

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7143663号  
(P7143663)

(45)発行日 令和4年9月29日(2022.9.29)

(24)登録日 令和4年9月20日(2022.9.20)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 11/38 (2014.01)	C 0 9 D 11/38
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
C 0 9 D 11/106 (2014.01)	C 0 9 D 11/106

請求項の数 13 (全20頁)

(21)出願番号	特願2018-140478(P2018-140478)	(73)特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成30年7月26日(2018.7.26)	(74)代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
(65)公開番号	特開2020-15846(P2020-15846A)	(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
(43)公開日	令和2年1月30日(2020.1.30)	(74)代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
審査請求日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(72)発明者	有田 学 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株 会社リコー内
		審査官	藤田 雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 印刷物、貼付け用印刷物、及び印刷物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材上に硬化膜とを有し、  
前記硬化膜が、ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマーと、ガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマーと、を含む単官能モノマーを含有する硬化型組成物を硬化させた膜であり、

前記単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して 8 0 質量%以上であり、前記ガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して 3 0 質量%以上 5 0 質量%以下であり、

前記基材の厚さが、0 . 4 mm以上 3 . 0 mm以下であり

前記硬化膜の厚さが、2 0 μ m以上 4 0 μ m未満であることを特徴とする印刷物。

【請求項2】

前記基材が、少なくとも2層の多層構造である請求項1に記載の印刷物。

【請求項3】

前記基材が、フィルム層及び磁石層を少なくとも有する請求項2に記載の印刷物。

【請求項4】

前記基材が、フィルム層と粘着層を少なくとも有する請求項2に記載の印刷物。

【請求項5】

前記基材における、前記硬化膜と接する層の厚み L 1 が、前記硬化膜と接する層以外の層の厚みの合計 L 2 よりも小さく、

前記硬化膜と接する層を外側にして印刷物を曲げた時の曲率半径  $R_1$  が、前記硬化膜と接する層を内側にして印刷物を曲げた時の曲率半径  $R_2$  よりも大きい請求項 1 から 4 の少なくともいずれかに記載の印刷物。

【請求項 6】

前記基材のフィルム層上に前記硬化膜を有する請求項 3 から 5 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 7】

直径が 5 cm 以上 10 cm 以下である軸に巻き取られたロール体である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 8】

前記ガラス転移温度が  $-20$  以上  $20$  以下の単官能モノマーが、ベンジルアクリレート及びシクロヘキシルアクリレートの少なくともいずれかである請求項 1 から 7 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 9】

前記ガラス転移温度が  $-20$  以上  $20$  以下の単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して  $20$  質量%以上  $50$  質量%以下である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 10】

前記ガラス転移温度が  $90$  以上の単官能モノマーが、アクリロイルモルホリン及びイソボルニルアクリレートの少なくともいずれかである請求項 1 から 9 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 11】

前記硬化型組成物にガラス転移温度が  $-50$  以下の単官能モノマーをさらに含有し、前記ガラス転移温度が  $-50$  以下の単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して  $10$  質量%未満である請求項 1 から 10 のいずれかに記載の印刷物。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の印刷物からなることを特徴とする貼付け用印刷物。

【請求項 13】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の印刷物、及び請求項 12 に記載の貼付け用印刷物の少なくともいずれかを製造することを特徴とする印刷物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印刷物、貼付け用印刷物、及び印刷物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、硬化型組成物として活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが、基材対応性、速乾性、強度などに優れることから、様々な建築材料日用品、自動車用品等への加飾印刷や、垂れ幕、ポスターなどのサイン印刷及びディスプレイ印刷に広く用いられている。

【0003】

例えば、商業用途や産業用途として、硬化型組成物を用いて柔軟な基材であるマグネットシートや粘着シートに印刷することが行われている。このような商業用途や産業用途における印刷物は、基本的にロール状に巻いた状態での運搬が行われるため、印刷物の画像（硬化物）に対しては、ロール状に加工しても亀裂やひび割れ（クラック）が発生しないような耐屈曲性や、画像（硬化物）とシートが擦れても傷が付かないような耐擦過性も求められている。さらに、物性の異なる多層構造（印刷層側に腰があり、非印刷層側が柔軟）の基材の場合、印刷層が外側のロールでは曲率が小さくなる。一方、印刷層を内側にしてロール状に巻き取ると、印刷層（硬化膜）が圧縮されて急激な折れ曲がりによってクラックが発生する場合がある。また、マグネットシートや粘着シートのような貼付け用印刷物は、印刷層を内側に折り曲げて壁の角などにシートを貼る場合などもあるため、耐折り

10

20

30

40

50

曲げ性が求められる。

【0004】

硬化型組成物の耐久性の向上を目的として、例えば、耐屈曲性と耐傷性を両立するために、所定の単官能モノマーと2官能や4官能以上の多官能モノマーを含有するインク及びそのインクを用いた積層体が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、耐屈曲性、耐折り曲げ性、及び耐擦過性に優れる硬化膜を有する印刷物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

課題を解決するための手段としての本発明の印刷物は、基材と、前記基材上に硬化膜とを有し、前記硬化膜が、ガラス転移温度が $-20$ 以上 $20$ 以下の単官能モノマーと、ガラス転移温度が $90$ 以上の単官能モノマーと、を含有する硬化型組成物を硬化させた膜であり、前記単官能モノマーの含有量が重合性化合物全量に対して $80$ 質量%以上であり、前記基材の厚さが、 $0.4$ mm以上である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、耐屈曲性、耐折り曲げ性、及び耐擦過性に優れる硬化膜を有する印刷物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明に用いられる印刷装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

