

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6421785号
(P6421785)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/30 (2014.01)

C O 9 D 11/30

C O 9 D 11/101 (2014.01)

C O 9 D 11/101

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

B 4 1 J 2/175 (2006.01)

B 4 1 J 2/175 1 1 1

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 1 2 9

請求項の数 10 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-101727 (P2016-101727)
 (22) 出願日 平成28年5月20日(2016.5.20)
 (62) 分割の表示 特願2014-152731 (P2014-152731)
 の分割
 原出願日 平成26年7月28日(2014.7.28)
 (65) 公開番号 特開2016-183344 (P2016-183344A)
 (43) 公開日 平成28年10月20日(2016.10.20)
 審査請求日 平成29年7月28日(2017.7.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-236027 (P2013-236027)
 (32) 優先日 平成25年11月14日(2013.11.14)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 上月 しず香
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 吉野 美枝
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 平岡 孝朗
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、インク収容容器、並びにインクジェット吐出装置、及び硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合性化合物を含有する活性エネルギー線硬化型組成物であって、
 前記重合性化合物が、アクリロイルモルホリン、ウレタン(メタ)アクリレート、及び
 2官能モノマーを含有し、
前記ウレタン(メタ)アクリレートが、ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレート
であり、

前記ウレタン(メタ)アクリレート、及び前記2官能モノマーの合計含有量が、前記重
 合性化合物の全量に対して、10質量%以上20質量%以下であることを特徴とする活性
 エネルギー線硬化型組成物。

【請求項2】

無溶剤である請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項3】

界面活性剤をさらに含む請求項1から2のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組
 成物。

【請求項4】

前記ウレタン(メタ)アクリレート、及び前記2官能モノマーの合計含有量が、前記重
合性化合物の全量に対して、15質量%以上20質量%以下である請求項1から3のい
ずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物、及び光重合開始剤を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 6】

重合禁止剤をさらに含む請求項 5 に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

【請求項 7】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物、及び請求項 5 から 6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの少なくともいずれかを容器中に収容してなることを特徴とするインク収容容器。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のインク収容容器を有することを特徴とするインクジェット吐出装置。

【請求項 9】

前記活性エネルギー線硬化型組成物、及び前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの少なくともいずれかをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させるインク吐出ユニットと、

前記基材の表面に吐出された前記活性エネルギー線硬化型組成物、及び前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの少なくともいずれかに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化ユニットと、

を有する請求項 8 に記載のインクジェット吐出装置。

【請求項 10】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物、及び請求項 5 から 6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの少なくともいずれかからなることを特徴とする硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、並びに該インクを用いたインクジェット吐出装置、硬化物、及び加飾体に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、水系及び溶剤系のインクジェットインクを比較的揮発性の低い活性エネルギー線硬化型インクジェットインクに置き換えることが検討されている。

【0003】

最近では、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクには、後に延伸加工や打ち抜き加工などが施される基材にもインクジェット方式で印刷できるように要求も多くなっている。

しかし、従来の単官能の光重合性化合物と多官能の光重合性化合物とを用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインクによる硬化膜は、塗膜硬度が高いため、印刷後に延伸加工や打ち抜き加工が行われると、硬化膜が基材の変形に追従できずに、印刷物の延伸・打ち抜き加工性が低くなるという問題がある。また、従来の溶剤型インクに大きく劣ってしまう結果、特に成形加工を要求される高品質用途においては、代替を期待されながらも大幅な切り替えが進まないのが現状である。

【0004】

例えば、光重合開始剤と、光重合性化合物として、特定の量のエチレン性不飽和二重結合を 1 つ及びウレタン結合を少なくとも 1 つ有する光重合性モノマーを含有し、延伸・密着性が良好なインク組成物が提案されている（特許文献 1 参照）。

【0005】

また、重量平均分子量が 500 以上であるポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレートを含む表面保護用硬化性組成物が提案されている（特許文献 2 参照）。

【0006】

10

20

30

40

50

また、照射によって重合可能な不飽和炭素 - 炭素結合を 1 個もつ 1 官能性モノマー物質と、照射によって重合可能な不飽和炭素 - 炭素結合を複数もつ多官能性モノマー物質とを含むと共に、更に照射によって重合可能な不飽和炭素 - 炭素結合を少なくとも 1 個もつオリゴマーを含む照射硬化性インクジェットインクが提案されている（特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 7 】

また、ガラス転移温度（ T_g ）が - 2 5 ~ 7 0 である反応性オリゴマー及び / 又は反応性プレポリマーを含有し、特定の粘度及び可撓性を有し、耐引っかき性、及び接着性に優れた紫外線硬化型インクが提案されている（特許文献 4 参照）。

【 0 0 0 8 】

また、重合性モノマーとして特定の単官能モノマーと特定の多官能モノマーを含有するインクであって、該インクの硬化膜を該インクに 3 0 秒間浸漬させたときの質量変化率が 3 0 質量 % 以下であり、かつ前記インクの硬化膜の硬化収縮率が 5 % 以下であるインクジェット用活性エネルギー線硬化型インクが提案されている（特許文献 5 参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、優れた硬度、延伸性、及び打ち抜き加工性を兼ね備えた硬化物を得ることができる活性エネルギー線硬化型インクジェットインク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】

【 0 0 1 0 】

前記課題を解決するための手段としての活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、光重合性化合物を少なくとも含有してなり、

前記光重合性化合物として、ホモポリマーのガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマー及び環状構造を有する単官能モノマーの少なくともいずれかと、ウレタン（メタ）アクリレートと、を含有する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、優れた硬度、延伸性、及び打ち抜き加工性を兼ね備えた硬化物を得ることができる活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、インクカートリッジの一例を示す概略図である。

【図 2】図 2 は、図 1 のインクカートリッジのケースも含めた概略図である。

【図 3】図 3 は、本発明のインクジェット吐出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】

【 0 0 1 3 】

（活性エネルギー線硬化型インクジェットインク）

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、光重合性化合物を少なくとも含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【 0 0 1 4 】

