(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
2021年6月3日(03.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/107104 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 299/06 (2006.01)　*C09D 11/38* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)　*B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/044246

(22) 国際出願日：　2020年11月27日(27.11.2020)

(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 2019-216741　2019年11月29日(29.11.2019) JP
特願 2019-216742　2019年11月29日(29.11.2019) JP
特願 2020-033702　2020年2月28日(28.02.2020) JP
特願 2020-033703　2020年2月28日(28.02.2020) 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 Tokyo (JP).

(72) 発明者：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 Tokyo (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 Tokyo (JP). 唐沢 環江(**KARASAWA, Tamae**)；〒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 Tokyo (JP). 伊藤 愛子(**ITO, Aiko**)；〒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 Tokyo (JP). 弓削 哲治(**YUGE, Tetsuharu**)；〒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 Tokyo (JP). 辻本 篤志(**TSUJIMOTO, Atsushi**)；〒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 Tokyo (JP). 酒谷 修平(**SAKATANI, Shuhei**)；〒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 Tokyo (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 Tokyo (JP).

(54) **Title:** ULTRAVIOLET-CURABLE WATER-BASED INKJET-PRINTING INK, ULTRAVIOLET-CURABLE WATER-BASED INKJET-PRINTING COMPOSITION, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称：インクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク、インクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物および印刷物

(57) **Abstract:** Provided is an inkjet printing ink that satisfies, to a high degree and in good balance, the properties required of printing inks for commercial inkjet printers, i.e., excellent environmental safety, high image quality performance, high coating film performance, high-speed printing capabilities, and substrate versatility, and that also exhibits an excellent pigment dispersion stability. The ultraviolet-curable water-based inkjet-printing ink contains at least an ultraviolet-curable oligomer and a colorant. The ultraviolet-curable oligomer is an ultraviolet-curable oligomer that has a structural unit derived from a polyisocyanate compound (A), a structural unit derived from a compound (B') defined as follows, and a structural unit derived from a compound (C') defined as follows. Compound (B'): a compound that contains at least two polymerizable unsaturated bonds and is capable of bonding with the polyisocyanate compound (A) Compound (C'): a water-soluble compound capable of bonding with the polyisocyanate compound (A)

(57) 要約：環境・安全性に優れ、高画質性能、高塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性といった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の要求特性をバランスよく高度に満たし、しかも顔料分散安定性にも優れるインクジェット印刷用インクを提供する。少なくとも紫外線硬化性オリゴマーと着色剤とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。該紫外線硬化性オリゴマーは、ポリイソシアネート化合物（A）由来の構造単位、下記に示す化合物（B'）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（C'）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである。 化合物（B'）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

WO 2021/107104 A1

[続葉有]

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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 ：

インクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク、インクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物および印刷物

技術分野

[0001] 本発明はインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクに関する。

本発明はまた、このインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクを用いた印刷物に関する。

本発明はまた、このインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクに好適な分散液に関する。

背景技術

[0002] 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も急速に普及しつつある。

[0003] 商業用インクジェットプリンターでは、大面積の印刷物や屋外使用の印刷物を印刷する場合もあり、印刷膜の長期耐久性や生産性が重視される。そのため、商業用インクジェットプリンターに用いられる印刷用インクには、次のような特性が要求される。

（１） 高画質性能：画像（印字を含む。以下、同様）の滲みがなく、形成される印刷膜の厚み（以下「インク厚」と称す。）が薄く、かつ印刷膜の表面平滑性に優れること。

（２） 高塗膜性能：形成される印刷膜の塗膜強度が高く、耐水性、耐アルコール性等の耐溶剤性、耐光性、耐候性に優れること。

（３） 高速印刷性：インクの吐出性、速乾性（タック性）に優れること。

（４）　基材汎用性：ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、紙、ＴＥＸＴＩＬＥ（布や織物）、その他、様々な被記録媒体（基材）に対して印刷可能であること。

（５）　環境・安全性：臭気が少なく、ＶＯＣ（有機溶剤、未反応モノマー）の含有量も低いこと。

[0004]　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、以下のものが提供されている。以下において「ＵＶインク」とは、紫外線硬化性インクを意味する。

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（例えば特許文献１～３）

[0005]　水系インクは、水系であるため、環境・安全性に優れ、また、インク厚が薄く、印刷膜の表面平滑性も良好である。しかし、水系インクは、塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性が劣り、画質の滲みの問題もある。

[0006]　溶剤ＵＶインクは、塗膜性能、基材汎用性、インク厚、印刷膜の表面平滑性は良好である。しかし、溶剤ＵＶインクは、画質の滲みの問題があり、高速印刷性も十分ではなく、溶剤系であるため環境・安全性に劣る。

[0007]　無溶剤ＵＶインクは、画質の滲みがなく、塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性に優れる。しかし、無溶剤ＵＶインクは、環境・安全性が悪く、高粘性であるためインク厚が厚くなり、印刷膜の表面平滑性も劣る。

[0008]　水系ラテックスインクは、水系であるため、環境・安全性に優れ、基材汎用性にも優れ、その他の特性も比較的良好である。しかし、水系ラテックスインクは、塗膜性能、高速印刷性は十分に満足し得るものではなく、画質の滲みにおいてバラツキがある。

[0009] 紫外線硬化性水系インクは、これらの中でも、すべての特性を比較的バランスよく備えるものではあるが、更なる改良が望まれる。

[0010] 商業用インクジェットプリンターの印刷用インクには、上記（１）～（５）の性能面の特性とは別に、保管時に顔料が凝集したり、増粘するなどの変質が起きたりしない高度な顔料分散安定性も求められる。

この保存安定性については、以下の理由から、常温のみならず、高温での保存安定性にも優れることが要求される。

インクジェットプリンターの印刷用インクは保管時、或いは輸送時に高温条件で長時間保持されることがある。このことから、４０～６０℃の高温雰囲気に２～１４日程度保存された場合でも、粘度の増大や顔料の沈殿といった性状変化が起こることのない高温での保存安定性が必要となる。

[0011] 特許文献1：特開２０１５－４８４３５号公報

特許文献2：特開２０１４－１８９７１５号公報

特許文献3：特開２０１１－２０１９７３号公報

発明の概要

[0012] 本発明の第一態様に係る発明（以下、「第１発明」という。）は、インクジェットプリンターの印刷用インクとして、従来の紫外線硬化性水系インクよりも更に優れた特性を有し、顔料分散安定性にも優れたインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク及びそのためのインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物と、このインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクを用いた印刷物を提供することを課題とする。但し、第１発明は上記（１）～（５）の全ての性能を兼備することを必須とするものではない。

[0013] 本発明者は、特定の構造を有する紫外線硬化性オリゴマーを用いることにより、環境・安全性に優れ、高画質性能、高塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性といったインクジェットプリンターの印刷用インクとしての要求特性をバランスよく高度に満たし、しかも顔料分散安定性にも優れるインクを実現することができることを見出した。

第１発明は、以下の［１］～［１８］を要旨とする。

[0014] ［１］　少なくとも紫外線硬化性オリゴマーと着色剤とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクであって、

該紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーであるインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[0015] ［２］　前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である［１］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0016] ［３］　前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である［１］又は［２］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0017] ［４］　前記紫外線硬化性オリゴマーは、前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位が、前記水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構造単位及び前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）由来の構造単位と、それぞれウレタン結合を介して結合されたものである［３］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0018] ［５］　前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）がイソシアネート基を３個以上有する［１］～［４］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0019] ［６］　前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）がポリエチレングリコールモノ置換エーテルである［３］～［５］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0020] ［７］　前記紫外線硬化性オリゴマーが水系媒体中に粒子として分散してい

る［１］～［６］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0021] ［８］　前記紫外線硬化性オリゴマーの平均粒径が１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である［１］～［７］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0022] ［９］　２５℃での粘度が１ｍＰａ・ｓｅｃ以上２５ｍＰａ・ｓｅｃ以下である［１］～［８］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0023] ［１０］　前記着色剤の含有量が０．１質量％以上８質量％以下であり、前記紫外線硬化性オリゴマーの含有量が３質量％以上２０質量％以下である［１］～［９］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0024] ［１１］　更に、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤の１種又は２種以上を含む［１］～［１０］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0025] ［１２］　重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている［１１］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0026] ［１３］　被記録媒体上に、［１］～［１２］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクから形成された硬化物を有する印刷物。