（印刷物）

本発明の印刷物は、基材と、前記基材上に硬化膜とを有し、前記硬化膜が、ガラス転移温度が $-20$ 以上 $20$ 以下の単官能モノマーと、ガラス転移温度が $90$ 以上の単官能モノマーと、を含有する硬化型組成物を硬化させた膜であり、前記単官能モノマーの含有量が重合性化合物全量に対して $80$ 質量%以上であり、前記基材の厚さが、 $0.4$ mm以上であり、さらに必要に応じてその他の部材を有する。

【0010】

本発明者らは、耐屈曲性、耐折り曲げ性、及び耐擦過性に優れる硬化膜を有する印刷物について検討したところ、以下の知見を得た。

例えば、従来の活性エネルギー線硬化型インクによる硬化膜においては、耐屈曲性の試験について硬化膜の膜厚や曲げ試験の曲げ半径が不明であり、耐傷性の試験については使用するコインの硬さや鋭さが不明であり、得られる硬化膜の耐屈曲性及び耐傷性について十分な性能が得られるのかが不明であるという問題がある。

【0011】

そこで、本発明者らは、ガラス転移温度が $-20$ 以上 $20$ 以下の単官能モノマーと、ガラス転移温度が $90$ 以上の単官能モノマーと、を含有し、単官能モノマーを重合性化合物全量に対して $80$ 質量%以上含有する硬化型組成物を用いることにより、基材の厚さが $0.4$ mm以上であっても、硬化膜の硬度と柔軟性の両立させることができる。そのため、印刷物をロール状に巻いても割れたり剥がれにくい耐屈曲性、印刷物を積み込んでクラックが生じにくい耐折り曲げ性、及び印刷物が重ねて擦れても傷が付きにくい耐擦過性に優れる硬化膜を有する印刷物を得ることができることを見出した。

【0012】

< 基材 >

基材としては、基材の厚さが $0.4$ mm以上であれば、構造、材質、大きさ、及び形状

10

20

30

40

50

につい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。

【 0 0 1 3 】

基材の厚さは、厚くなるほど印刷物を屈曲又は折り曲げた際に、硬化膜にクラック（亀裂及びひび割れ）が生じやすくなる。特に、厚さが、0.4 mm以上3.0 mm以下の基材を有する印刷物においては、印刷面を外側にしてロール状（軸の直径が、5 cm以上10 cm以下）に巻き取る際に、印刷面が引き延ばされてクラックを生じやすい。基材の厚みが0.4 mm未満であると、曲げられたとしても印刷面の引き延ばしが小さく、3.0 mmを超えると、曲げる必要性がなくなる。そのため、0.4 mm以上の厚さの基材、又は0.4 mm以上3.0 mm以下の厚さの基材を用いた印刷物はロール状に巻いたロール体の状態で保管されることが多く、耐屈曲性及び耐折り曲げ性に対する需要が高い。

10

【 0 0 1 4 】

基材の構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単一の材料からなる単層構造、又は単一の材料を複数重ね合わせる多層構造、及び複数種の材料からなる多層構造などが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フィルム層及び磁石層を有するマグネットシート、フィルム層及び粘着層を有する粘着シート金属平板などが挙げられる。

粘着シートとしては、例えば、マーキングフィルム、カッティングシートなどが挙げられる。

20

フィルム層としては、例えば、PVC（ポリ塩化ビニル）などが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

ここで、基材の硬化膜を有する層の厚み $L_1$ が基材の硬化膜を有する層以外の層の厚みの合計 $L_2$ よりも小さい（ $L_1 < L_2$ ）関係を有する多層構造である場合や、硬化膜を有する層を外側にして印刷物を曲げた時の曲率半径 $R_1$ が硬化膜を有する層を内側にして印刷物を曲げた時の曲率半径 $R_2$ よりも大きい（ $R_1 > R_2$ ）関係を有する多層構造である場合には急激な折れ曲がりが発生しやすい。曲率半径の測定方法としては、例えば、10 cmの長さの基材の両端の距離が5 cmになるまで曲げたときの曲率半径を測定する方法などが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

30

基材の表面形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平滑形状、凹凸形状などが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

< 硬化膜 >

硬化膜は、硬化型組成物を基材上で硬化させた塗膜である。

【 0 0 1 9 】

< < 硬化型組成物 > >

硬化型組成物は、重合性化合物を含有する。重合性化合物としては、単官能モノマーと多官能モノマーを含む。単官能モノマーとしては、ガラス転移温度が-20以上20以下の単官能モノマーと、ガラス転移温度が90以上の単官能モノマーと、を含有し、更に必要に応じてその他の単官能モノマー及びその他の成分を含有し、単官能モノマーの含有量が重合性化合物全量に対して80質量%以上含有する。

40

【 0 0 2 0 】

モノマーとしては、活性エネルギー線（紫外線、電子線等）、又は活性エネルギー線によって生成された活性種により重合反応を生起し、硬化する化合物であり、官能基数に応じて、単官能モノマー、多官能モノマーなどが挙げられる。モノマーは、重合性組成物であればよく、重合性オリゴマーや重合性ポリマー（マクロモノマー）を含んでいてもよい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 1 】

< ガラス転移温度（ $T_g$ ）の測定 >

50

単官能モノマーのガラス転移温度 ( T g ) は、単官能モノマーのホモポリマーの硬化物のガラス転移温度を指し、ここで、ガラス転移温度 ( T g ) は、単官能モノマーのメーカーのカタログ値が存在する場合にはその値を採用し、存在しない場合には示差走査熱量測定 ( D S C ) 法により、以下のようにして測定した値である。