< 光重合性化合物 >

前記光重合性化合物は、活性エネルギー線（紫外線、電子線等）により重合反応を生じし、硬化する化合物である。

前記光重合性化合物として、ホモポリマーのガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマー及び環状構造を有する単官能モノマーの少なくともいずれかと、ウレタン（メタ）アクリレートとを含有し、更に必要に応じてその他のモノマーを含有する。なお、前記単官能モノマーの単官能とは、不飽和炭素 - 炭素結合を 1 個もつモノマーのことをさす。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

- ホモポリマーのガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマー -

前記ホモポリマーのガラス転移温度 (T g) が 9 0 以上の単官能モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチル (メタ) 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、イソボルニル (メタ) アクリレート、 (メタ) アクリロイルモルホリン、アダマンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン (メタ) アクリレート、 N - ビニルカプロラクタム、トリプロモフェニル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは、 1 種単独で使用してもよいし、 2 種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 1 6 】

前記ホモポリマーのガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマーの含有量は、光重合性化合物の全量に対して、 5 0 質量 % 以上が好ましく、 8 0 質量 % 以上がより好ましい。前記含有量の上限については、特に制限はなく、他の光重合性化合物の配合比に依存して適宜選定することができる。前記含有量を 5 0 質量 % 以上とすることで、硬化物に強度や剛性を持たせることができ、鉛筆硬度が向上するという利点が得られ易くなる。

【 0 0 1 7 】

- 環状構造を有する単官能モノマー -

前記環状構造を有する単官能モノマーとしては、例えば、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、メチルフェノキシエチルアクリレート、 2 - フェノキシエチルアクリレート、フェノキシアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、 N - ビニルピロリドン、 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、又はこれらのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドの少なくともいずれかの付加物などが挙げられる。これらは、 1 種単独で使用してもよいし、 2 種以上を併用してもよい。

20

【 0 0 1 8 】

前記環状構造を有する単官能モノマーの含有量は、光重合性化合物の全量に対して、 5 0 質量 % 以上が好ましく、 8 0 質量 % 以上がより好ましい。前記含有量の上限については、特に制限はなく、他の光重合性化合物の配合比に依存して適宜選定することができる。前記含有量を 5 0 質量 % 以上とすることで、硬化物に強度や剛性を持たせることができ、鉛筆硬度が向上するという利点が得られ易くなる。

30

【 0 0 1 9 】

- ホモポリマーのガラス転移温度 (T g) が 9 0 以上であり、かつ環状構造を有する単官能モノマー -

前記ホモポリマーのガラス転移温度 (T g) が 9 0 以上であり、かつ環状構造を有する単官能モノマーとしては、例えば、イソボルニル (メタ) アクリレート、 (メタ) アクリロイルモルホリン、アダマンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン (メタ) アクリレート、 N - ビニルカプロラクタム、トリプロモフェニル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。これらは、 1 種単独で使用してもよいし、 2 種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 2 0 】

前記ホモポリマーのガラス転移温度 (T g) が 9 0 以上であり、かつ環状構造を有する単官能モノマーの含有量は、光重合性化合物の全量に対して、 5 0 質量 % 以上が好ましく、 8 0 質量 % 以上がより好ましい。前記含有量の上限については、特に制限はなく、他の光重合性化合物の配合比に依存して適宜選定することができる。前記含有量を 5 0 質量 % 以上とすることで、硬化物に強度や剛性を持たせることができ、鉛筆硬度が向上するという利点が得られ易くなる。

【 0 0 2 1 】

50

前記ホモポリマーのガラス転移温度（ T_g ）とは、ホモポリマーの硬化物のガラス転移点を指し、ここで T_g は、カタログ値がある場合はその値を採り、カタログ値がない場合には、示差走査熱量測定（DSC）法によって測定した値である。前記ガラス転移温度の測定方法の詳細については後述する。

【0022】

- ウレタン（メタ）アクリレート -

前記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、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、日本合成化学工業株式会社製のUV-2000B、UV-2750B、UV-3000B、UV-3010B、UV-3200B、UV-3300B、UV-3700B、UV-6640B、UV-8630B、UV-7000B、UV-7610B、UV-1700B、UV-7630B、UV-6300B、UV-6640B、UV-7550B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7610B、UV-7630B、UV-7640B、UV-7650B、UT-5449、UT-5454；巴工業株式会社製のCN929、CN961E75、CN961H81、CN962、CN963、CN963A80、CN963B80、CN963E75、CN963E80、CN963J85、CN965、CN965A80、CN966A80、CN966H90、CN966J75、CN968、CN981、CN981A75、CN981B88、CN982、CN982A75、CN982B88、CN982E75、CN983、CN985B88、CN9001、CN9002、CN9788、CN970A60、CN970E60、CN971、CN971A80、CN972、CN973A80、CN973H85、CN973J75、CN975、CN977C70、CN978、CN9782、CN9783、CN996、CN9893；ダイセル・サイテック社製のEBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、KRM8200、EBECRYL5129、EBECRYL8210、EBECRYL8301、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260、KRM7735、KRM8296、KRM8452、EBECRYL4858、EBECRYL8402、EBECRYL9270、EBECRYL8311、EBECRYL8701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。

【0023】

前記ウレタン（メタ）アクリレートの中でも、不飽和炭素 - 炭素結合を2個以上有し、重量平均分子量が5,000～13,000であり、かつポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレート及びポリカーボネート系ウレタン（メタ）アクリレートから選択される少なくとも1種が好適に用いられる。その理由については、様々な材料に対する接着性に優れるという点や、強靱性、柔軟性、耐薬品性、及び低温特性が優れるためである。

より好ましくは、不飽和炭素 - 炭素結合が2個～5個である場合であり、更には、不飽和炭素 - 炭素結合は2個である場合が最も好まし。不飽和炭素 - 炭素結合の数が2個であると特に優れた打ち抜き加工性を得ることができる。

