膜がわずかに剥れて布地の白面が一部見える

Ｃ：硬化膜が剥れて布地の白面の大部分が露出して見える

[0209] [表1]

		紫外線硬化性インク中含有量（質量%）					洗濯堅牢性1
		インクNo.	ラジカル重合性化合物1含有量	ウレタン樹脂粒子			
				種類	含有量	Tg(℃)	
実施例	1-1	1	8	IMPRANIL® DL3040	2	-55	A
	1-2	2	8	タケラック® W-6110	2	-36	B
	1-3	3	8	DISPERCOLL® U53	2	-52	A
	1-4	4	8	DISPERCOLL® U56	2	-55	A
	1-5	5	8	スーパーフレックス®300	2	-52	B
	1-6	6	8	スーパーフレックス®500M	2	-57	A
	1-7	7	8	DISPERCOLL® U8755	2	-55	B
	1-8	8	8	IMPRANIL® DLI	2	-52	B
	1-9	9	10	DAOTAN® TW6450/30WA	2	-28	A
	1-10	10	9.5	IMPRANIL® DL3040	0.5	-55	B
	1-11	11	9	IMPRANIL® DL3040	1	-55	B
	1-12	12	8.5	IMPRANIL® DL3040	1.5	-55	A
	1-13	13	9.5	DISPERCOLL® U53	0.5	-52	B
	1-14	14	9	DISPERCOLL® U53	1	-52	A
	1-15	15	8.5	DISPERCOLL® U53	1.5	-52	A
比較例	1-1	16	10	—	—	—	C
	1-2	17	8	タケラック® WS-4000	2	未検出	C
	1-3	18	8	タケラック® W-605	2	未検出	C
	1-4	19	8	タケラック® W-5030	2	未検出	C
	1-5	20	8	IMPRANIL® DLP-R	2	-6	C
	1-6	21	8	DISPERCOLL® U42	2	-6	C

[0210] 表１より、本発明の紫外線硬化性組成物を用いた紫外線硬化性インクによれば、洗濯堅牢性が良好な硬化膜が得られることが分かる。

これに対して、ウレタン樹脂粒子を含まない比較例１－１、Ｔｇが未検出であるウレタン樹脂粒子を用いた比較例１－２～１－４、Ｔｇが－１０℃よ

りも高いウレタン樹脂粒子を用いた比較例１－５、１－６では、洗濯堅牢性が劣る。

[0211] ＜＜試験例２＞＞

［ラジカル重合性化合物］

試験例２では、試験例１で用いた原料の他に、以下のラジカル重合性化合物を用いた。

[0212] ＜実施例用＞

ＵＣＥＣＯＡＴ（登録商標）ＵＣ７６５５：ダイセル・オルネクス株式会社製　ウレタンアクリレート樹脂粒子水分散液（固形分濃度：３５質量％、体積平均粒径（D_{50}）：２６０ｎｍ）

ＵＣＥＣＯＡＴ（登録商標）ＵＣ７７８８：ダイセル・オルネクス株式会社製　ウレタンアクリレート樹脂粒子水分散液（固形分濃度：４０質量％、体積平均粒径（D_{50}）：２２３ｎｍ）

ビームセット（登録商標）ＥＭ－９０：荒川化学工業株式会社製　ウレタンアクリレート樹脂粒子水分散液（固形分濃度：４０質量％、体積平均粒径（D_{50}）：３１ｎｍ）

ビームセット（登録商標）ＥＭ－９４：荒川化学工業株式会社製　ウレタンアクリレート樹脂粒子水分散液（固形分濃度：５０質量％、体積平均粒径（D_{50}）：６４ｎｍ）

[0213] ＜比較例用＞

ＮＫエステル（登録商標）Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ：新中村化学工業株式会社製　３官能アルコキシ化グリセリンアクリレート（固形分濃度：１００質量％）