【 0 0 2 2 】

- ガラス転移温度 ( T g ) 測定法 -

重合性モノマーの重合は、一般的な溶液重合法により行うことができる。

A : 重合性モノマー 1 0 質量 % のトルエン溶液

B : 重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル 5 質量 %

A と B とを窒素パージして試験管に封入し、 6 0 の温浴で振とうを 6 時間行い、ポリマーを合成する。その後、重合性モノマーが可溶でポリマーが不溶な溶媒 ( 例えば、メタノール、石油エーテル等 ) に再沈殿させ、濾過してポリマーを取り出す。得られたポリマーを D S C 測定する。D S C 装置としては、Seiko Instruments 社製 D S C 1 2 0 U を用い、測定温度は 3 0 ~ 3 0 0 、昇温速度は 1 分間に 2 . 5 で測定できる。

10

【 0 0 2 3 】

- ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマー -

ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマーは、硬化膜を構成するポリマー中に柔軟なセグメントを付与することができるため、硬化型組成物から形成される硬化膜の耐屈曲性及び耐折り曲げ性を向上させることができる。

20

【 0 0 2 4 】

ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、( 2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル ) メチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、( 3 - エチルオキセタン - 3 - イル ) メチル ( メタ ) アクリレート、イソステアリルアクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレートが好ましい。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマーを含むことで、硬化型組成物の硬化物の耐屈曲性や耐折り曲げ性が得られる。

30

【 0 0 2 5 】

ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマーの含有量としては、重合性化合物全量に対して 2 0 質量 % 以上 5 0 質量 % 以下が好ましい。

【 0 0 2 6 】

- ガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマー -

ガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマーは、硬化型組成物から形成される硬化膜のガラス転移温度を上昇させることができ、常温での硬度を向上させることができる。そのため、硬化型組成物から形成される硬化膜の耐擦過性を向上させることができる。

【 0 0 2 7 】

ガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリロイルモルホリン、ジメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N - ビニル - - カプロラクタム、イソボルニルアクリレート、アダマンチルアクリレート、2 - メチル - 2 - アダマンチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレートなどが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でもアクリロイルモルホリン、イソボルニルアクリレートが好ましい。

40

【 0 0 2 8 】

ガラス転移温度が 9 0 以上単官能モノマーの含有量としては、重合性化合物全量に対

50

して30質量%以上50質量%以下が好ましい。

【0029】

上述した以外に本発明において使用可能な単官能モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、n-オクチルアクリレートなどが挙げられる。中でも、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、n-オクチルアクリレートはガラス転移温度が-50以下の単官能モノマーである。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0030】

上述した以外に本発明において使用可能な単官能モノマーの含有量としては、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。

特に、上述した以外に本発明において使用可能な単官能モノマーとしてガラス転移温度が-50以下の単官能モノマーの含有量は、重合性化合物全量に対して10質量%未満が好ましい。ガラス転移温度が-50以下の単官能モノマーの含有量が、10質量%未満であると、組成物から形成する硬化膜の耐擦過性を向上させることができる。

【0031】

これらの単官能モノマーの含有量としては、重合性化合物全量に対して、80質量%以上が好ましく、80質量%以上95質量%以下がより好ましく、90質量%以上95質量%以下がより好ましい。

20

【0032】

- 多官能モノマー -

多官能モノマーとしては、例えば、2官能モノマー、3官能モノマー、又はそれ以上の官能基数のモノマーなどが挙げられる。

多官能モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1,9-ノンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド(PO)付加物ジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド(EO)付加物ジ(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、EO変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、PO変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、PO変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、EO変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、PO変性テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、1,6-

30

40

50

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、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(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、変性グリセリントリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジ(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ヘキサ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、ポリエーテルアクリレートオリゴマー、シリコーンアクリレートオリゴマーなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

## 【0033】

多官能モノマーの含有量としては、重合性化合物全量に対して、20質量%以下が好ましく、5質量%以上10質量%以下がより好ましい。多官能モノマーの含有量が、20質量%以下であると、耐屈曲性が良好な硬化物を得ることができ、5質量%以上であると、耐折り曲げ性や耐擦過性が良好な硬化物を得ることができる。

20

## 【0034】

多官能モノマーの官能基数としては、2~6官能などが好ましく、さらには特に2官能モノマーが好ましい。官能基数が小さいほど低粘度であり、表面液体の粘度も低くなるため、インクジェット印刷に適している。

## 【0035】

- その他の成分 -

その他の成分としては、例えば、重合開始剤、色材、有機溶剤などが挙げられる。

## 【0036】

< 重合開始剤 >

硬化型組成物は、重合開始剤を含有していてもよい。重合開始剤としては、活性エネルギー線のエネルギーによって、ラジカルやカチオンなどの活性種を生成し、重合性化合物(モノマーやオリゴマー)の重合を開始させることが可能なものであればよい。このような重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤、塩基発生剤等を、1種単独もしくは2種以上を組み合わせる用いることができ、中でもラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。また、重合開始剤は、十分な硬化速度を得るために、組成物の総質量(100質量%)に対し、5質量%~20質量%含まれることが好ましい。

30

ラジカル重合開始剤としては、例えば、芳香族ケトン類、アシルフォ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など)、ヘキサアリア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などが挙げられる。