【0024】

前記重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（日本Water社製、「Waters 2695（本体）」と「Waters 2414（検出器）」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10、000段/本、充填剤材質：スチレン - ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu m$ ）の3本直列を用いることにより測定することができる。

【0025】

前記ポリエステル系ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、日本合成化学工業株式会社製のUV-3010B（重量平均分子量 M_w ：9,690、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2）、UV-3200B（重量平均分子量 M_w ：10,000、不飽和炭素 -

炭素結合の数 = 2)、UT - 5454 (重量平均分子量 Mw : 10,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)、UT - 5449 (重量平均分子量 Mw : 10,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2) などが好適に挙げられる。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。

【0026】

前記ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、日本合成化学工業株式会社製のUV - 3300B (重量平均分子量 Mw : 13,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)、UV - 6640B (重量平均分子量 Mw : 5,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2) などが好適に挙げられる。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

【0027】

前記ポリカーボネート系ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、日本合成化学工業株式会社製のUV - 3310B (重量平均分子量 Mw : 5,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)、根上工業株式会社製のUN - 9000PEP (重量平均分子量 Mw : 5,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)、UN - 9200A (重量平均分子量 Mw : 13,000、不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2) などが好適に挙げられる。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。

【0028】

なお、前記ポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレート、及びポリカーボネート系ウレタン(メタ)アクリレートとして市販品を用いる場合、物性として記載されている官能基数が不飽和炭素 - 炭素結合の数のことを示す。

20

【0029】

前記ウレタン(メタ)アクリレートの含有量は、光重合性化合物の全量に対して、5 質量%以上15 質量%以下が好ましく、10 質量%以上15 質量%以下がより好ましい。前記含有量を、5 質量%以上15 質量%以下とすることで、延伸性と打ち抜き加工性の両立という利点が得られ易くなる。

【0030】

- 2 官能モノマー -

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、前記光重合性化合物以外にも、更に不飽和炭素 - 炭素結合を2 個もつ2 官能モノマーを含有することが好ましい。

30

前記2 官能モノマーとしては、例えば、1, 3 - ブチレングリコールジ(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、ジエチレングリコールジ(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、ポリエチレングリコール(200)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、ト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、ポリエチレングリコール(400)ジ(メタ)アクリレート、エトキシ化(3)ビスフェノールA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、アルコキシ化ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化(4)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化(10)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(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, 10 - デカンジオールジ(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、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオールジ(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)アクリレートなどが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

40

これらの中でも、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート

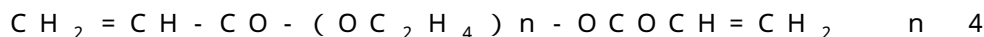
50

、 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、 1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、 1, 10 - デカンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートが好ましい。

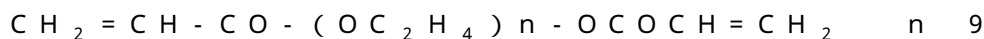
【0031】

前記ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、又はポリエチレングリコール(600)ジアクリレートは、以下の化学式で表される。

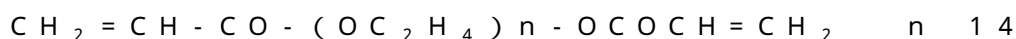
* ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、



* ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、



* ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、



【0032】

前記不飽和炭素-炭素結合を2個以上もつ2官能モノマーの含有量は、光重合性化合物全量に対して、1質量%以上10質量%以下が好ましく、1質量%以上5質量%以下がより好ましい。前記含有量が、1質量%以上であると、好ましい打ち抜き加工性が得られ、10質量%以下であると、好ましい延伸性が得られる。

【0033】

<光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、及びビニルエーテル化合物は、カチオン重合性も有することが知られているが、前記光カチオン重合開始剤は一般に高価であるだけでなく、光を照射しない状態においてもわずかに強酸を発生させるため、インクジェット吐出装置内のインク供給経路において耐酸性を持たせるなどの特別な配慮が必要となる。そのため、インクジェット吐出装置を構成する部材の選定に制約が生じる。これに対して、本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクでは、安価で強酸を発生しない光重合開始剤を使用することができるので、インクを安価に製造することができ、インクジェット吐出装置の部材選定も容易となる。もちろん、電子線や α 、 β 、 γ 線、X線など非常に高エネルギーな光源を使用する場合においては、重合開始剤を使用せずとも重合反応を進めることができるが、これは従前より一般的に公知のことであり、本発明では特に詳細に説明しない。

【0034】

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

【0035】

前記分子開裂型光重合開始剤としては、例えば、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 1 - {4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル} - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン、オリゴ[2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル)フェニル]プロパノン、フェニルグリオキシックアシッドメチルエステル、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル)ブタノン - 1、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル)ブタン - 1 - オン、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルフォスフィンオキシド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフォスフィンオキシド、1, 2 - オクタンジオン - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (o - ベンゾイルオキシム)]、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル

)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタノン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0036】

前記水素引抜き型光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエイト、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0037】

前記光重合開始剤の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記重合性化合物の全量に対して、1質量%以上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。

【0038】

<<重合促進剤>>

前記重合促進剤としてアミン化合物を前記光重合開始剤と併用することもできる。

前記アミン化合物としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、安息香酸-2-ジメチルアミノエチル、p-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルなどが挙げられる。

20

【0039】

<その他の成分>

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

【0040】

<<着色剤>>

前記着色剤としては、公知の染料や顔料を用いることができ、前記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る。なお、インクの物理特性などを考慮して必要に応じて種々の無機顔料や有機顔料が使用できる。