[0027] ［１４］　紫外線硬化性オリゴマーと、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤のうちのいずれか１種以上とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物であって、

該紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーであるインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[0028] ［１５］　前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である［１４］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0029] ［１６］　前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である［１４］又は［１５］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0030] ［１７］　少なくとも１種以上の重合開始剤と、増感剤及び／又は界面活性剤とを含有する［１４］～［１６］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0031] ［１８］　重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている［１４］～［１７］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0032] 本発明の第二態様に係る発明（以下、「第２発明」という。）は、インクジェットプリンターの印刷用インクとして、従来の紫外線硬化性水系インクよりも更に優れた特性を有し、高温での保存安定性にも優れたインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクおよびそのための分散液、インクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物と、このインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクを用いた印刷物を提供することを課題とする。但し、第２発明は上記（１）～（５）の全ての性能を兼備することを必須とするものではない。

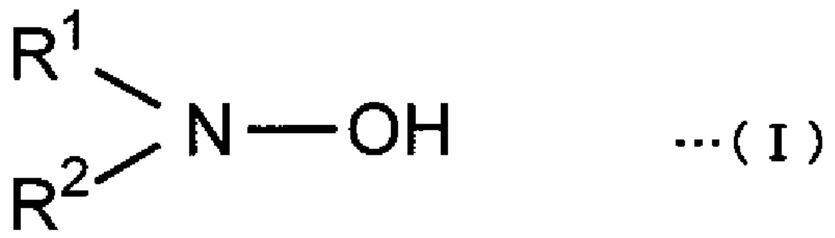
[0033] 本発明者は、紫外線硬化性オリゴマーを用いると共に、添加剤として特定の構造を有する化合物を配合することにより、高温保存時の粘度の増大や顔料の沈殿といった変質を抑制して、高温での保存安定性に優れたインクジェ

ット印刷用紫外線硬化性水系インクを実現することができることを見出した。

第２発明は、以下の［１９］～［４４］を要旨とする。

[0034] ［１９］　少なくとも紫外線硬化性オリゴマー、着色剤、及び下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0035] [化1]



…（Ｉ）

[0036] （式（Ｉ）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[0037] ［２０］　前記紫外線硬化性オリゴマーがノニオン性である［１９］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0038] ［２１］　前記一般式（Ｉ）で表される化合物がＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンである［１９］又は［２０］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0039] ［２２］　前記紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである［１９］～［２１］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[0040] ［２３］　前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である

［２２］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0041] ［２４］　前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である［２２］又は［２３］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0042] ［２５］　前記紫外線硬化性オリゴマーは、前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位が、前記水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構造単位及び前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）由来の構造単位と、それぞれウレタン結合を介して結合されたものである［２４］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0043] ［２６］　前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）がイソシアネート基を３個以上有する［２２］～［２５］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0044] ［２７］　前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）がポリエチレングリコールモノ置換エーテルである［２４］～［２６］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0045] ［２８］　前記紫外線硬化性オリゴマーの平均粒径が１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である［１９］～［２７］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0046] ［２９］　２５℃での粘度が１ｍＰａ・ｓｅｃ以上２５ｍＰａ・ｓｅｃ以下である［１９］～［２８］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0047] ［３０］　前記着色剤の含有量が０．１質量％以上８質量％以下であり、前記紫外線硬化性オリゴマーの含有量が３質量％以上２０質量％以下であり、前記一般式（Ｉ）で表される化合物の含有量が０．０１質量％以上５質量％以下である［１９］～［２９］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

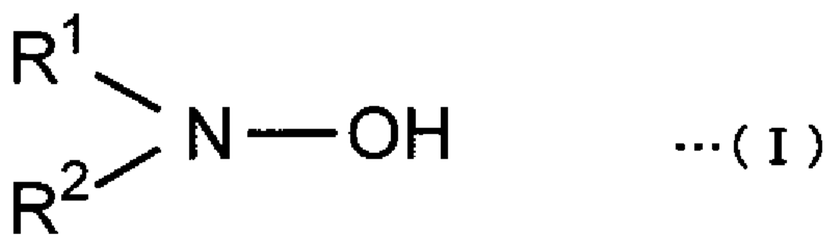
[0048] ［３１］　更に、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤の１種又は２種以上

を含む［１９］～［３０］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0049] ［３２］　重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている［３１］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[0050] ［３３］　紫外線硬化性オリゴマーの分散液であって、該紫外線硬化性オリゴマーがノニオン性であり、下記一般式（Ｉ）で表される化合物を０．０１質量％以上５質量％以下含有する分散液。

[0051] [化2]



…（Ｉ）

[0052] （式（Ｉ）中、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[0053] ［３４］　前記紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである［３３］に記載の分散液。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な化合物

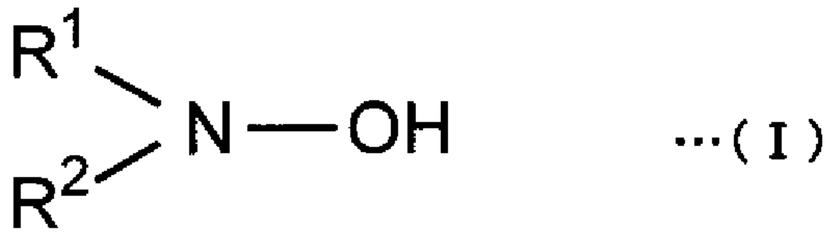
化合物（Ｃ’）：ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な水溶性化合物

[0054] ［３５］　前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である［３４］に記載の分散液。

[0055] ［３６］　被記録媒体上に、［１９］～［３２］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクから形成された硬化物を有する印刷物。

[0056] ［３７］　紫外線硬化性オリゴマーと、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤のうちのいずれか１種以上と、下記一般式（Ｉ）で表される化合物とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0057] [化3]



…（Ｉ）

[0058] （式（Ｉ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[0059] ［３８］　前記紫外線硬化性オリゴマーがノニオン性である［３７］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0060] ［３９］　前記一般式（Ｉ）で表される化合物がＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンである［３７］又は［３８］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0061] ［４０］　前記紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである［３７］～［３９］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[0062] ［４１］　前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である［４０］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0063] ［４２］　前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）で

ある［４０］又は［４１］に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0064] ［４３］　少なくとも１種以上の重合開始剤と、増感剤及び／又は界面活性剤とを含有する［３７］～［４２］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[0065] ［４４］　重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている［３７］～［４３］のいずれかに記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

発明の効果

[0066] 第１発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクは、環境・安全性に優れ、高画質性能、高塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性といったインクジェットプリンターの印刷用インクとしての要求特性をバランスよく高度に満たし、しかも顔料分散安定性にも優れる。第１発明の水系組成物によれば、前記要求特性及び顔料分散安定性に優れたインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクを提供することができる。

[0067] 第２発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクは、環境・安全性に優れ、高画質性能、高塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性といったインクジェットプリンターの印刷用インクとしての要求特性をバランスよく高度に満たし、しかも高温での保存安定性にも優れる。第２発明の分散液及び水系組成物によれば、塗膜強度および高温保存安定性に優れたインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクを提供することができる。

[0068] 第１発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク及び水系組成物、並びに第２発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク、分散液及び水系組成物によれば、環境・安全性を維持した上で、高画質で塗膜性能に優れた印刷画像を、多種多様の被記録媒体に対して、高速印刷にて生産性よく、効率的に形成することができる。

発明を実施するための形態

[0069] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0070] 以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定はされない。

[0071] 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」の意を包含する。

[0072] 以下において、「第１発明」と「第２発明」を「本発明」と総称する。

[0073] 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。

本発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク（以下、「本発明のインク」と称す場合がある。）は、「紫外線硬化性水系インクジェット印刷用インク」と同義である。