40

また、上記重合開始剤に加え、重合促進剤(増感剤)を併用することもできる。重合促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、N,N-ジメチルベンジルアミン及び4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのアミン化合物が好ましく、その含有量は、使用する重合開始剤やその量に応じて適宜設定すればよい。

## 【0037】

< 色材 >

50

硬化型組成物は、色材を含有していてもよい。色材としては、本発明における硬化型組成物の目的や要求特性に応じて、ブラック、ホワイト、マゼンタ、シアン、イエロー、グリーン、オレンジ、金や銀等の光沢色、などを付与する種々の顔料や染料を用いることができる。色材の含有量は、所望の色濃度や硬化型組成物中における分散性等を考慮して適宜決定すればよく、特に限定されないが、組成物の総質量（100質量%）に対して、0.1質量%～20質量%であることが好ましい。なお、硬化型組成物は、色材を含まず無色透明であってもよく、その場合には、例えば、画像を保護するためのオーバーコート層として好適である。

顔料としては、無機顔料又は有機顔料を使用することができ、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

無機顔料としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C.I.ピグメントブラック7）類、酸化鉄、酸化チタンを使用することができる。

有機顔料としては、例えば、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、染色レーキ（例えば、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料が挙げられる。

また、顔料の分散性をより良好なものとするため、分散剤をさらに含んでもよい。分散剤としては、特に限定されないが、例えば、高分子分散剤などの顔料分散物を調製するのに慣用されている分散剤が挙げられる。

20

染料としては、例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料、及び塩基性染料が使用可能であり、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0038】

##### <有機溶媒>

硬化型組成物は、有機溶媒を含んでもよいが、可能であれば含まない方が好ましい。有機溶媒、特に揮発性の有機溶媒を含まない（VOC（Volatile Organic Compounds）フリー）組成物であれば、当該組成物を扱う場所の安全性がより高まり、環境汚染防止を図ることも可能となる。なお、「有機溶媒」とは、例えば、エーテル、ケトン、キシレン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、トルエンなどの一般的な非反応性の有機溶媒を意味するものであり、反応性モノマーとは区別すべきものである。また、有機溶媒を「含まない」とは、実質的に含まないことを意味し、0.1質量%未満であることが好ましい。

30

#### 【0039】

##### <その他の成分>

硬化型組成物は、必要に応じてその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、特に制限されないが、例えば、従来公知の、界面活性剤、重合禁止剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、浸透促進剤、湿潤剤（保湿剤）、定着剤、粘度安定化剤、防黴剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、キレート剤、pH調整剤、増粘剤などが挙げられる。

40

#### 【0040】

硬化膜の膜厚（厚み）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、20 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 未満が好ましい。硬化膜の膜厚（厚み）が大きくなるほど、印刷物を屈曲及び折り曲げの少なくともいずれかを行った際に、印刷物に形成された硬化膜が破損しやすくなるが、本発明の構成における硬化物を有することにより、20 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚（厚み）においても屈曲及び折り曲げによる硬化膜の破損を抑制することができる。

硬化膜の膜厚の測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、非印刷部分との厚みを比較するマイクロゲージ又は触診式段差計、印刷物の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して測定する方法などが挙げられる。

50

## 【 0 0 4 1 】

## &lt; 硬化型組成物の調製 &gt;

硬化型組成物は、上述した各種成分を用いて作製することができ、その調製手段や条件は特に限定されないが、例えば、重合性モノマー、顔料、分散剤等をボールミル、キティールミル、ディスクミル、ピンミル、ダイノールミルなどの分散機に投入し、分散させて顔料分散液を調製し、当該顔料分散液にさらに重合性モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、界面活性剤などを混合させることにより調製することができる。

## 【 0 0 4 2 】

## &lt; 粘度 &gt;

硬化型組成物の粘度は、用途や適用手段に応じて適宜調整すればよく、特に限定されないが、例えば、当該硬化型組成物をノズルから吐出させるような吐出手段を適用する場合には、20 から 65 の範囲における粘度、望ましくは 25 から 50 における粘度が  $3 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  が好ましく、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  がより好ましく、 $6 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  が特に好ましい。また当該粘度範囲を、上記有機溶媒を含まずに満たしていることが特に好ましい。なお、上記粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計 VISCOMETE R TVE - 22 L により、コーンロータ ( $1^\circ 34' \times R 24$ ) を使用し、回転数 50 rpm、恒温循環水の温度を 20 ~ 65 の範囲で適宜設定して測定することができる。循環水の温度調整には VISCOMAT E VM - 150 III を用いることができる。

## 【 0 0 4 3 】

## &lt; 用途 &gt;

本発明の硬化型組成物の用途は、一般に活性エネルギー線硬化型インクが用いられている分野であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

さらに、硬化型組成物は、インクとして用いて 2 次元の文字や画像、各種基材への意匠塗膜を形成するだけでなく、3次元の立体像（立体造形物）を形成するための立体造形用材料としても用いることができる。

硬化型組成物を用いて立体造形物を造形するための立体造形装置としては、公知のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、該組成物の収容手段、供給手段、吐出手段や活性エネルギー線照射手段等を備えるものが挙げられる。

また、本発明の硬化型組成物による印刷物は、印刷物を加工してなる加工品も含む。前記加工品は、例えば、シート状に形成された硬化物や構造体に対して、カット加工や、打ち抜き加工、加熱延伸等の加工を施したものであり、例えば、マグネットシートや粘着シート、自動車、OA 機器、電気・電子機器、カメラ等のメーターや操作部のパネルなど、表面を加飾後に加工することが必要な用途に好適に使用される。