30

【0041】

ブラック顔料としては、例えば、ファーネス法又はチャネル法で製造されたカーボンブラックなどが挙げられる。

【0042】

イエロー顔料としては、Pig. Yellow系の顔料、例えば、ピグメントイエロー1、ピグメントイエロー2、ピグメントイエロー3、ピグメントイエロー12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー16、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー75、ピグメントイエロー83、ピグメントイエロー93、ピグメントイエロー95、ピグメントイエロー97、ピグメントイエロー98、ピグメントイエロー114、ピグメントイエロー120、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー129、ピグメントイエロー138、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー151、ピグメントイエロー154、ピグメントイエロー155、ピグメントイエロー180などが挙げられる。

40

【0043】

マゼンタ顔料としては、Pig. Red系の顔料、例えば、ピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48(Ca)、ピグメントレッド48(Mn)、ピグメントレッド57(Ca)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド184、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット

50

19などが挙げられる。

【0044】

シアン顔料としては、P i g . B l u e系の顔料、例えば、ピグメントブルー1、ピグメントブルー2、ピグメントブルー3、ピグメントブルー15、ピグメントブルー15：3、ピグメントブルー15：4、ピグメントブルー16、ピグメントブルー22、ピグメントブルー60、バットブルー4、バットブルー60などが挙げられる。

【0045】

白色顔料としては、例えば、硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイなどが挙げられる。

10

【0046】

<<重合禁止剤>>

前記重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、ジ-t-ブチルヒドロキノン、メトキノン、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(α-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、p-ベンゾキノン、ジ-t-ブチルジフェニルアミン、9,10-ジ-n-ブトキシシアントラセン、4,4'-[1,10-ジオキソ-1,10-デカンジイルビス(オキシ)]ビス[2,2,6,6-テトラメチル]-1-ピペリジニルオキシなどが挙げられる。

20

【0047】

<<界面活性剤>>

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

【0048】

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは、無溶剤であることが好ましい。

前記「無溶剤である」とは、例えば、エーテル、ケトン、芳香族、キシレン、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、モノエチルエーテル、γ-ブチラクトン、乳酸エチル、シクロヘキサノメチルエチルケトン、トルエン、エチルエトキシプロピオネート、ポリメタアクリレート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の公知の各種の溶剤をインク中に含まないことを意味する。

30

前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが無溶剤であることにより、インク塗膜中に揮発性の溶剤の残留が無く、印刷現場の安全性が得られ、環境汚染を防止でき、インクジェットヘッド上でのインクの乾燥が起こらずインクジェット吐出装置の保守が容易である点から好ましい。

【0049】

40

<インクの物性>

前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの粘度は、25において3mPa・s以上70mPa・s以下が好ましく、かつ60において3mPa・s以上16mPa・s以下が好ましく、10mPa・s以上13mPa・s以下がより好ましい。

前記25及び60粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計により、恒温循環水の温度を25及び60に設定して測定した。25という温度は一般的な室温環境を想定したものであって、60という温度は、例えば、リコープリンティングシステムズ株式会社製GEN4など、加温可能な市販のインクジェット吐出ヘッドの仕様を想定したものである。

【0050】

50

ここで、前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを基材上に吐出し、平均厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成し、該塗膜に光量 $1,500\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線照射を行い硬化させた硬化物を、引張り試験機を用いて、引張り速度 20 mm/min 、温度 180°C で延伸した場合、延伸性 $= [(\text{引張り試験後の長さ} - \text{引っ張り試験前の長さ}) / (\text{引張り試験前の長さ})] \times 100$ は、 100% 以上が好ましく、 120% 以上がより好ましい。

前記基材としては、ポリカーボネートフィルム (PC) (三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製、ユーピロン 100 FE2000 マスキング、厚み $100\text{ }\mu\text{m}$) を用いることができる。

【0051】

10

前記同様にして活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを基材上で硬化した硬化物の鉛筆硬度は、HB 以上が好ましい。

前記鉛筆硬度は、JIS K 5600 - 5 - 4 引っかかり硬度 (鉛筆法) に準じて測定することができる。

【0052】

(インク収容容器)

本発明のインク収容容器は、本発明の前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクと、容器とを備え、更に必要に応じて、インク袋等のその他の部材を備えている。これにより、インク交換などの作業において、インクに直接触れる必要がなく、手指や着衣の汚れなどの心配がなく、またインクへのごみ等の異物混入を防止できる。

20

前記インク収容容器としては、例えば、インクカートリッジ、インクタンクなどが挙げられる。

前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを有するものなどが好適である。

【0053】

前記インク収容容器としてのインクカートリッジについて、図1及び図2を参照して説明する。図1はインクカートリッジのインク袋241の一例を示す概略図であり、図2は図1のインク袋241をカートリッジケース244内に収容したインクカートリッジ200を示す概略図である。

30

図1に示すように、インク注入口242からインクをインク袋241内に充填し、該インク袋中に残った空気を排気した後、該インク注入口242を融着により閉じる。使用時には、ゴム部材からなるインク排出口243に装置本体の針を刺して装置に供給する。インク袋241は、透気性のないアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成する。そして、図2に示すように、通常、プラスチック製のカートリッジケース244内に収容し、インクカートリッジ200としてインクジェット吐出装置に着脱可能に装着して用いる。

【0054】

前記インク収容容器は、本発明のインクジェット吐出装置に着脱可能とすることが好ましい。これにより、インクの補充や交換を簡素化でき作業性を向上させることができる。

40

【0055】

(インクジェット吐出装置)

本発明のインクジェット吐出装置は、本発明の前記インク収容容器を有し、インク吐出手段及び硬化手段を有することが好ましく、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【0056】

<インク吐出手段>

前記インク吐出手段は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクをインクジェット記録方式により基材の表面に吐出させる手段である。

前記インク吐出手段としては、例えば、連続噴射型、オンデマンド型などが挙げられる

50

。

前記オンデマンド型としては、例えば、ピエゾ方式、サーマル方式又は静電方式、などが挙げられる。

【0057】

- 基材 -

前記基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス又はこれらの複合材料などが挙げられる。

これらの中でも、本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクは光照射により直ちに硬化する点から、非浸透性の基材が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系材料、又はこれらを複合した材料からなるプラスチックフィルムやプラスチック成型物がより好ましい。