[0214] ［インク２２の調製］

ラジカル重合性化合物１を８質量部用い、前記重合開始剤Ａを、ラジカル重合性化合物１に対して１質量％となるように添加した。６０℃で撹拌混合しながら、予め６０℃に加温しておいたイオン交換水を添加し、水分散液を調整した。更にその水分散液に、前記重合開始剤Ａとは異なる重合開始剤混

合物０．９質量部と、シリコーン系界面活性剤としてビックケミー・ジャパン社製　ＢＹＫ－３４９を０．１質量部と、アセチレングリコール系界面活性剤として日信化学工業社製オルフィンＥ１０１０を０．５質量部、水溶性有機溶剤としてプロピレングリコール５．０質量部を混合した。

次いで、ウレタン樹脂粒子の水分散液である住化コベストロウレタン株式会社製ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ５３と、シリコーン系界面活性剤としてビックケミー・ジャパン社製　ＢＹＫ－１９９を０．５質量部と、着色剤としての黒色顔料分散液（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７）２．５質量部を用い、水溶性有機溶剤としてプロピレングリコール１５．５質量部を混合して、ラジカル重合性化合物及びウレタン樹脂粒子の含有量が表２に示す含有量となるように添加、混合してインク２２を得た。なお、イオン交換水は、イオン交換水を含む前述の全材料を合計した質量部を１００質量部とした時に、イオン交換水以外の前述の材料の合計質量部を１００質量部から引いた質量部（すなわち、残分）を添加した。

[0215] ［インク２３～２８、３０～３２の調製］

ウレタン樹脂粒子の種類及び含有量、ラジカル重合性化合物の種類及び含有量を表２に示す通り変えたこと以外は、インク２２と同様にしてそれぞれインク２３～２８及びインク３１～３２を得た。

ウレタン樹脂粒子を用いなかったこと以外は、インク２４と同様にしてインク３０を得た。

[0216] ［インク２９、３３の調製］

ラジカル重合性化合物１を８質量部用い、重合開始剤として、ＴＰＯ（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）０．８質量部と、ＩＴＸ（２－イソプロピルチオキサントン）０．０８質量部を、６０℃で攪拌混合しながら、あらかじめ６０℃に加温しておいたイオン交換水を添加し、水分散液を調整した。更にその水分散液に、シリコーン系界面活性剤としてビックケミー・ジャパン社製　ＢＹＫ－３４９を０．１質量部、アセチレングリコール系界面活性剤として日信化学工業社製オルフ

ィンＥ１０１０を０．５質量部、水溶性有機溶剤としてプロピレングリコール５．０質量部を混合した。

次いで、ウレタン樹脂粒子の水分散液である住化コベストロウレタン株式会社製ＤＩＳＰＥＲＣＯＬＬ（登録商標）Ｕ５３と、シリコーン系界面活性剤としてビックケミー・ジャパン社製　ＢＹＫ－１９９を０．５質量部と、着色剤としての黒色顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７）２．５質量部を用い、水溶性有機溶剤としてプロピレングリコール１５．５質量部を混合して、ラジカル重合性化合物及びウレタン樹脂粒子の含有量が表２に示す含有量となるように添加、混合してインク２９を得た。なお、イオン交換水は、イオン交換水を含む前述の全材料を合計した質量部を１００質量部とした時に、イオン交換水以外の前述の材料の合計質量部を１００質量部から引いた質量部（すなわち、残分）を添加した。

ウレタン樹脂粒子を用いなかったこと以外は、インク２９と同様にしてインク３３を得た。

[0217] ［実施例２－１］

基材として白色の布帛（綿）を使用し、インク２２をマイクロピペットで５μＬ測り取り、ホットプレートで８０℃に加熱した基材上に滴下した。そのまま１０分間加熱した後、３６５ｎｍのピーク波長を有するＬＥＤで７Ｊ／ｃｍ^{2}の照射エネルギーの紫外線を照射して、硬化膜を形成した。

[0218] ［実施例２－２～２－８、比較例２－１～２－４］

インクの種類を表２の通りに変えた以外は、実施例２－１と同様にして硬化膜を得た。

[0219] [硬化膜の画像濃度]