[0074] 本発明のインクは、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。

[0075] 本発明において「Ｘ由来の構造単位」とは、化合物Ｘを原料とし、化合物Ｘが他の化合物と反応することにより、紫外線硬化性オリゴマーの分子構造中に組み込まれる構造単位を意味する。

「Ｘ由来の構造単位」は必ずしも化合物Ｘを原料とすることに限定されない。Ｘ以外の原料から形成された場合であっても、化学構造が同一であれば「Ｘ由来の構造単位」に該当する。

[0076] １：インクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク

第１発明のインクは、少なくとも紫外線硬化性オリゴマーと着色剤とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクであって、該紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマー（以下、「第１発明の紫外線硬

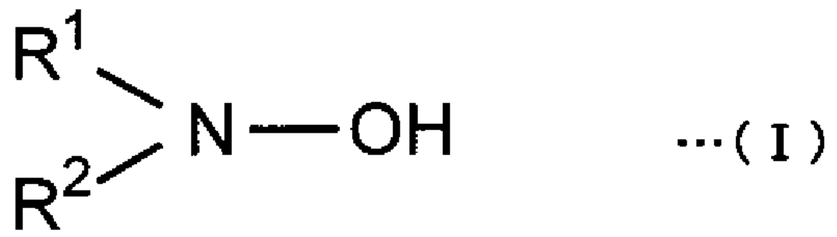
化性オリゴマー」と称す場合がある。）であることを特徴とする。

化合物（B’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[0077] 第２発明のインクは、少なくとも紫外線硬化性オリゴマーと着色剤とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクであって、該紫外線硬化性オリゴマーが好ましくはノニオン性であり、さらに下記一般式（Ｉ）で表される化合物（以下、「化合物（Ｉ）」と称す場合がある。）を含有することを特徴とする。

[0078] [化4]



…（Ｉ）

[0079] （式（Ｉ）中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[0080] １－１：紫外線硬化性オリゴマー

第１発明の紫外線硬化性オリゴマーは、ポリイソシアネート化合物（A）由来の構造単位、下記に示す化合物（B’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（C’）由来の構造単位を有するものであり、通常、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（B’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[0081] 第１発明の紫外線硬化性オリゴマーでは、ポリイソシアネート化合物（A

）由来の構造単位部分が被記録媒体に対する印刷膜の密着性に寄与する。

化合物（B’）由来の構造単位部分が紫外線硬化性に寄与する。また、前記化合物（B’）が水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）である場合、該水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）由来の構造単位に含まれる（メタ）アクリロイル基が紫外線硬化性に寄与する。

化合物（C’）由来の構造単位部分がインク中でのオリゴマーの水分散性に寄与する。また、該化合物（C’）がポリアルキレングリコール（C）である場合、該ポリアルキレングリコール（C）由来の構造単位のポリアルキレングリコール鎖がインク中でのオリゴマーの水分散性に寄与する。

これらの構造単位全てを同一分子内に有しているオリゴマーを用いることが第１発明の特徴である。

反応性の観点から、化合物（B’）は、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）であることが好ましい。また、水分散性の観点から、化合物（C’）は、ポリアルキレングリコール（C）であることが好ましい。以下、この場合の第１発明の紫外線硬化性オリゴマーを「紫外線硬化性（メタ）アクリレートオリゴマー」と称す場合がある。

[0082] さらに、耐アルコール性等、耐溶剤性にも優れたものとすることができるため、ポリイソシアネート化合物（A）由来の構造単位は、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）由来の構造単位及びポリアルキレングリコール（C）由来の構造単位と、それぞれウレタン結合を介して結合することが好ましい。

[0083] 以上より、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーは、紫外線硬化性、塗膜性能、基材定着性、水分散安定性に優れたものとなる。

[0084] 第１発明の紫外線硬化性オリゴマーを構成するポリイソシアネート化合物（A）、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）、ポリアルキレングリコール（C）として特定のものを選択してノニオン性のオリゴマーとすることで顔料の凝集を抑制して顔料分散安定性により優れたものとすることができる。

[0085] 第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマー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）であってもよいが、ノニオン性であることにより、顔料の凝集を抑制して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、当該紫外線硬化性オリゴマーの親水基が水中でイオン解離しない構造であることを意味し、具体的には、エーテル結合や水酸基が例示される。

[0086] 第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーには、特に制限はないが、（メタ）アクリレート由来の構造単位を持つもの、特に、多官能（メタ）アクリレート由来の構造単位を持つものが好ましい。さらに、多官能（メタ）アクリレート由来の構造単位とポリアルキレングリコール由来の構造単位を持つものが好ましい。紫外線硬化性、定着性、水分散安定性、顔料凝集抑制効果、耐アルコール性等に優れることから、第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーは、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、前記化合物（Ｂ’）由来の構造単位及び前記化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーであることが好ましく、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構造単位及びポリアルキレングリコール（Ｃ）由来の構造単位を有する紫外線硬化性（メタ）アクリレートオリゴマーであることがより好ましい。即ち、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーであることが好ましく、前述の紫外線硬化性（メタ）アクリレートオリゴマーであることがより好ましい。

[0087] 上述の通り、化合物（Ｂ’）の好ましい態様として水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）が挙げられるが、化合物（Ｂ’）の好ましい態様としては「水酸基を含有し、重合性不飽和結合を２以上含有する化合物（Ｂ’）」であってもよい。

化合物（Ｂ’）における“ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な化合物”としては、水酸基をカルボキシル基やアミノ基等に置換可能である。また、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。

[0088] 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、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、ノニオン性の水溶性化合物であるポリグリセリン、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）と結合可能な化合物”の構造とを有する。ここで“ポリイソシアネート化合物（A）と結合可能な化合物”としては、前記の化合物（B’）として例示した構造と同様な構造から選択することができる。

[0089] ポリイソシアネート化合物（A）由来の構造単位は、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）由来の構造単位及びポリアルキレングリコール（C）由来の構造単位と結合することによってウレタン結合を形成するが、このウレタン結合は、それぞれウレア結合或いはアミド結合に置換されていてもよい。ウレア結合を形成させる場合は、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）における水酸基を、化合物（B’）としてアミノ基に置換するか、或いは、ポリアルキレングリコール（C）を構成する水酸基末端を、化合物（C’）としてアミノ基に置換すればよい。アミド結合を形成させる場合は、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（B）における水酸基を、化合物（B’）としてカルボキシル基に置換するか、或いは、ポリアルキレングリコール（C）を構成する水酸基末端を、化合物（C’）としてカルボキシル基に置換すればよい。このように水酸基を変換するのではなく、予めウレア結合やアミド結合を形成し得る化合物をそのまま用いることで、実質的に同様の化学構造としてもよい。

前述の通り、ポリイソシアネート化合物（A）由来の構造単位は、被記録

媒体に対する印刷膜の密着性に寄与するが、これは上記のとおり、ポリイソシアネート化合物（Ａ）中のイソシアネート基が、紫外線硬化性オリゴマー中でウレタン結合、ウレア結合或いはアミド結合等の極性部位を形成することによると考えられる。

[0090] 本発明において水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）を上記の通り化合物（Ｂ’）又は化合物（Ｂ’’）に拡張する場合、或いは、ポリアルキレングリコール（Ｃ）を上記の通り化合物（Ｃ’）に拡張する場合において、その際の好ましい態様或いは具体的な態様には、後述する水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）或いはポリアルキレングリコール（Ｃ）を用いた場合において好ましいとする態様或いは具体的な態様を、同様に適用することができる。

[0091] 以下、第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーを構成する各化合物について説明する。本発明において「オリゴマー」とは、特定の分子量或いは平均分子量の範囲等に限定される用語ではなく、以下に示す構造を有するものであれば足りる。

[0092] 第１発明のインクには、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーの１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

第２発明のインクには、紫外線硬化性オリゴマーの１種のみが含まれていてもよく、２種以上が含まれていてもよい。

第１発明の紫外線硬化性リゴマーは、第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーに包含される。

[0093] １－１－１：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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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、塗膜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。

[0097] 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。

[0098] 第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーには、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。また、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。

[0099] 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６個以下有するものが好ましい。また、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。