前記基材としてポリカーボネートを用いる時には、光重合性化合物としてテトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリンを用いることが、前記ポリカーボネートの溶解性が高い点から好ましい。前記基材としてアクリル樹脂を用いる時には、光重合性化合物としてジメチルアミノプロピルアクリルアミドを用いることが、アクリル樹脂の溶解性が高い点から好ましい。

【0058】

< 硬化手段 >

前記硬化手段は、前記基材の表面に吐出された活性エネルギー線硬化型インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる手段である。

前記硬化手段としては、例えば、紫外線照射装置、などが挙げられる。

【0059】

< その他の手段 >

前記その他の手段としては、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、搬送手段、制御手段などが挙げられる。

【0060】

次に、図3を参照して、本発明のインクジェット吐出装置についてより詳細に説明する。図3に、本発明のインクジェット吐出装置の印刷機構を説明するための、印刷ユニット周辺の構成例の概略図を示す。

【0061】

図3では、印刷ユニット3(例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色の印刷ユニット3a、3b、3c、3dからなる)は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの収容容器と、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、インクジェット記録方式により基材の表面に吐出するインク吐出手段と、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化手段とを有する。

印刷ユニット3の各々により、基材として被印刷基材供給ロール1から供給された被印刷基材2(例えば、図3において、左から右へ搬送される)に、インクが吐出される。前記インクは、通常、各色(例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック)の印刷毎に吐出される。その後、前記インクを硬化するため、紫外線光源(硬化用光源)4a、4b、4c、4dから、光照射し、硬化させることにより、カラー画像を形成する。その後、被印刷基材2は、加工ユニット5、印刷物巻取りロール6へと搬送される。

【0062】

前記印刷ユニット3a、3b、3c、3dは、インク吐出部分においてはインクが液状化するように、加温機構を設けてもよい。

【0063】

先に印刷する色の印刷面積が大きい場合又は搬送速度が速い場合、基材温度が上昇することがある。そのため、必要に応じて、基材保持部分(図3における、被印刷基材2の上側又は下側の部分)に、接触又は非接触により基材を室温程度に冷却する機構を設けても

10

20

30

40

50

よい。

【0064】

被印刷基材2としては、紙、フィルム、金属又はこれらの複合材料などを用いることができる。図3では、被印刷基材2がロール状である場合を示しているが、シート状であってもよい。また、片面印刷だけが可能である構成であってもよく、両面印刷可能な構成にしてもよい。

【0065】

(硬化物)

本発明の硬化物は、本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを硬化させてなり、例えば、本発明の前記インクジェット吐出装置を用いて得られた画像に対して、その後、活性エネルギー線(紫外線、電子線等)を照射する。これにより、基材上の塗膜は速やかに硬化して、本発明の前記硬化物が得られる。

10

【0066】

(加飾体)

本発明の加飾体は、基材上に、本発明の前記硬化物からなる表面加飾が施されてなることを特徴とし、前記硬化物を作製した後、成形加工したものも含む。

前記加飾体は、例えば、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の表面を加飾することが必要な用途に好適に使用される。

【実施例】

【0067】

20

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0068】

実施例及び比較例で用いた単官能モノマーのガラス転移温度、及びウレタン(メタ)アクリレート、オリゴマーの重量平均分子量は、以下のようにして、測定した。

【0069】

<単官能モノマーのガラス転移温度>

前記単官能モノマーのガラス転移温度(T_g)は、前記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、前記ガラス転移温度(T_g)は、前記重合性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(DSC)法により、以下のようにして測定した値である。

30

- ガラス転移温度(T_g)測定法 -

単官能モノマーの重合は、一般的な溶液重合法により行った。

A：単官能モノマー10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%

前記Aと前記Bとを窒素パージして試験管に封入し、60の温浴で振とう6時間を行いポリマーを合成した。その後、前記単官能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DSC測定に供した。前記DSC装置としては、Seiko Instruments社製DSC120Uを用い、測定温度は30～300、昇温速度は1分間に2.5で測定した。

40

【0070】

<ウレタン(メタ)アクリレート、及びオリゴマーの重量平均分子量>

前記重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー(日本Water社製、「Waters 2695(本体)」と「Waters 2414(検出器)」)に、カラム：Shodex GPC KF-806L(排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10、000段/本、充填剤材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu m$)の3本直列を用いることにより測定した。

【0071】

50

(実施例 1 ~ 25 及び比較例 1 ~ 3)

- 活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの作製 -

下記表 1 ~ 表 8 に記載の原料を順次攪拌しながら添加した。1 時間の攪拌の後、溶解残りが無いことを確認し、メンブランフィルターでろ過を行い、ヘッド詰まりの原因となる粗大粒子を除去し、実施例 1 ~ 25 及び比較例 1 ~ 3 の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを作製した。なお、表 1 ~ 表 8 中における、光重合性化合物、着色剤、及び光重合性開始剤の数値は「質量部」を示す。

【0072】

次に、作製した各活性エネルギー線硬化型インクジェットインクについて、以下のようにして、粘度を測定した。結果を表 1 ~ 表 8 に示した。

10

【0073】

< 粘度 >

東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計により、恒温循環水の温度を 25 及び 60 に設定してインクの粘度を測定した。単位は $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。

【0074】

次に、作製した各活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを用い、以下のようにして、各硬化物を作製した。

【0075】

< 硬化物の作製 >

得られた各活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを GEN4 ヘッド (リコープリンティングシステムズ株式会社製) 搭載のインクジェット吐出装置により、平均厚みが $10 \mu\text{m}$ になるようにポリカーボネート基材 (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製、ユーピロン 100FE2000 マスキング、厚み $100 \mu\text{m}$) 上に吐出した。吐出の直後、フュージョンシステムズジャパン社製 UV 照射機 LH6 により光量 $1,500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で紫外線を照射させ、各硬化物を得た。