各実施例及び比較例で得られた硬化膜付きの綿について、分光測色計（Ｘ－ｒｉｔｅ社製「ｅＸａｃｔ　Ａｄｖａｎｃｅｄ」）を用いて、硬化膜部分の画像濃度（ＩＤ値）を測定した。結果を表２に示す。本発明では、擦り洗い前の画像濃度（$ＩＤ_0$）が１．２以上を「合格」、１．２未満を「不合格」とした。

[0220] [硬化膜の洗濯堅牢性の評価（洗濯堅牢性２）]

洗濯堅牢性２として以下の評価を行った。すなわち、各実施例及び比較例で得られた硬化膜付きの綿について、分光測色計（Ｘ－ｒｉｔｅ社製「ｅＸａｃｔ　Ａｄｖａｎｃｅｄ」）を用いて、上記の通り、硬化膜部分の画像濃度（ＩＤ$_0$）を測定した後、水槽の中で硬化膜を濡らしながら、擦り洗い用に準備した別の綿を、硬化膜上で６０回往復させて擦り洗いを行い、擦り洗い後の硬化膜部分について同様に画像濃度（ＩＤ$_1$）を測定した。

擦り洗い前の画像濃度（ＩＤ$_0$）と擦り洗い後の画像濃度（ＩＤ$_1$）を下記一般式（１）に代入して画像濃度の変化率（ΔＩＤ）を求め、ΔＩＤが４０％未満を「〇（ｇｏｏｄ）」、ΔＩＤが４０％以上を「×（ｐｏｏｒ）」と判定した。結果を表２に示す。

比較例２－３は擦り洗い前の段階で画像濃度（ＩＤ$_0$）が低く、初期の画像濃度が不合格であったため、洗濯堅牢性２の評価は行わなかった。

$$\Delta ID = \left| \left[(ID_1 - ID_0) / ID_0 \right] \right| \times 100 \quad \cdots (1)$$

[0221]

[表2]

	インクNo.	紫外線硬化性インク中含有量（質量%）				硬化膜			
		ラジカル重合性化合物		ウレタン樹脂粒子		ID値			洗濯堅牢性2
		種類	含有量	種類	含有量	擦り洗い前（ID_0）	擦り洗い後（ID_1）	変化率（ΔID）	
実施例	2-1	22	ラジカル重合性化合物1	8	DISPERCOLL® U53	2	1.87	1.35	28%	○
	2-2	23	ラジカル重合性化合物1	8	IMPRANIL® DL3040	2	2.02	1.47	27%	○
	2-3	24	ラジカル重合性化合物1	10	IMPRANIL® DL3040	0.5	1.92	1.45	24%	○
	2-4	25	UCECOAT® UC7655	8	DISPERCOLL® U53	2	1.52	1.05	31%	○
	2-5	26	UCECOAT® UC7788	8	DISPERCOLL® U53	2	1.49	1.08	28%	○
	2-6	27	ビームセット® EM-90	8	DISPERCOLL® U53	2	1.87	1.43	24%	○
	2-7	28	ビームセット® EM-94	8	DISPERCOLL® U53	2	1.77	1.64	7%	○
	2-8	29	ラジカル重合性化合物1	8	DISPERCOLL® U53	2	1.81	1.57	13%	○
比較例	2-1	30	ラジカル重合性化合物1	10	-	0	2.02	0.83	59%	×
	2-2	31	ラジカル重合性化合物1	8	タケラック® W-605	2	1.83	0.82	55%	×
	2-3	32	NKエステル® A-GLY-20E	8	DISPERCOLL® U53	2	1.08	—	—	—
	2-4	33	ラジカル重合性化合物1	8	-	0	1.81	1.06	41%	×