上記基材としては、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、プラスチック、金属、繊維、布帛、皮革、セラミックス、又はこれらの複合材料などが挙げられ、加工性の観点からはプラスチック基材が好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の硬化型組成物を有する印刷物としては、通常の樹脂シートなどの平滑面に印刷されたものだけでなく、凹凸を有する被印刷面に印刷されたものや、金属やセラミックなどの種々の材料からなる被印刷面に印刷されたものも含む。

## 【 0 0 4 5 】

## ( 貼付け用印刷物 )

本発明の貼付け用印刷物は、本発明の印刷物からなる。

## 【 0 0 4 6 】

## &lt; 印刷物の製造方法、印刷装置 &gt;

本発明の印刷物の製造方法は、活性エネルギー線を用いてもよいし、加温なども挙げられる。

硬化型組成物を活性エネルギー線で硬化させるためには、活性エネルギー線を照射する照射工程を有し、本発明の印刷装置は、活性エネルギー線を照射するための照射手段と、

10

20

30

40

50

本発明の硬化型組成物を収容するための収容部と、を備え、該収容部には収容容器を収容してもよい。さらに、硬化型組成物を吐出する吐出工程、吐出手段を有していてもよい。吐出させる方法は特に限定されないが、連続噴射型、オンデマンド型等が挙げられる。オンデマンド型としてはピエゾ方式、サーマル方式、静電方式等が挙げられる。

図 1 は、インクジェット吐出手段を備えた印刷装置の一例である。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色活性エネルギー線硬化型インクのインクカートリッジと吐出ヘッドを備える各色印刷ユニット 2 3 a、2 3 b、2 3 c、2 3 d により、供給ロール 2 1 から供給された被記録媒体 2 2 にインクが吐出される。その後、インクを硬化させるための光源 2 4 a、2 4 b、2 4 c、2 4 d から、活性エネルギー線を照射して硬化させ、カラー画像を形成する。その後、被記録媒体 2 2 は、加工ユニット 2 5、印刷物巻取りロール 2 6 へと搬送される。各印刷ユニット 2 3 a、2 3 b、2 3 c、2 3 d には、インク吐出部でインクが液状化するように、加温機構を設けてもよい。また必要に応じて、接触又は非接触により記録媒体を室温程度まで冷却する機構を設けてもよい。また、インクジェット記録方式としては、吐出ヘッド幅に応じて間欠的に移動する記録媒体に対し、ヘッドを移動させて記録媒体上にインクを吐出するシリアル方式や、連続的に記録媒体を移動させ、一定の位置に保持されたヘッドから記録媒体上にインクを吐出するライン方式のいずれであっても適用することができる。

被記録媒体 2 2 は、特に限定されないが、プラスチック、金属、繊維、布帛、皮革、セラミックス、これらの複合材料等が挙げられ、シート状であってもよい。また片面印刷のみを可能とする構成であっても、両面印刷も可能とする構成であってもよい。

更に、光源 2 4 a、2 4 b、2 4 c からの活性エネルギー線照射を微弱にするか又は省略し、複数色を印刷した後に、光源 2 4 d から活性エネルギー線を照射してもよい。これにより、省エネ、低コスト化を図ることができる。

本発明の硬化型組成物による印刷物としては、通常の樹脂フィルムなどの平滑面に印刷されたものだけでなく、凹凸を有する被印刷面に印刷されたものや、金属やセラミックなどの種々の材料からなる被印刷面に印刷されたものも含む。また、2次元の画像を積層することで、一部に立体感のある画像（2次元と3次元からなる像）や立体物を形成することもできる。

なお、本発明において、被記録媒体は基材と同義語とする。

【0047】

<硬化手段>

硬化型組成物を硬化させる手段としては、加熱硬化または活性エネルギー線による硬化が挙げられ、これらの中でも活性エネルギー線による硬化が好ましい。

硬化型組成物を硬化させるために用いる活性エネルギー線としては、紫外線の他、電子線、線、線、線、X線等の、硬化型組成物中の重合性成分の重合反応を進める上で必要なエネルギーを付与できるものであればよく、特に限定されない。特に高エネルギーな光源を使用する場合には、重合開始剤を使用しなくても重合反応を進めることができる。また、紫外線照射の場合、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、紫外線光源として好ましい。

【実施例】

【0048】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、本実施例では、硬化型組成物として活性エネルギー線硬化型インクを使用した例を示す。

【0049】

（調製例 1 ~ 18）

- 活性エネルギー線硬化型インク 1 ~ 18 の調製 -

表 1 から 5 に示す組成を混合攪拌し、活性エネルギー線硬化型インク 1 ~ 18 を調製し

10

20

30

40

50

た。

【 0 0 5 0 】

( 実施例 1 )

得られた調製例 1 の活性エネルギー線硬化型インク 1 を、基材上に M H 5 4 2 1 ヘッド ( 株式会社リコー製 ) 搭載のインクジェット吐出装置により、印刷速度 8 4 0 mm / 秒にて、紫外線照度としてポールドウィン社製クールアーク 1 . 0 W / c m <sup>2</sup> にて、単方向印刷 ( 往路のみ ) にて 8 パス印刷を行い、印刷物 1 を得た。

照度 ( W / c m <sup>2</sup> ) は、U V P o w e r P u c k ( 登録商標 ) I I ( E I T 社製 ) の U V A 領域にて測定した。