20

【0076】

得られた各硬化物について、以下のようにして、鉛筆硬度、延伸性、及び打ち抜き加工性を評価した。結果を表 1 ~ 表 8 に示した。

【0077】

< 鉛筆硬度 >

30

作製した各硬化物について、鉛筆硬度を JIS K 5600 - 5 - 4 引っかかり硬度 (鉛筆法) に準じて測定した。

【0078】

< 延伸性 >

延伸性は 180 破断伸び (引張り試験) で評価した。各硬化物について、引張り試験機 (オートグラフ AGS - 5 kNX、株式会社島津製作所製) を用い、引張り速度: $20 \text{ mm} / \text{min}$ 、温度 180、サンプル: JIS K 6251 ダンベル状 (6 号) の条件で測定し、 $[(\text{引張試験後の長さ} - \text{引っ張り試験前の長さ}) / (\text{引張試験前の長さ})] \times 100$ で延伸性を表した。

40

【0079】

< 打ち抜き加工性 >

各硬化物をパンチ (株式会社ライオン事務機製、No. 150) で打ち抜き、その裁断面の状態をマイクロスコープ (東海産業株式会社製、ポケット・メジャリング・マイクロスコープ 25 倍) で確認し、下記基準により、打ち抜き加工性を評価した。

[評価基準]

- : 裁断面で硬化物の割れがない
- : 裁断面で硬化物の割れが一部見られる
- × : 裁断面で硬化物の割れがほぼ全体に見られる
- × : 裁断面で硬化物の割れ・剥がれが全体に亘って激しく見られる

【0080】

50

【表 1】

成分		化合物名	商品名	実施例			
				1	2	3	4
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA				90
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA	90		60	
		アクリロイルモルホリン	ACMO				
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10		90	30	
		ベンジルアクリレート	BZA				
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA				
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B	10	10	10	10
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B				
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B				
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B				
		ウレタンアクリレート	UV-7600B				
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115				
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212				
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260				
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213				
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F				
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A				
光重合開始剤		Irgacure184	5	5	5	5	
着色剤		カーボンブラック					
評価結果	鉛筆硬度		HB	HB	HB	HB	
	延伸性(%)		200	200	200	200	
	打ち抜き加工性		△	△	△	△	
	粘度(25℃)(mPa・s)		39	42	40	41	
	粘度(60℃)(mPa・s)		11	12	11	12	

【 0 0 8 1 】

【表 2】

成分		化合物名	商品名	実施例			
				5	6	7	8
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA	90	90	90	85
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA				
		アクリロイルモルホリン	ACMO				
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10				
		ベンジルアクリレート	BZA				
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA				
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B			5	10
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B	10		5	
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B		10		
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B				
		ウレタンアクリレート	UV-7600B				
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115				
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212				5
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260				
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213				
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F				
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A				
光重合開始剤			Irgacure184	5	5	5	5
着色剤		カーボンブラック					
評価結果	鉛筆硬度			HB	HB	HB	HB
	延伸性(%)			200	180	200	145
	打ち抜き加工性			△	△	△	○
	粘度(25℃)(mPa・s)			30	33	40	40
	粘度(60℃)(mPa・s)			8	9	11	12

【 0 0 8 2 】

【表 3】

成分		化合物名	商品名	実施例			
				9	10	11	12
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA				
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA				
		アクリロイルモルホリン	ACMO	85	85	85	85
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10				
		ベンジルアクリレート	BZA				
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA				
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B	10	10	10	
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B				10
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B				
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B				
		ウレタンアクリレート	UV-7600B				
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115				
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212	5	2.5	2.5	5
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260		2.5	2.5	
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213				
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F				
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A				
光重合開始剤			Irgacure184	5	5	5	5
着色剤		カーボンブラック				3	
評価結果	鉛筆硬度			HB	HB	HB	HB
	延伸性(%)			145	140	150	135
	打ち抜き加工性			○	○	○	○
	粘度(25℃)(mPa・s)			40	40	40	30
	粘度(60℃)(mPa・s)			12	12	13	8

【 0 0 8 3 】

【表 4】

成分		化合物名	商品名	実施例			
				13	14	15	16
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA				
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA				
		アクリロイルモルホリン	ACMO	85	90	80	60
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10				25
		ベンジルアクリレート	BZA				
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA				
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B		5	15	10
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B				
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B				
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B	10			
		ウレタンアクリレート	UV-7600B				
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115				
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212	5	5	5	5
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260				
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213				
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F				
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A				
光重合開始剤			Irgacure184	5	5	5	5
着色剤		カーボンブラック					
評価結果	鉛筆硬度			HB	HB	HB	HB
	延伸性(%)			130	160	100	130
	打ち抜き加工性			○	△	○	○
	粘度(25℃)(mPa・s)			28	15	68	41
	粘度(60℃)(mPa・s)			7	6	16	12

【 0 0 8 4 】

【表 5】

成分		化合物名	商品名	実施例				
				17	18	19	20	
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA					10
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA					
		アクリロイルモルホリン	ACMO	85	85	85	85	
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10					
		ベンジルアクリレート	BZA					
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA					
		ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B	10	10	10	10	
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B					20
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B					
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B					
		ウレタンアクリレート	UV-7600B					
		オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115				
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212					30
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260	5				
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213		5			
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F			5		
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				5	
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A					
	光重合開始剤			Irgacure184	5	5	5	5
	着色剤		カーボンブラック					
評価結果	鉛筆硬度			HB	HB	HB	HB	
	延伸性(%)			144	140	145	140	
	打ち抜き加工性			○	○	○	○	
	粘度(25℃)(mPa・s)			40	37	38	38	
	粘度(60℃)(mPa・s)			12	11	11	11	