[0222] 表２より、本発明の紫外線硬化性組成物を用いた紫外線硬化性インクによ

れば、洗濯堅牢性が良好な硬化膜が得られることが分かった。

これに対して、ウレタン樹脂粒子を含まない比較例２－１及び比較例２－４、Ｔｇが未検出であるウレタン樹脂粒子を用いた比較例２－２は、洗濯堅牢性に劣るものであった。

また、比較例２－３は、ラジカル重合性化合物がインク中で粒子として存在せず、溶媒に溶解している。そのため、擦り洗い前の段階で既に画像濃度（$ＩＤ_0$）が低く、画像濃度が薄いため、実用性に乏しいものとなった。

[0223] 前述の通り、本発明の紫外線硬化性組成物は、着色剤を添加して本発明の紫外線硬化性インクを調製することができる。着色剤を添加していない紫外線硬化性組成物であっても、実施例で示された紫外線硬化性インクと同様の効果を得ることができると考えられる。

[0224] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０２３年１１月１７日付で出願された日本特許出願特願２０２３－１９５８２８に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] 少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、

前記ラジカル重合性化合物が、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、

さらに、ウレタン骨格を有する樹脂粒子を含有し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下である、紫外線硬化性組成物。

[請求項2] ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、及び溶媒を含有する紫外線硬化性組成物であって、

前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、

前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含む、紫外線硬化性組成物。

[請求項3] 前記ラジカル重合性化合物が（メタ）アクリレートを含む、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項4] 前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の含有量が、前記紫外線硬化性組成物の全質量に対して０．１質量％以上１０質量％以下である、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項5] 前記ラジカル重合性化合物の含有量が、前記紫外線硬化性組成物の全質量に対して５質量％以上２０質量％以下である、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項6] 前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項7] 前記ラジカル重合性化合物がウレタン結合を有する、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項8] 前記溶媒が水を含む、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物

。

[請求項9] 前記溶媒がさらに水溶性有機溶剤を含み、水と水溶性有機溶剤の質量割合（水：水溶性有機溶剤）が１：０．０５～１：１．５である、請求項８に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項10] 前記溶媒以外の全固形分の濃度が５質量％以上２３質量％以下である、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項11] インクジェットインク用である、請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項12] 請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物を基材表面に塗布または印刷したのち、前記基材に活性エネルギー線を照射する、硬化物の製造方法。

[請求項13] 請求項１又は２に記載の紫外線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項14] 少なくともラジカル重合性化合物、重合開始剤、着色剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性インクであって、

前記ラジカル重合性化合物が、乳化重合体を含まず、粒子として存在しており、

さらに、ウレタン骨格を有する樹脂粒子を含有し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下である、紫外線硬化性インク。

[請求項15] ラジカル重合性化合物、ウレタン骨格を有する樹脂粒子、重合開始剤、界面活性剤、着色剤及び溶媒を含有する紫外線硬化性インクであって、

前記ラジカル重合性化合物が粒子として存在し、

前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子が、重合性官能基を有さず、かつ、ガラス転移温度が－１０℃以下であり、

前記界面活性剤としてシリコーン系界面活性剤を含む、紫外線硬化性インク。

[請求項16] 前記ラジカル重合性化合物が（メタ）アクリレートを含む、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項17] 前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の含有量が、前記紫外線硬化性インクの全質量に対して０．１質量％以上１０質量％以下である、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項18] 前記ラジカル重合性化合物の含有量が、前記紫外線硬化性インクの全質量に対して５質量％以上２０質量％以下である、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項19] 前記ウレタン骨格を有する樹脂粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項20] 前記ラジカル重合性化合物がウレタン結合を有する、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項21] 前記溶媒が水を含む、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項22] 前記溶媒がさらに水溶性有機溶剤を含み、水と水溶性有機溶剤の質量割合（水：水溶性有機溶剤）が１：０.０５～１：１.５である、請求項２１に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項23] 前記溶媒以外の全固形分の濃度が５質量％以上２３質量％以下である、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項24] インクジェット印刷用である、請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インク。

[請求項25] 請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インクを基材表面に塗布または印刷したのち、前記基材に活性エネルギー線を照射する、印刷物の製造方法。