[0100] １－１－２：化合物（Ｂ’）

化合物（Ｂ’）は、重合性不飽和結合を２以上含有し、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。

化合物（Ｂ’）としては、水酸基、アミノ基及びカルボキシル基のいずれかを有する化合物が挙げられる。また、化合物（Ｂ’）としては、多官能ビニルモノマー、多官能アリルモノマー、多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。中でも、化合物（Ｂ’）としては、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）が好ましい。

[0101] 水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）は、１個以上の水酸基と２個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する。具体的には、多価アルコールの（メタ）アクリル酸部分エステルが挙げられる。水酸基を有する多官能（メタ）アクリレートは硬化反応において複数の（メタ）アクリロイル基が関与することにより、良好な架橋構造を形成し、耐汚染性、耐摩耗性等の物性を良好なものとすることができる。

[0102] 水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）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は、好ましくは８個以下、より好ましくは６個以下である。

[0103] 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。

[0104] 第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーの製造には、これらの水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）の１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0105] 水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）としては、特に得られる硬化膜の塗膜強度の観点から、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。

[0106] １－１－３：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。

化合物（Ｃ’）は、水分散性が良好となるため、水酸基末端を１つ含有する化合物であることが好ましい。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] モノ置換の構造は限定されないが、第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーをノニオン性とする観点から、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、ポリエチレングリコールモノ置換エーテル、ポリトリメチレングリコールモノ置換エーテルまたはポリプロピレングリコールモノ置換エーテルがより好ましく、ポリエチレングリコールモノ置換エーテルがさらに好ましい。

[0110] 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。

[0111] 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く、例えば、下記一般式（１）で表されるものがさらに好ましい。

[0112] [化5]

$$H-(O-X)_n-O-Y \qquad \cdots(1)$$

[0113] （式（１）中、Ｘはアルキレン基、Ｙはアルキル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、アシル基のいずれかである。ｎは２以上の整数である。）

[0114] 上記一般式（１）で表されるポリアルキレングリコールモノ置換エーテルの具体例としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

Ｙ＝アルキル基のもの：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルセチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル等

Ｙ＝（メタ）アクリロイル基のもの：ポリエチレングリコールモノ（メタ

）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール－プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール－テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール－テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート等

Ｙ＝アリル基のもの：ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリ（エチレングリコール－プロピレングリコール）モノアリルエーテル等

Ｙ＝アシル基のもの：ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリプロピレングリコールモノラウレート、ポリ（エチレングリコール－プロピレングリコール）モノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等

[0115] これらの中でも、一般式（１）におけるＸは、炭素数１以上３以下のアルキレン基が好ましく、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、顔料分散安定性又は高温での保存安定性の観点から、エチレン基がさらに好ましい。また、塗膜強度の観点から、Ｙが（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。

[0116] 一般式（１）におけるｎは、得られる硬化膜の塗膜強度の観点から、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。

[0117] 第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーの製造には、これらのポリアルキレングリコール（Ｃ）の１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ポリアルキレングリコール（Ｃ）は、異なる分子量（一般式（１）中のｎが異なる化合物）の混合物であってもよい。

[0118] １－１－４：紫外線硬化性オリゴマーの製造方法

第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オ

リゴマーの製造方法は特に限定されないが、上記のポリイソシアネート化合物（Ａ）、化合物（Ｂ’）及び化合物（Ｃ’）を反応させて、それぞれ化学結合を形成させることにより製造することが好ましい。

[0119] 化合物（Ｂ’）が水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、且つ、化合物（Ｃ’）がポリアルキレングリコール（Ｃ）である場合、上記のポリイソシアネート化合物（Ａ）、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）及びポリアルキレングリコール（Ｃ）を反応させて、ポリイソシアネート化合物（Ａ）のイソシアネート基と、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）の水酸基及びポリアルキレングリコール（Ｃ）の水酸基とでそれぞれウレタン結合を形成させることにより製造することが好ましい。

[0120] 本発明においては、顔料分散安定性と得られる硬化膜の塗膜強度の観点から、ポリイソシアネート化合物（Ａ）に対して２個の水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）と、１個のポリアルキレングリコール（Ｃ）がウレタン結合を形成したオリゴマーとすることが好ましい。

紫外線硬化性オリゴマーは、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、化合物（Ｂ’）由来の構造単位及び化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有していれば、その他の構造を付加的に有していてもよい。

[0121] １－１－５：重量平均分子量

第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーは、形成される塗膜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が通常１０００以上、好ましくは２０００以上で、通常１００００以下、好ましくは５００００以下である。

[0122] １－１－６：平均粒径

本発明のインクにおいて、第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーは、水系媒体中に、平均粒径が１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下の粒子として存在することが好ましく、２０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下の粒子として存在することがより好ましい。第１発明の紫外線

硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマー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。

[0123] 紫外線硬化性オリゴマーの平均粒径は、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。

後掲の実施例では、紫外線硬化性オリゴマー水分散液中の紫外線硬化性オリゴマー粒子の平均粒径を測定しているが、この水分散液中のオリゴマー粒子の平均粒径とインク中のオリゴマー粒子の平均粒径とはほぼ同等である。

本発明のインクにおいては、紫外線硬化性オリゴマー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、上記の「粒子として存在する」状態に包含される。

上記の紫外線硬化性オリゴマーの平均粒径は、当該紫外線硬化性オリゴマー粒子としての粒径（一次粒径）を意味する。

[0124] 以下に、本発明のインクに含まれる紫外線硬化性オリゴマー以外の成分について説明する。

[0125] １－２：着色剤

本発明のインクは着色剤を含む。

本発明のインクに用いられる着色剤としては、インクジェット用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が、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、顔料を使用することが好ましい。

[0126] １－２－１：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。

[0127] 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。

[0128] 〈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

[0129] 〈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、２４

９、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

[0130] 〈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、２４８、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

[0131] 〈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

[0132] 〈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

[0133] １－２－２：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。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や、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が、アニオン性顔料が好ましい。

[0134] 具体的な有機顔料を以下に例示する。

[0135] 〈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１５０、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

[0136] 〈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

[0137] 〈グリーン又はシアン用の顔料〉

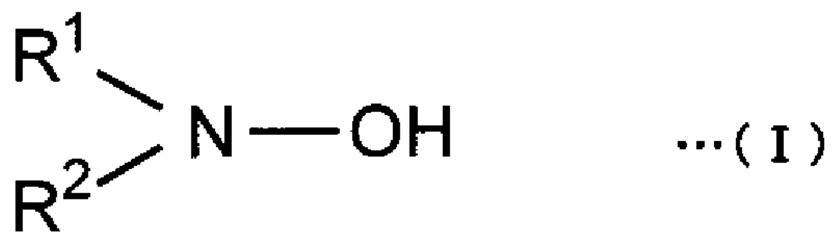
Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７等

[0138] 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。

[0139] １－３：化合物（Ｉ）

第２発明のインクは、下記一般式（Ｉ）で表される化合物（Ｉ）を含む。

[0140] [化6]



…（Ｉ）

[0141] （式（Ｉ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[0142] 第２発明の発明者により、化合物（Ｉ）を含有することにより、高温保存時の粘度の増大を抑制してインクの高温での保存安定性が高められることが見出された。

本発明者によれば、インクを高温で保存した場合に、インクの粘度が増大するという現象が確認された。これは、紫外線硬化性オリゴマーの粒子が、他の紫外線硬化性オリゴマーの粒子や顔料粒子と凝集することが原因であると推測された。第２発明は、化合物（Ｉ）に該当する化合物を含有すると、意外にもこうした現象が抑制されることを初めて見出したことに基づくものである。

化合物（Ｉ）は、第２発明のインクの硬化性を向上させてインクの塗膜強度を向上させる効果も奏する。

[0143] 第２発明で用いる化合物（Ｉ）は、窒素原子に直接結合する水酸基と、窒素原子に結合する炭素数１以上１０以下のアルキル基を２個有するものであればよく、特に制限はない。化合物（Ｉ）として、具体的には、Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジプロピルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジブチルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－メチルエチルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－エチルプロピルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－プロピルブチルヒドロキシルアミン、Ｎ，Ｎ－ジデシルヒドロキシルアミン等の、アルキル基の炭素数が１以上１０以下のＮ，Ｎ－ジアルキルヒドロキシルアミンが挙げられる。