【 0 0 8 5 】

【表 6】

成分		化合物名	商品名	実施例			
				21	22	23	24
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA				
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA				
		アクリロイルモルホリン	ACMO	85	80	89	85
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10				
		ベンジルアクリレート	BZA				
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA				
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B	10	10	10	
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B				
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B				
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B				
		ウレタンアクリレート	UV-7600B				10
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115				
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212		10	1	5
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260				
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213				
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F				
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A	5			
光重合開始剤		Irgacure184	5	5	5	5	
着色剤		カーボンブラック					
評価結果	鉛筆硬度		HB	HB	HB	HB	
	延伸性(%)		130	50	165	30	
	打ち抜き加工性		○	○	○	△	
	粘度(25℃)(mPa・s)		42	38	40	18	
	粘度(60℃)(mPa・s)		13	11	11	6	

【 0 0 8 6 】

【表 7】

成分		化合物名	商品名	実施例
				25
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA	
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA	
		アクリロイルモルホリン	ACMO	
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10	
		ベンジルアクリレート	BZA	85
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA	
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B	10
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B	
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B	
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B	
	ウレタンアクリレート	UV-7600B		
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115	
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212	5
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260	
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213	
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F	
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N	
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A	
光重合開始剤		Irgacure184	5	
着色剤		カーボンブラック		
評価結果	鉛筆硬度			HB
	延伸性(%)			130
	打ち抜き加工性			△
	粘度(25℃)(mPa・s)			28
	粘度(60℃)(mPa・s)			8

【 0 0 8 7 】

【表 8】

成分		化合物名	商品名	比較例			
				1	2	3	
光重合性化合物	単官能モノマー	イソボルニルアクリレート	IBXA				
		ヒドロキシエチルアクリルアミド	HEAA	100			
		アクリロイルモルホリン	ACMO			85	
		4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン	CHDOL-10				
		ベンジルアクリレート	BZA				
		4-ヒドロキシブチルアクリレート	4-HBA		90		
	ウレタン(メタ)アクリレート	ポリエステル系ウレタンアクリレート	UV-3010B		10		
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-3300B				
		ポリカーボネート系ウレタンアクリレート	UV-3310B				
		ポリエーテル系ウレタンアクリレート	UV-6640B				
		ウレタンアクリレート	UV-7600B				
	オリゴマー	エポキシアクリレートオリゴマー	CN115			10	
	二官能モノマー	1, 3-ブチレングリコールジアクリレート	SR212			5	
		1, 9-ノナンジオールジアクリレート	ビスコート #260				
		1, 4-ブタンジオールジアクリレート	SR213				
		1, 6-ヘキサジオールジアクリレート	SR238F				
		1, 10-デカンジオールジアクリレート	A-DOD-N				
		ネオペンチルグリコールジアクリレート	NP-A				
光重合開始剤		Irgacure184	5	5	5		
着色剤		カーボンブラック					
評価結果	鉛筆硬度			F	2B	HB	
	延伸性(%)			200	200	60	
	打ち抜き加工性			×	△	△×	
	粘度(25℃)(mPa・s)			13	40	17	
	粘度(60℃)(mPa・s)			5	11	7	

【0088】

実施例及び比較例で使用了た材料の詳細については以下の通りである。

< 光重合性化合物 >

- ホモポリマーのガラス転移温度が90 以上の単官能モノマー -

・ヒドロキシエチルアクリルアミド(興人株式会社製、「HEAA」、ガラス転移温度(Tg): 98)

【0089】

- 環状構造を有する単官能モノマー -

・4-アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジオキソラン(大阪有機化学工業株式会社製、「CHDOL-10」、ガラス転移温度(Tg): 22)

・ベンジルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製、「BZA」、ガラス転移温度(Tg): 6)

【0090】

- ホモポリマーのガラス転移温度が90 以上であり、かつ環状構造を有する単官能モノマー -

・イソボルニルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製、「IBXA」、ガラス転

10

20

30

40

50

移温度 (T g) : 9 7 ()

・ アクリロイルモルホリン (興人株式会社製、 「 A C M O 」 、 ガラス転移温度 (T g) : 1 4 5 ()

【 0 0 9 1 】

- 比較モノマー : ホモポリマーのガラス転移温度が 9 0 未満であり、かつ環状構造を有さない単官能モノマー -

・ 4 - ヒドロキシブチルアクリレート (大阪有機化学工業株式会社製、 「 4 - H B A 」 、 ガラス転移温度 (T g) : - 3 2 ()

【 0 0 9 2 】

- ウレタン (メタ) アクリレート -

・ ポリエステル系ウレタンアクリレート (日本合成化学工業株式会社製、 「 U V - 3 0 1 0 B 」 、 重量平均分子量 M w : 9 , 6 9 0 、 不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)

・ ポリエーテル系ウレタンアクリレート (日本合成化学工業株式会社製、 「 U V - 3 3 0 0 B 」 、 重量平均分子量 M w : 1 3 , 0 0 0 、 不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)

・ ポリカーボネート系ウレタンアクリレート (日本合成化学工業株式会社製、 「 U V - 3 3 1 0 B 」 、 重量平均分子量 M w : 5 , 0 0 0 、 不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)

・ ポリエーテル系ウレタンアクリレート (日本合成化学工業株式会社製、 「 U V - 6 6 4 0 B 」 、 重量平均分子量 M w : 5 , 0 0 0 、 不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2)

・ ウレタンアクリレート (日本合成化学工業株式会社製、 「 U V - 7 6 0 0 B 」 、 不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 6 、 重量平均分子量 M w : 1 , 4 0 0)

【 0 0 9 3 】

- 比較オリゴマー : 非ウレタン (メタ) アクリレート -

・ エポキシアクリレートオリゴマー (サートマー社製、 「 C N 1 1 5 」 、 粘度 4 0 , 0 0 0 m P a ・ s (2 5 () 、 不飽和炭素 - 炭素結合の数 = 2 、 重量平均分子量 M w : 4 0 0 以上)

【 0 0 9 4 】

- 二官能モノマー -

・ 1 , 3 - ブチレングリコールジアクリレート (サートマー社製、 「 S R 2 1 2 」)

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

・ 1 , 4 - ブタンジオールジアクリレート (サートマー社製、 「 S R 2 1 3 」)