基材としては、マグネットシート ( 株式会社マグエックス製、F . P . マグエックスマグネットカラーシート ( ホワイト、磁石層の厚さ : 0 . 5 ~ 1 . 0 mm、フィルム層 : P V C 白 ) ) を用いた。

10

【 0 0 5 1 】

( 実施例 2 ~ 1 3 及び比較例 1 ~ 5 )

実施例 1 において、活性エネルギー線硬化型インク 1 を表 1 ~ 5 に示す活性エネルギー線硬化型インク 2 ~ 1 8 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、印刷物 2 ~ 1 8 を得た。

【 0 0 5 2 】

次に、実施例 1 ~ 1 3 及び比較例 1 ~ 5 で得られた印刷物 1 ~ 1 8 において、以下のようにして、「耐屈曲性」、「耐折り曲げ性」、及び「耐擦過性」を測定及び評価した。結果を表 1 から表 5 に示す。

20

【 0 0 5 3 】

( 耐屈曲性 )

得られた印刷物 1 ~ 1 8 に対し、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 に従い、円筒形マンドレル法にて、印刷面を曲げの外側として 1 8 0 ° 屈曲の耐屈曲性試験を行った。試験後の印刷物を目視にて確認し、以下の評価基準で評価した。

【 0 0 5 4 】

[ 評価基準 ]

○ : マンドレル直径 2 mm にて、クラックの発生がない

○ : マンドレル直径 2 mm にてクラックがあるが、1 0 mm ではクラックの発生がない

x : マンドレル直径 1 0 mm にて、クラックの発生がある

30

【 0 0 5 5 】

( 耐折り曲げ性 )

得られた印刷物 1 ~ 1 8 に対し、印刷面を曲げの内側にして 1 8 0 ° 折り曲げ ( 2 つ折 ) 、印刷面同士が隙間なく接するまで印刷物を折る耐折り曲げ性試験を行った。試験後の印刷物を目視にて確認し、以下の評価基準で評価した。

【 0 0 5 6 】

[ 評価基準 ]

○ : 硬化膜に変化なし

○ : 硬化膜に白化やくぼみが発生

x : 硬化膜に肉眼で見られるクラックが発生

40

【 0 0 5 7 】

( 耐擦過性 )

得られた印刷物 1 ~ 1 8 に対し、耐擦過性試験として鉛筆硬度試験を実施した。鉛筆硬度試験は、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 引っかき硬度 ( 鉛筆法 ) に準じて行った。装置としては、C O T E C 株式会社製引っかき鉛筆硬度 T Q C W W テスター ( 荷重 7 5 0 g 専用 ) を使い、鉛筆は塗面に対して角度 4 5 ° 、荷重 7 5 0 g で印刷物に押すように取り付け、0 . 5 mm / s の速度で試験を行った。試験後の印刷物を目視にて確認し、以下の評価基準で評価した。

【 0 0 5 8 】

50

## [ 評価基準 ]

： H B 以上の鉛筆硬度において硬化膜に肉眼で見られる傷が生じていない

： B の鉛筆硬度において硬化膜に肉眼で見られる傷が生じている

× : 2 B 以下の鉛筆硬度において硬化膜に肉眼で見られる傷が生じている

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

組成		実施例					
		1	2	3	4	5	
重合性 化合物 (質量部)	ガラス転移温度が -20°C以上20°C以下 の単官能モノマー	BzA (Tg:6°C)	43	—	—	—	—
		CHA (Tg:15°C)	—	43	15	51	40
	ガラス転移温度が 90°C以上の 単官能モノマー	IBXA (Tg:97°C)	—	45	45	37	42
		ACMO (Tg:145°C)	45	—	—	—	—
	その他の 単官能モノマー	NOAA (Tg:-65°C)	—	—	—	—	—
		TBCHA (Tg:34°C)	—	—	28	—	—
	多官能モノマー	NDDA	2	2	2	2	8
		UA	10	10	10	10	10
開始剤 (質量部)		Irg379	7	7	7	7	7
色材 (質量部)		PB15:4	3	3	3	3	3
重合性化合物全量に対する 単官能モノマー含有量(質量%)			88	88	88	88	82
硬化物膜厚(μm)			20	20	20	20	20
基材膜厚(磁石厚)(mm)			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
評価結果	耐屈曲性		○	○	△	○	△
	耐折り曲げ性		○	○	○	○	△
	耐擦過性		○	○	○	△	○

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

【表 2】

組成		実施例				
		6	7	8	9	
重合性化合物 (質量部)	ガラス転移温度が -20°C以上20°C以下の 単官能モノマー	BzA (Tg: 6°C)	—	—	—	—
		CHA (Tg: 15°C)	43	49	43	43
	ガラス転移温度が 90°C以上の 単官能モノマー	IBXA (Tg: 97°C)	29	51	45	45
		ACMO (Tg: 145°C)	—	—	—	—
	その他の 単官能モノマー	NOAA (Tg: -65°C)	—	—	—	—
		TBCHA (Tg: 34°C)	16	—	—	—
	多官能モノマー	NDDA	2	—	2	2
		UA	10	—	10	10
	開始剤 (質量部)	Irg379	7	7	7	7
	色材 (質量部)	PB15:4	3	3	3	3
重合性化合物全量に対する 単官能モノマー含有量(質量%)		88	100	88	88	
硬化物膜厚(μm)		20	20	20	20	
基材膜厚(磁石厚)(mm)		0.7	0.7	0.5	1.0	
評価結果	耐屈曲性	○	○	○	○	
	耐折り曲げ性	○	○	○	○	
	耐擦過性	△	○	○	○	