[0144] 化合物（Ｉ）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。

[0145] 化合物（Ｉ）としては、高温保存時の粘度上昇抑制効果に優れることから、アルキル基の炭素数が１以上４以下のＮ，Ｎ－ジアルキルヒドロキシルアミンが好ましく、特にＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンが好ましい。

[0146] １－４：水系媒体

本発明のインクは水系インクであり、「水系インク」とは、水系媒体を含むインクを意味する。水系媒体は、水及び／又は水溶性の有機溶剤である。

本発明で用いる水系媒体は、水、又は水と水溶性有機溶剤との混合物であることが好ましい。

[0147] 水溶性有機溶剤は、インクの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、水系媒体としてインクの粘度調整や取り扱い性、吐出性の向上のために用いられるものとがあるが、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水系媒体として機能する。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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、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。

[0151] 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。

[0152] 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。

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。

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。

[0153] 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。

[0154] １－５：重合開始剤

本発明のインクは重合開始剤を含むことが好ましい。

[0155] 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、紫外線硬化性オリゴマーの光重合を開始させる光ラジカル重合開始剤である。これにより、被記録媒体の表面に存在するインクが硬化して、画像を形成することができる。

[0156] 重合開始剤は、紫外線硬化性オリゴマーに内包されない状態でインク中に含まれていてもよく、紫外線硬化性オリゴマーの粒子に内包された状態でインク中に含まれていてもよい。更には、これらの双方の状態で内包されていてもよい。

[0157] 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。

「脂溶性開始剤」とは、紫外線硬化性オリゴマーに相溶したり、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。

[0158] 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。

[0159] これらの中でも、重合開始剤は、アシルホスフィンオキサイド化合物及び

チオキサントン化合物のうち少なくともいずれかを含むことが好ましい。このような重合開始剤を用いることにより、インクの硬化性をより優れたものとすることができる傾向にある。

[0160] 脂溶性の重合開始剤としては、以下に限定されないが、例えば、アセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、ベンゾフェノン、２－クロロベンゾフェノン、ｐ，ｐ’－ジクロロベンゾフェノン、ｐ，ｐ’－ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン－ｎ－プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン－ｎ－ブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、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－１－｛４－[４－（２－ヒドキシ－２－メチルプロピオニル）ベンジル]フェニル｝２－メチルプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタノン－１、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチルベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イル－フェニル）ブタン－１－オン、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、２－メチル－１－[４－（メチルチオ）フェニル]２－モルフォリノプロパン－１－オン、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、４－イソプロピルチオキサントン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－オン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、メチルベンゾフィルフォーメート、アゾビスイソブチリロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、及びジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド等が挙げられる。

[0161] 水溶性の重合開始剤としては、以下に限定されないが、例えば、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、フェニル(２，４，６-トリメチルベンゾイル)ホスフィン酸ナトリウム、２－（３－ジメチルアミノ－２－ヒドロキシプロポキシ）－３，４－ジメチル－９Ｈ－チオキサントン－９－オンメトクロライド等が挙げられる。

[0162] 重合開始剤の市販品としては、例えば、ＲＡＨＮ社製ＧＥＮＯＰＯＬ　ＴＸ－２、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ５００、Ｉｒｇａｃｕｒｅ２９５９等が挙げられる。

[0163] 重合開始剤は、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。

[0164] １－６：界面活性剤

本発明のインクは、形成される塗膜の平坦性、基材との濡れ性のために界面活性剤を含むことが好ましい。

[0165] 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、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

[0166] 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。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。

[0167] 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。

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。

[0168] 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、特に下記一般式（３Ａ）及び（３Ｂ）で表されるフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0169] $CF_3CF_2(CF_2CF_2)_s-CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_tH$ …（３Ａ）

一般式（３Ａ）で表される化合物において、水溶性を付与するために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。

[0170] $C_rF_{2r+1}-CH_2CH(OH)CH_2-O-(CH_2CH_2O)_c-Z$ …（３Ｂ）

一般式（３Ｂ）で表される化合物において、ＺはＨ、又はCnF_{2d+1}でｄは１以上６以下の整数、又は$CH_2CH(OH)CH_2-CnF_{2e+1}$でｅは４以上６以下の整数、又は$CpH_{2f+1}$でｆは１以上１９以下の整数である。ｃは４以上１４以下の整数である。

[0171] 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（いずれも、旭硝子株式会社製）；フルラードＦＣ－９３、ＦＣ－９５、ＦＣ－９８、ＦＣ－１２９、ＦＣ－１３５、ＦＣ－１７０Ｃ、ＦＣ－４３０、ＦＣ－４３１（いずれも、住友スリーエム株式会社製）；メガファックＦ－４７０、Ｆ－１４０５、Ｆ－４７４（いずれも、ＤＩＣ株式会社製）；ゾニール（Ｚｏｎｙｌ）ＴＢＳ、ＦＳＰ、ＦＳＡ、ＦＳＮ－１００、ＦＳＮ、ＦＳＯ－１００、ＦＳＯ、ＦＳ－３００、ＵＲ（いずれも、ＤｕＰｏｎｔ社製）；ＦＴ－１１０、ＦＴ－２５０、ＦＴ－２５１、ＦＴ－４００Ｓ、ＦＴ－１５０、ＦＴ－４００ＳＷ（いずれも、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）などが挙げられる。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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。

[0175] 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。

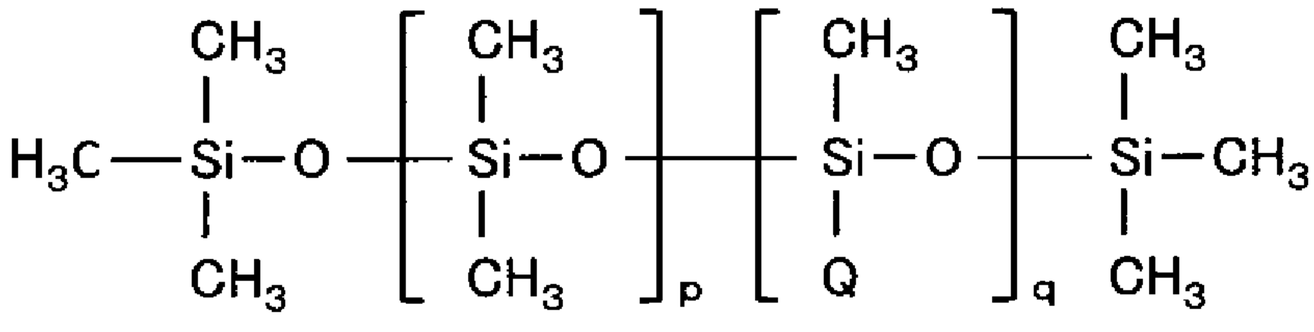
[0176] 前述の通り、シリコーン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤は、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましいものとして挙げられる。

[0177] 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・シリコーン株式会社、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。

[0178] 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、下記一般式（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。

[0179]

[化7]



…(2)

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

[0180] （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。）

[0181] 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・シリコーン株式会社）、ＢＹＫ－３３、ＢＹＫ－３８７（ビックケミー株式会社）、ＴＳＦ４４４０、ＴＳＦ４４５２、ＴＳＦ４４５３（東芝シリコン株式会社）などが挙げられる。

[0182] １－７：増感剤

本発明のインクは、増感剤を含有するものであってもよい。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。

[0183] 増感剤は、重合開始剤と同様に脂溶性のものであってよく、水溶性のものであってもよい。脂溶性増感剤であれば、紫外線硬化性オリゴマーの粒子中に内包させることができる。

[0184] 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、チオキサントン化合物、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。

[0185] 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。

[0186] １－８：その他のオリゴマー、樹脂、モノマー

本発明のインクは、上記の成分に加え、必要に応じて、第１発明の紫外線硬化性（メタ）アクリレートオリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマー以外のオリゴマー成分や、任意の樹脂成分、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、紫外線硬化性オリゴマーの粒子中に内包されていてもよいし、水系媒体中に溶解されていてもよいし、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。