・ 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (サートマー社製、 「 S R 2 3 8 F 」)

・ 1 , 1 0 - デカンジオールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製、 「 A - D O D - N 」)

・ ネオペンチルグリコールジアクリレート (日本化薬株式会社製、 「 ライトアクリレート N P - A 」)

【 0 0 9 5 】

- 光重合開始剤 -

・ I r g a c u r e 1 8 4 (B A S F 社製)

【 0 0 9 6 】

- カーボンブラック -

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

【 0 0 9 7 】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 光重合性化合物を少なくとも含有してなり、

前記光重合性化合物として、

ホモポリマーのガラス転移温度が 9 0 以上の単官能モノマー及び環状構造を有する単官能モノマーの少なくともいずれかと、

ウレタン (メタ) アクリレートと、

を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。

< 2 > 活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを基材上に吐出し、平均厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成し、該塗膜に光量 $1,500\text{ mJ/cm}^2$ の活性エネルギー線照射を行い硬化させた硬化物を、引張り試験機を用いて、引張り速度 20 mm/min 、温度 180 で延伸した場合、延伸性 = $[(\text{引張り試験後の長さ} - \text{引張り試験前の長さ}) / (\text{引張り試験前の長さ})] \times 100$ が 100% 以上であり、かつ前記硬化物の鉛筆硬度が HB 以上である前記 < 1 > に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。

< 3 > 前記ウレタン(メタ)アクリレートが、不飽和炭素-炭素結合を 2 個以上有し、重量平均分子量が $5,000 \sim 13,000$ であり、かつポリエステル系ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエーテル系ウレタン(メタ)アクリレート及びポリカーボネート系ウレタン(メタ)アクリレートから選択される少なくとも 1 種である前記 < 1 > から < 2 > のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。

< 4 > 前記ウレタン(メタ)アクリレートが、不飽和炭素-炭素結合を 2 個以上有するポリカーボネート系ウレタン(メタ)アクリレートであり、

前記単官能モノマーが、アクリロイルモルホリンである前記 < 1 > から < 3 > のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。

< 5 > 更に 2 官能の光重合性化合物を少なくとも 1 種含有する前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。

< 6 > 無溶剤である前記 < 1 > から < 5 > のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである。

< 7 > 前記 < 1 > から < 6 > のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを容器中に収容してなることを特徴とするインク収容容器である。

< 8 > 前記 < 7 > に記載のインク収容容器を有することを特徴とするインクジェット吐出装置である。

< 9 > 前記 < 1 > から < 6 > のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクに、活性エネルギー線を照射して硬化させてなることを特徴とする硬化物である。

< 10 > 基材上に、前記 < 9 > に記載の硬化物からなる表面加飾が施されてなることを特徴とする加飾体である。

【符号の説明】

【0098】

- | | | |
|-------------------|------------|--------|
| 1 | 被印刷基材供給ロール | |
| 2 | 被印刷基材 | |
| 3、3 a、3 b、3 c、3 d | | 印刷ユニット |
| 4 a、4 b、4 c、4 d | | 紫外線光源 |
| 5 | 加工ユニット | |
| 6 | 印刷物巻取りロール | |

【先行技術文献】

【特許文献】

【0099】

【特許文献 1】特開 2012-7107 号公報

【特許文献 2】特開 2012-67314 号公報

【特許文献 3】特許第 3619778 号公報

【特許文献 4】特許第 4754779 号公報

【特許文献 5】特許第 4899430 号公報

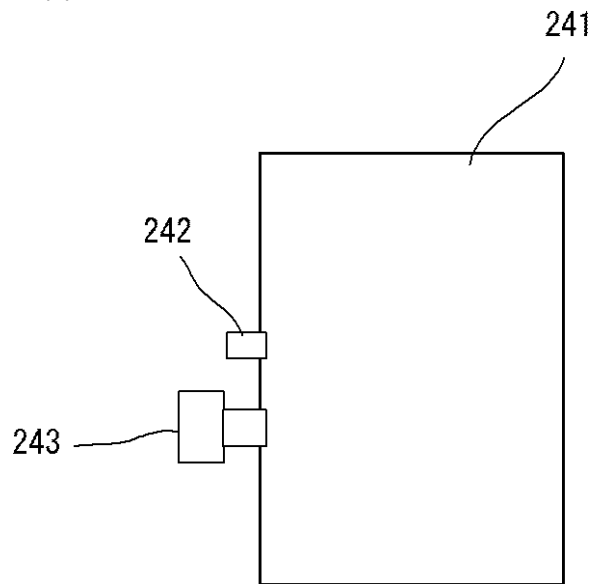
10

20

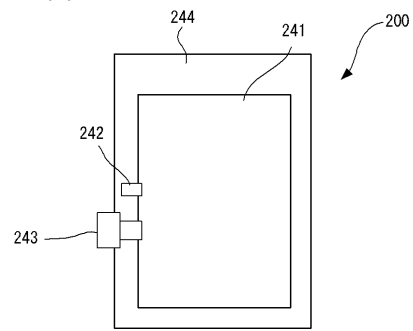
30

40

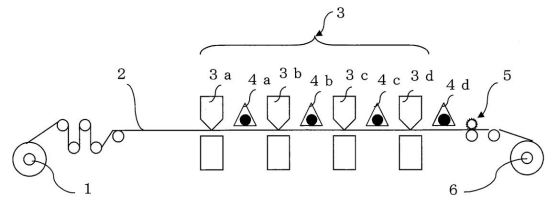
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

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

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開2015-117359(JP,A)
特開2013-227515(JP,A)
特開2012-077159(JP,A)
特開2013-082916(JP,A)
特開2012-046702(JP,A)
特開2010-222385(JP,A)
特開2013-018881(JP,A)
特開2007-051197(JP,A)
特開2011-001548(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4
B 4 1 J 2 / 0 1
B 4 1 J 2 / 1 7 5
B 4 1 M 5 / 0 0