[請求項26] 請求項１４又は１５に記載の紫外線硬化性インクを硬化してなる印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/101(2014.01)i; ***B41M 5/00***(2006.01)i; ***C09D 4/00***(2006.01)i; ***C09D 11/30***(2014.01)i; ***D06P 5/30***(2006.01)i
FI: C09D11/101; C09D4/00; B41M5/00 120; D06P5/30; C09D11/30

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)

C09D11/101; B41M5/00; C09D4/00; C09D11/30; D06P5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-237781 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 28 November 2013 (2013-11-28) claims, examples, etc.	1-26
A	JP 2014-189715 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 06 October 2014 (2014-10-06) claims, examples, etc.	1-26
A	WO 2014/081004 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 30 May 2014 (2014-05-30) claims, examples, etc.	1-26
A	JP 2022-101753 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 July 2022 (2022-07-07) claims, examples, etc.	1-26
A	JP 2021-84943 A (RICOH COMPANY, LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) claims, examples, etc.	1-26
A	JP 2022-92188 A (RICOH COMPANY, LTD.) 22 June 2022 (2022-06-22) claims, examples, etc.	1-26

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 December 2024	**07 January 2025**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039583

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-152286 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 12 October 2022 (2022-10-12) claims, examples, etc.	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039583

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-237781 A	28 November 2013	(Family: none)	
JP 2014-189715 A	06 October 2014	(Family: none)	
WO 2014/081004 A1	30 May 2014	CN 104797613 A KR 10-2015-0090061 A TW 201425465 A	
JP 2022-101753 A	07 July 2022	CN 114686037 A	
JP 2021-84943 A	03 June 2021	US 2021/0155814 A1 claims, examples, etc.	
JP 2022-92188 A	22 June 2022	(Family: none)	
JP 2022-152286 A	12 October 2022	US 2022/0315781 A1 claims, examples, etc. CN 115124885 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/039583

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 11/101(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; D06P 5/30(2006.01)i
FI: C09D11/101; C09D4/00; B41M5/00 120; D06P5/30; C09D11/30

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））

C09D11/101; B41M5/00; C09D4/00; C09D11/30; D06P5/30

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 2013-237781 A (セイコーエプソン株式会社) 28.11.2013 (2013-11-28) 特許請求の範囲,実施例等	1-26
A	JP 2014-189715 A (セイコーエプソン株式会社) 06.10.2014 (2014-10-06) 特許請求の範囲,実施例等	1-26
A	WO 2014/081004 A1 (日本合成化学工業株式会社) 30.05.2014 (2014-05-30) 請求の範囲,実施例等	1-26
A	JP 2022-101753 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 07.07.2022 (2022-07-07) 特許請求の範囲,実施例等	1-26
A	JP 2021-84943 A (株式会社リコー) 03.06.2021 (2021-06-03) 特許請求の範囲,実施例等	1-26
A	JP 2022-92188 A (株式会社リコー) 22.06.2022 (2022-06-22) 特許請求の範囲,実施例等	1-26

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
12.12.2024	07.01.2025

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
林　建二 4Z 6119
電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 2022-152286 A (セイコーエプソン株式会社) 12.10.2022 (2022-10-12) 特許請求の範囲,実施例等	1-26

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/039583

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-237781 A	28.11.2013	（ファミリーなし）	
JP 2014-189715 A	06.10.2014	（ファミリーなし）	
WO 2014/081004 A1	30.05.2014	CN 104797613 A KR 10-2015-0090061 A TW 201425465 A	
JP 2022-101753 A	07.07.2022	CN 114686037 A	
JP 2021-84943 A	03.06.2021	US 2021/0155814 A1 特許請求の範囲,実施例等	
JP 2022-92188 A	22.06.2022	（ファミリーなし）	
JP 2022-152286 A	12.10.2022	US 2022/0315781 A1 特許請求の範囲,実施例等 CN 115124885 A	