[0187] １－９：その他の添加剤

本発明のインクは、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。

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、インクを調製後に直接添加してもよく、インクの調製時に添加してもよい。

その他の添加剤については、特開２０１０－６５２０５号公報の段落００８８～００９６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。

[0188] １－１０：各成分の含有量

本発明の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が、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、通常１０質量％以上、好ましくは２０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。

[0189] 本発明の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が、乾燥性、吐出信頼性、基材との濡れ性等の点から、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。

[0190] 本発明のインクは、乾燥性、吐出信頼性の観点から、水及び／又は水溶性有機溶剤である水系媒体以外の成分である全固形分濃度が通常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２０質量％以下、さらに好ましくは１５質量％以下となるように調整される。

[0191] 水系媒体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水系媒体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吐出性の向上の観点から好ましい。

[0192] 本発明のインクにおける紫外線硬化性オリゴマー（第１発明においては、第１発明の紫外線硬化性（メタ）アクリレートオリゴマー）の含有量は、得られる印刷塗膜性能、紫外線硬化性の観点から通常３質量％以上、好ましく

は５質量％以上、より好ましくは７質量％以上であり、一方、吐出安定性の観点から通常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、本発明のインクの全固形分中の紫外線硬化性オリゴマーの含有量は通常３０質量％以上、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上であり、通常９０質量％以下、好ましくは８５質量％以下、より好ましくは８０質量％以下である。

[0193] ここで、本発明のインク中の全固形分は、本発明のインクにより形成される硬化膜（印刷膜）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、本発明のインクにより形成される硬化膜（印刷膜）中の当該成分の含有量とほぼ等しくなる。

従って、本発明のインクの全固形分中の紫外線硬化性オリゴマーの含有量が通常３０質量％以上、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上であり、通常９０質量％以下、好ましくは８５質量％以下、より好ましくは８０質量％以下であるということは、本発明のインクにより形成される硬化膜（印刷膜）中の紫外線硬化性オリゴマーに由来する成分の含有量が通常３０質量％以上、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上で、通常９０質量％以下、好ましくは８５質量％以下、より好ましくは８０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。

[0194] 本発明の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。

[0195] 第２発明のインクにおける化合物（Ｉ）の含有量は、高温保存時の粘度の増大を抑制して第２発明のインクの高温での保存安定性を高めるという効果

を得る観点から、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、さらに好ましくは０．０８質量％以上、特に好ましくは０．３０質量％以上であり、一方、硬化性を高めるという観点から、通常５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは２質量％以下、さらに好ましくは１質量％以下である。

同様の観点から、第２発明のインクの全固形分中の化合物（Ｉ）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１０質量％以下、好ましくは７質量％以下、より好ましくは５質量％以下である。

[0196] 本発明のインクが重合開始剤を含有する場合、その含有量は、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０．４質量％以上であり、通常８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、さらに好ましくは２質量％以下、特に好ましくは１質量％以下である。重合開始剤の含有量がこの範囲内であることにより、硬化速度を十分に向上させ、かつ、重合開始剤の溶け残りや重合開始剤に由来する着色を避けることができる。

同様の観点から、本発明のインクの全固形分中の重合開始剤の含有量は、通常０．５質量％以上、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％以上であり、通常２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以下、特に好ましくは８質量％以下である。

[0197] 本発明のインクが界面活性剤を含有する場合、そ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、濡れ性、吐出安定性に優れ、画像品質が向上する点から、インク中の界面活性剤の含有量は、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。

[0198] 本発明のインクが増感剤を含有する場合、その含有量は、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。

また、同様の観点から、本発明の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。

[0199] ２：インクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物

第１発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物（以下、「第１発明の水系組成物」と称す場合がある。）は、紫外線硬化性オリゴマーと、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤のうちのいずれか１種以上とを含有する水系組成物であって、該紫外線硬化性オリゴマーが、前述の第１発明の紫外線硬化性オリゴマーであることを特徴とする。

[0200] 第１発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物は水系組成物であり、第１発明のインクと同様、水系媒体を含む。即ち、第１発明の水系組成物は、第１発明のインクにおいて、着色剤を含まない態様に該当し、水系組成物に含まれる水系媒体、重合開始剤、増感剤、界面活性剤、及びその他の添加剤については、前述の本発明のインクの項において説明したものと同様であり、また、それらの含有量についても、本発明のインクの着色剤を除く各成分の含有量と同様である。

[0201] 第２発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物（以下、「第２発明の水系組成物」と称す場合がある。）は、紫外線硬化性オリゴマーと、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤のうちのいずれか１種以上とを含有す

るインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物であって、さらに前述の化合物（Ｉ）を含有することを特徴とする。

[0202] 第２発明のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物は水系組成物であり、第２発明のインクと同様水系媒体を含む。また、第２発明の水系組成物において、紫外線硬化性オリゴマーは好ましくはノニオン性であり、前述の、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーが好ましく、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構造単位及びポリアルキレングリコール（Ｃ）由来の構造単位を有する紫外線硬化性（メタ）アクリレートオリゴマーが特に好ましい。

即ち、第２発明の水系組成物は、第２発明のインクにおいて、着色剤を含まない態様に該当し、第２発明の水系組成物に含まれる紫外線硬化性オリゴマー、化合物（Ｉ）、水系媒体、重合開始剤、増感剤、界面活性剤、及びその他の添加剤については、前述の本発明のインクの項において説明したものと同様であり、それらの含有量についても、前述の本発明のインクにおける着色剤を除く各成分の含有量と同様である。

[0203] 本発明の水系組成物の使用形態は特に限定されないが、本発明の水系組成物に、前述の着色剤を添加して本発明のインクを調製する使用形態が好ましい。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。

その他、本発明の水系組成物はクリアインクとして用いることができる。

[0204] ３：インクの製造方法

本発明のインクの製造方法には特に制限はないが、第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーの粒子（以下、「オリゴマー粒子」と称す場合がある。）が水系媒体中に分散した分散液（以下、「オリゴマー分散液」と称す場合がある。）と、顔料等の着色剤が水系媒体中に分散した分散液（以下、「顔料分散液」と称す場合がある。）とをそれぞれ調製し、オリゴマー分散液と顔料分散液とを重合開始剤（水溶性開始剤）、その他の添加剤や有機溶剤と混合する方法が挙げられる。また、

本発明の水系組成物に着色剤を添加する方法も挙げられる。いずれの方法で製造しても、同様の性能のインクを得ることができる。

[0205] オリゴマー分散液の調製時に脂溶性開始剤や脂溶性増感剤を添加混合することで、これらをオリゴマー粒子に内包させることができる。また、脂溶性開始剤や脂溶性増感剤は、別途有機溶剤に０．１質量％以上１０質量％以下程度の濃度に溶解させた溶液として他の成分と混合することもできる。

[0206] 第２発明の分散液は、このようなインクの製造工程において、紫外線硬化性オリゴマーの分散液に化合物（Ｉ）を添加することで調製することができる。

この場合、化合物（Ｉ）の添加量は、第２発明のインクにおいて、前述の好適含有量となるような量であればよいが、例えば、紫外線硬化性オリゴマーに対して０．５質量％以上１０質量％以下程度の量で用いられる。

[0207] ３－１：オリゴマー分散液の調製

オリゴマー分散液は、第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーと水系媒体（好ましくは水）との混合により調製することができる。

このときの温度や撹拌速度を調節することにより、得られるオリゴマー粒子の平均粒径を調整することができる。

このようにして調製されるオリゴマー分散液のオリゴマー粒子濃度は１０質量％以上３０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。