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

【表 3】

組成		実施例				
		10	11	12	13	
重合性化合物 (質量部)	ガラス転移温度が -20°C以上20°C以下の 単官能モノマー	BzA (Tg: 6°C)	—	—	—	—
		CHA (Tg: 15°C)	15	20	20	43
	ガラス転移温度が 90°C以上の 単官能モノマー	IBXA (Tg: 97°C)	—	20	20	45
		ACMO (Tg: 145°C)	20	25	28	—
	その他の 単官能モノマー	NOAA (Tg: -65°C)	—	8	11	—
		TBCHA (Tg: 34°C)	53	15	9	—
	多官能モノマー	NDDA	2	2	2	2
		UA	10	10	10	10
開始剤 (質量部)	Irg379	7	7	7	7	
色材 (質量部)	PB15:4	3	3	3	3	
重合性化合物全量に対する 単官能モノマー含有量(質量%)		88	88	88	88	
硬化物膜厚(μm)		20	20	20	35	
基材膜厚(磁石厚)(mm)		0.7	0.7	0.7	0.7	
評価結果	耐屈曲性	○	○	○	△	
	耐折り曲げ性	△	○	○	○	
	耐擦過性	△	△	△	○	

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

組成		比較例				
		1	2	3	4	
重合性化合物 (質量部)	ガラス転移温度が -20°C以上20°C以下の 単官能モノマー	BzA (Tg: 6°C)	—	—	—	—
		CHA (Tg: 15°C)	—	43	—	38
	ガラス転移温度が 90°C以上の 単官能モノマー	IBXA (Tg: 97°C)	—	—	—	40
		ACMO (Tg: 145°C)	38	—	60	—
	その他の 単官能モノマー	NOAA (Tg: -65°C)	—	—	28	—
		TBCHA (Tg: 34°C)	50	45	—	—
	多官能モノマー	NDDA	2	2	2	12
		UA	10	10	10	10
開始剤 (質量部)	Irg379	7	7	7	7	
色材 (質量部)	PB15:4	3	3	3	3	
重合性化合物全量に対する 単官能モノマー含有量(質量%)		88	88	88	78	
硬化物膜厚(μm)		20	20	20	20	
基材膜厚(磁石厚)(mm)		0.7	0.7	0.7	0.7	
評価結果	耐屈曲性	△	○	○	△	
	耐折り曲げ性	×	○	○	×	
	耐擦過性	○	×	×	○	

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

50

【表 5】

組成		比較例	
		5	
重合性化合物 (質量部)	ガラス転移温度が -20°C以上20°C以下の 単官能モノマー	BzA (Tg:6°C)	—
		CHA (Tg:15°C)	—
	ガラス転移温度が 90°C以上の 単官能モノマー	IBXA (Tg:97°C)	—
		ACMO (Tg:145°C)	38
	その他の 単官能モノマー	NOAA (Tg:-65°C)	—
		TBCHA (Tg:34°C)	50
	多官能モノマー	NDDA	2
		UA	10
	開始剤 (質量部)	Irg379	7
	色材 (質量部)	PB15:4	3
重合性化合物全量に対する 単官能モノマー含有量(質量%)		88	
硬化物膜厚(μm)		35	
基材膜厚(磁石厚)(mm)		0.7	
評価結果	耐屈曲性	×	
	耐折り曲げ性	×	
	耐擦過性	○	

10

20

30

40

## 【0064】

なお、表1から表5における成分の商品名及び製造会社名については下記の通りである。

## 【0065】

<単官能モノマー>

・ベンジルアクリレート(BzA)：大阪有機化学工業株式会社製、商品名：ビスコート#160、Tg：6

・シクロヘキシルアクリレート(CHA)：大阪有機化学工業株式会社製、商品名：ビスコート#155、Tg：15

・イソボルニルアクリレート(IBXA)：大阪有機化学工業株式会社製、商品名：IB

50

X A、T g : 9 7

・アクリロイルモルホリン ( A C M O ) : K J ケミカルズ株式会社製、T g : 1 4 5

・n - オクチルアクリレート ( N O A A ) : 大阪有機化学工業株式会社製、商品名 : N O A A、T g : - 6 5

・4 - t - ブチルシクロヘキシルアクリレート ( T B C H A ) : K J ケミカルズ株式会社製、T g : 3 4

【 0 0 6 6 】

< 多官能モノマー >

・1, 9 - ノナンジオールジアクリレート ( N D D A ) : 大阪有機化学工業株式会社製、商品名 : ビスコート # 2 6 0

・ウレタンアクリレート ( U A ) : 日本合成化学工業株式会社製、商品名 : 紫光 U V - 3 0 1 0 B

【 0 0 6 7 】

< 重合開始剤 >

・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 : B A S F 社製、商品名 : I r g a c u r e 3 7 9

【 0 0 6 8 】

< 色材 >

・フタロシアニン銅 : P B 1 5 : 4

【 0 0 6 9 】

次に、各活性エネルギー線硬化型インクの調製に使用した単官能モノマーについて、以下のようにして、ガラス転移温度を測定した。

【 0 0 7 0 】

< ガラス転移温度 ( T g ) の測定 >

単官能モノマーのガラス転移温度 ( T g ) は、単官能モノマーのホモポリマーの硬化物のガラス転移温度を指し、ここで、ガラス転移温度 ( T g ) は、単官能モノマーのメーカーのカタログ値が存在する場合にはその値を採用し、存在しない場合には示差走査熱量測定 ( D S C ) 法により、以下のようにして測定した値である。