[0208] オリゴマー分散液の調製時に更に脂溶性開始剤や脂溶性増感剤を添加混合することで、これらを内包したオリゴマー粒子の分散液を得ることができる。この場合、オリゴマーを含まない、開始剤や増感剤単独の粒子の生成を防ぐために、紫外線硬化性オリゴマーに脂溶性開始剤及び／又は脂溶性増感剤を添加した後、水等の水系媒体と混合することが好ましい。脂溶性開始剤及び／又は脂溶性増感剤を内包するオリゴマー粒子とする場合、オリゴマー粒子中の脂溶性開始剤及び／又は脂溶性増感剤の含有量は、紫外線硬化性オリゴマーに対して０．１質量％以上８質量％以下程度であることが、製造安定

性の観点から好ましい。

[0209] ３－２：顔料分散液の調製

顔料分散液は、水等の水系媒体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。

顔料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。

[0210] 顔料分散液としては市販品をそのまま用いてもよい。

[0211] ４：水系組成物の製造方法

第１発明の水系組成物の製造方法には特に制限はないが、前述の本発明のインクの製造方法におけると同様にオリゴマー分散液を調製し、調製したオリゴマー分散液を重合開始剤（水溶性開始剤）、増感剤、及び界面活性剤のうちの１種以上、必要に応じて用いられるその他の添加剤や有機溶剤と混合する方法が挙げられる。

[0212] 第２発明の水系組成物の製造方法には特に制限はないが、前述の本発明のインクの製造方法におけると同様にオリゴマー分散液を調製し、調製したオリゴマー分散液に化合物（Ｉ）を添加し、重合開始剤（水溶性開始剤）、増感剤、及び界面活性剤のうちの１種以上、必要に応じて用いられるその他の添加剤や有機溶剤を混合する方法が挙げられる。

[0213] 前述の通り、オリゴマー分散液の調製時に脂溶性開始剤や脂溶性増感剤を添加混合することで、これらをオリゴマー粒子に内包させることができる。脂溶性開始剤や脂溶性増感剤は、別途有機溶剤に０．１質量％以上１０質量％以下程度の濃度に溶解させた溶液として他の成分と混合することもできる。

[0214] オリゴマー分散液の調製方法、脂溶性開始剤や脂溶性増感剤を内包したオリゴマー粒子の分散液の調製方法については、前述の本発明のインクの製造方法におけると同様である。

[0215] ５：インクの粘度

本発明のインクは、顔料分散安定性に優れることから、インクの粘度を低く抑えることができる。その結果、高速印刷時においてもインクの吐出性が良好となる。本発明のインクの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。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。

[0216] ６：水系組成物の粘度

本発明の水系組成物の２５℃における粘度は、５０ｍＰａ・ｓｅｃ以下が好ましく、３０ｍＰａ・ｓｅｃ以下がより好ましく、２０ｍＰａ・ｓｅｃ以下がさらに好ましい。水系組成物の粘度の下限値は特に限定されないが、０．５ｍＰａ・ｓｅｃ以上が好ましく、１ｍＰａ・ｓｅｃ以上がより好ましい。

[0217] ７：インク収容容器

本発明のインクは、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。

[0218] インク収容容器それ自体の形状や大きさ、材質等は、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。

[0219] ８：インクジェット記録方法

本発明のインクを用いたインクジェット記録方法は、本発明のインクを、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被記録媒体に付着させる工程と、インクが付着した被記録媒体を加熱する加熱工程と、被記録媒体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。

本発明のインクを被記録媒体に付着させる工程は、インクが霧状（ミスト

状、スプレー状）に被記録媒体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。

[0220] ８－１：被記録媒体

本発明のインクが適用される被記録媒体としては特に制限はない。本発明のインクは基材汎用性に優れる紫外線硬化性水系インクであることから、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、或いはこれらの複合材等、様々な基材に対して密着性よく高画質な印刷画像を形成することができる。

[0221] ８－２：加熱工程

加熱工程においては、本発明のインクが付着した被記録媒体を４０℃以上に加熱することが好ましい。加熱温度は、４５℃以上がより好ましく、５０℃以上がより好ましい。上記加熱を行なうことにより、インク中の水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が、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、１２０℃以下が好ましく、１００℃以下がより好ましい。ここで、加熱温度は被記録媒体の記録面の表面温度である。

[0222] 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。

[0223] 加熱のタイミングは、本発明のインクを被記録媒体に付着させる前、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。

[0224] ８－３：照射工程

照射工程においては、活性エネルギー線の照射によって、第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーの重合反応を開始させる。また、インクに含まれる重合開始剤が活性エネルギー線の

照射により分解して、ラジカル、酸、塩基などの開始種を発生し、紫外線硬化性オリゴマーの重合反応が、その開始種の機能によって促進される。このとき、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可能となる。

[0225] 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。

[0226] 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。

[0227] 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。

[0228] 照射工程は、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。

第１発明の紫外線硬化性オリゴマー又は第２発明で用いる紫外線硬化性オリゴマーの反応性（硬化性）が高い場合は、加熱工程のみで照射工程を経なくてもよい。すなわち、本発明のインクは紫外線硬化性を有していれば足り、照射工程を有する印刷方法に用いることには限定されない。

[0229] ９：用途

本発明のインクは、水系であるため環境・安全性に優れ、高画質性能、高塗膜性能、高速印刷性、基材汎用性といったインクジェットプリンターの印刷用インクとしての要求特性をバランスよく高度に満たす。しかも第１発明

のインクは、顔料分散安定性にも優れ、第２発明のインクは高温での保存安定性にも優れる。

そのため、本発明のインクは、各種の被記録媒体に対して、高画質性能、高塗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。

実施例

[0230] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0231] ［紫外線硬化性オリゴマーの調製］

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（前記一般式（１）におけるｎ＝３０～４０）０．４モルを反応させてノニオン性の紫外線硬化性オリゴマーを製造した。

[0232] ［紫外線硬化性オリゴマー水分散液αの調製］

上記で得られた紫外線硬化性オリゴマーを６０℃に保ち、予め６０℃に加温しておいたイオン交換水に、撹拌下に滴下して、オリゴマー濃度２０質量％の紫外線硬化性オリゴマー粒子の水分散液αを得た。この水分散液中の紫外線硬化性オリゴマー粒子の平均粒径（D_{50}）は、粒度分布計　ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ　ＵＰＡ（ＭＯＤＥＬ：９３４０－ＵＰＡ、日機装株式会社製）を用いて測定したところ、３６ｎｍであった。

[0233] ［脂溶性開始剤溶液の調製］

水溶性有機溶剤としてジエチレングリコールモノイソブチルエーテル１００質量部に対し、脂溶性開始剤としてＲＡＨＮ社製ＧＥＮＯＰＯＬ　ＴＸ－２を１質量部加え、４０℃で撹拌しながら完全に溶解させて脂溶性開始剤溶液を得た。

[0234] ［脂溶性開始剤内包紫外線硬化性オリゴマー水分散液βの調製］

上記で得られた紫外線硬化性オリゴマー２０質量部に対し、脂溶性開始剤としてＲＡＨＮ社製ＧＥＮＯＰＯＬ　ＴＸ－２を０．２質量部加え、６０℃に保ち、撹拌しながら、予め６０℃に加温しておいたイオン交換水をオリゴマー濃度２０質量％になるまで滴下して、脂溶性開始剤内包紫外線硬化性オリゴマー水分散液βを得た。この水分散液中の紫外線硬化性オリゴマー粒子の平均粒径（D_{50}）は、粒度分布計　ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ　ＵＰＡ（ＭＯＤＥＬ：９３４０－ＵＰＡ、日機装株式会社製）を用いて測定したところ、２９ｎｍであった。

[0235] ［脂溶性開始剤内包紫外線硬化性オリゴマー水分散液γの作成］

上記で得られた紫外線硬化性オリゴマー２０質量部に対し、脂溶性開始剤としてＲＡＨＮ社製ＧＥＮＯＰＯＬ　ＴＸ－２を０．２質量部と、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９を０．２質量部加え、６０℃に保ち、撹拌しながら、予め６０℃に加温しておいたイオン交換水をオリゴマー濃度２０質量％になるまで滴下して、脂溶性開始剤内包紫外線硬化性オリゴマー水分散液γを得た。この水分散液中の紫外線硬化性オリゴマー粒子の平均粒径（D_{50}）は、粒度分布計　ＭＩＣＲＯＴＲＡＣ　ＵＰＡ（ＭＯＤＥＬ：９３４０－ＵＰＡ、日機装株式会社製）を用いて測定したところ、３３ｎｍであった。