【 0 0 7 1 】

- ガラス転移温度 ( T g ) 測定法 -

重合性モノマーの重合は、一般的な溶液重合法により行った。

A : 重合性モノマー 1 0 質量% のトルエン溶液

B : 重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル 5 質量%

A と B とを窒素パージして試験管に封入し、6 0 の温浴で振とうを 6 時間行い、ポリマーを合成した。その後、重合性モノマーが可溶で前記ポリマーが不溶な溶媒 ( 例えば、メタノール、石油エーテル等 ) に再沈殿させ、濾過してポリマーを取り出した。得られたポリマーを D S C 測定に供した。D S C 装置としては、S e i k o I n s t r u m e n t s 社製 D S C 1 2 0 U を用い、測定温度は 3 0 ~ 3 0 0 、昇温速度は 1 分間に 2 . 5 で測定した。

【 0 0 7 2 】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 基材と、前記基材上に硬化膜とを有し、

前記硬化膜が、ガラス転移温度が - 2 0 以上 2 0 以下の単官能モノマーと、ガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマーと、を含有する硬化型組成物を硬化させた膜であり、

前記単官能モノマーの含有量が重合性化合物全量に対して 8 0 質量% 以上であり、

前記基材の厚さが、0 . 4 m m 以上であることを特徴とする印刷物である。

< 2 > 前記基材が、少なくとも 2 層の多層構造である前記 < 1 > に記載の印刷物である。

10

20

30

40

50

< 3 > 前記基材が、フィルム層及び磁石層を少なくとも有する前記< 2 >に記載の印刷物である。

< 4 > 前記基材が、フィルム層と粘着層を少なくとも有する前記< 2 >に記載の印刷物である。

< 5 > 前記フィルム層の厚み $L_1$ が、前記基材のフィルム層以外の層の厚みの合計 $L_2$ よりも小さく、

前記フィルム層を外側にして印刷物を曲げた時の曲率半径 $R_1$ が、前記フィルム層を内側にして印刷物を曲げた時の曲率半径 $R_2$ よりも大きい前記< 2 >から< 4 >のいずれかに記載の印刷物である。

< 6 > 前記基材のフィルム層上に前記硬化膜を有する前記< 3 >から< 5 >のいずれかに記載の印刷物である。

10

< 7 > 直径が5 cm以上10 cm以下である軸に巻き取られたロール体である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の印刷物である。

< 8 > 前記ガラス転移温度が $-20$ 以上 $20$ 以下の単官能モノマーが、ベンジルアクリレート及びシクロヘキシルアクリレートの少なくともいずれかである前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の印刷物である。

< 9 > 前記ガラス転移温度が $-20$ 以上 $20$ 以下の単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して $20$ 質量%以上 $50$ 質量%以下である前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の印刷物である。

< 10 > 前記ガラス転移温度が $90$ 以上の単官能モノマーが、アクリロイルモルホリン及びイソボニルアクリレートの少なくともいずれかである前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の印刷物である。

20

< 11 > 前記ガラス転移温度が $90$ 以上の単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して $30$ 質量%以上 $50$ 質量%以下である前記< 1 >から< 10 >のいずれかに記載の印刷物である。

< 12 > 前記硬化型組成物にガラス転移温度が $-50$ 以下の単官能モノマーをさらに含有し、

前記ガラス転移温度が $-50$ 以下の単官能モノマーの含有量が、重合性化合物全量に対して $10$ 質量%未満である前記< 1 >から< 11 >のいずれかに記載の印刷物である。

< 13 > 前記硬化膜の厚さが、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 未満である前記< 1 >から< 12 >のいずれかに記載の印刷物である。

30

< 14 > 前記< 1 >から< 13 >のいずれかに記載の印刷物からなることを特徴とする貼付け用印刷物である。

< 15 > 前記< 1 >から< 13 >のいずれかに記載の印刷物、及び前記< 14 >に記載の貼付け用印刷物の少なくともいずれかを製造することを特徴とする印刷物の製造方法である。

【0073】

前記< 1 >から< 13 >のいずれかに記載の印刷物、前記< 14 >に記載の貼付け用印刷物、及び前記< 15 >に記載の印刷物の製造方法によると、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

40

【先行技術文献】

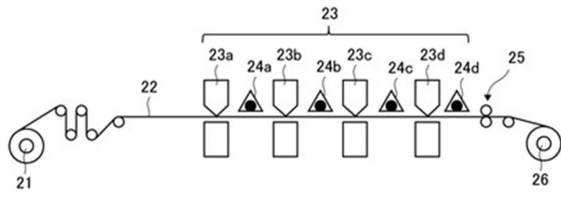
【特許文献】

【0074】

【文献】特開2016-037582号公報

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2017-115105(JP,A)  
国際公開第2014/155976(WO,A1)  
特開2015-081284(JP,A)  
特開2002-137320(JP,A)  
中国実用新案第207156606(CN,U)  
国際公開第2017/169844(WO,A1)  
特開2017-149825(JP,A)  
特開2010-70754(JP,A)  
特開2012-21060(JP,A)  
米国特許出願公開第2006/0142415(US,A1)  
特開2017-155181(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09D 11/00 - 13/00  
B41M 5/00  
B41M 5/50  
B41M 5/52  
B41J 2/01  
B41J 2/165 - 2/20  
B41J 2/21 - 2/215  
B32B 1/00 - 43/00