[0236] 〔第１発明の実施例と比較例〕

［実施例Ｉ－１］

イオン交換水と、紫外線硬化性オリゴマー水分散液αと、保湿溶剤として１，２－ブタンジオールと、水溶性有機溶剤としてジエチレングリコールモノイソブチルエーテルと、水溶性開始剤Ｂと、界面活性剤として第一工業製薬製ノイゲンＦＮ１２８７と、顔料分散液として山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＣＹＡＮ　ＡＥ２０３４Ｆを表１に示す組成となるように添加、混合してインク組成液１を得た。ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製デジタル粘度計ＤＶ－Ｉ＋を用いて測定したインク組成液Ｉ－１の２５℃の粘度は１４．０ｍＰａ・ｓｅｃであった。

なお、表１中、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーを「第１発明品」とし、その他の紫外線硬化性オリゴマーを「比較品」として区別する。

[0237] ［実施例Ｉ－２］

実施例Ｉ－１の水溶性開始剤Ｂに代えて水溶性開始剤Ａを用い、表１に示す組成となるように添加、混合してインク組成液Ｉ－２を得た。

[0238] ［実施例Ｉ－３］

紫外線硬化性オリゴマー水分散液αの代わりに紫外線硬化性オリゴマー水分散液βを用い、水溶性増感剤を加えるほかは実施例Ｉ－２と同様にして表１に示す組成となるように添加、混合してインク組成液Ｉ－３を得た。実施例Ｉ－１と同様に測定したインク組成液Ｉ－３の粘度は８．６ｍＰａ・ｓｅｃであった。

[0239] ［実施例Ｉ－４］

実施例Ｉ－２のジエチレングリコールモノイソブチルエーテルの代わりに脂溶性開始剤溶液と、水溶性増感剤を用いて表１に示す組成となるように添加、混合してインク組成液Ｉ－４を得た。実施例Ｉ－１と同様に測定したインク組成液Ｉ－４の粘度は８．０ｍＰａ・ｓｅｃであった。

[0240] ［実施例Ｉ－５］

実施例Ｉ－１のインク組成液に脂溶性開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製Ｉｒｇａｃｕｒｅ５００を加えて表１に示す組成となるように添加、混合してインク組成液Ｉ－５を得た。実施例Ｉ－１と同様に測定したインク組成液Ｉ－５の粘度は１４．５ｍＰａ・ｓｅｃであった。

[0241] ［比較例Ｉ－１］

紫外線硬化性オリゴマーとしてアニオン性アクリルエマルション（大成ファインケミカル製アクリット３ＭＦ－５８７）と、水溶性モノマーとしてエトキシ化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業製ＮＫエステルＡ－ＧＬＹ－２０Ｅ）を用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－１と同様にしてインク組成液Ｉ－６を得た。

[0242] ［比較例Ｉ－２］

紫外線硬化性オリゴマーとしてアニオン系コアシェル型紫外線硬化性ウレタン樹脂ディスパージョン（大成ファインケミカル製アクリットＷＢＲ－８２９ＤＡ）を用いるほかは実施例Ｉ－１と同様にしてインク組成液Ｉ－７を得た。

[0243] ［比較例Ｉ－３］

紫外線硬化性オリゴマーとして水系ウレタン樹脂ディスパージョン（三井化学製タケラックＷＲ－６２０）を用いるほかは実施例Ｉ－２と同様にしてインク組成液Ｉ－８を得た。

[0244] ［比較例Ｉ－４］

紫外線硬化性オリゴマーとしてポリウレタン樹脂ディスパージョン（宇部興産製ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ　ＵＷ－９１０２）を用いるほかは実施例Ｉ－２と同様にしてインク組成液Ｉ－９を得た。

[0245] ［比較例Ｉ－５］

紫外線硬化性オリゴマーの代わりに水溶性モノマーとしてエトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（新中村化学工業製ＮＫエステルＡ－ＤＰＨ－１２Ｅ）を用いるほかは実施例Ｉ－２と同様にしてインク組成液Ｉ－１０を得た。

[0246] ［比較例Ｉ－６］

紫外線硬化性オリゴマーとして水系エマルション（共栄社化学製ＵＡＷ－１０００ＷＯ２０）を用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－４と同様にしてインク組成液Ｉ－１１を得た。

[0247] ［比較例Ｉ－７］

紫外線硬化性オリゴマーとしてアニオン性アクリルエマルション（大成ファインケミカル製アクリット３ＭＦ－５８７）と、水溶性モノマーとしてエトキシ化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業製ＮＫエステルＡ－ＧＬＹ－２０Ｅ）を用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－５と同様にしてインク組成液Ｉ－１２を得た。

[0248] ［比較例Ｉ－８］

紫外線硬化性オリゴマーのかわりに、水溶性モノマーとしてエトキシ化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業製ＮＫエステルＡ－ＧＬＹ－２０Ｅ）を用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－５と同様にしてインク組成液Ｉ－１３を得た。

[0249] ［実施例Ｉ－６］

顔料分散液として山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＣＹＡＮ　ＡＥ２０３４Ｆの代わりに山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＭＡＧＥＮＴＡ　ＡＥ２０３３Ｆを用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－３と同様にしてインク組成液Ｉ－１４を得た。

[0250] ［実施例Ｉ－７］

顔料分散液として山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＣＹＡＮ　ＡＥ２０３４Ｆの代わりに山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＹＥＬＬＯＷ　ＡＧ２２４２Ｆを用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－３と同様にしてインク組成液Ｉ－１５を得た。実施例Ｉ－１と同様に測定したインク組成液Ｉ－１５の粘度は８．５ｍＰａ・ｓｅｃであった。

[0251] ［実施例Ｉ－８］

顔料分散液として山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＣＹＡＮ　ＡＥ２０３４Ｆの代わりに山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＢＬＡＣＫ　ＡＥ２０７８Ｆを用い、表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－３と同様にしてインク組成液Ｉ－１６を得た。

[0252] ［実施例Ｉ－９］

紫外線硬化性オリゴマー水分散液αの代わりに紫外線硬化性オリゴマー水分散液γを用いて表１に示す組成とするほかは実施例Ｉ－８と同様にしてインク組成液Ｉ－１７を得た。

[0253]

[表1]

	インク組成液(質量%)								
	顔料	紫外線硬化性オリゴマー		水溶性モノマー	保湿溶剤	水溶性有機溶剤	脂溶性開始剤	水溶性開始剤	水溶性増感剤	界面活性剤	水
		第1発明品	比較品								
実施例Ⅰ－1	4.0	8.2	0	0	25	12	0	1.64	0	0.10	残分
実施例Ⅰ－2	4.0	8.2	0	0	25	12	0	1.64	0	0.10	残分
実施例Ⅰ－3	2.0	10.0	0	0	20	0	0.10	0.50	0.1	0.10	残分
実施例Ⅰ－4	2.0	10.0	0	0	10	10	0.10	0.50	0.1	0.05	残分
実施例Ⅰ－5	4.0	8.2	0	0	25	12	0.10	1.64	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－1	5.0	0	2.5	2.5	30	15	0	0.25	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－2	4.0	0	8.2	0	25	12	0	1.64	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－3	4.0	0	8.2	0	25	12	0	1.64	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－4	4.0	0	8.2	0	25	12	0	1.64	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－5	4.0	0	0	8.2	25	12	0	1.64	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－6	2.0	0	10.0	0	12	15	0.10	0.50	0.1	0.05	残分
比較例Ⅰ－7	5.0	0	2.5	2.5	30	15	0.03	0.25	0	0.10	残分
比較例Ⅰ－8	5.0	0	0	5	30	15	0.10	0.50	0	0.10	残分
実施例Ⅰ－6	2.5	10.0	0	0	20	0	0.10	0.50	0.3	0.10	残分
実施例Ⅰ－7	2.5	10.0	0	0	20	0	0.10	0.50	0.3	0.10	残分
実施例Ⅰ－8	1.5	8.0	0	0	20	0	0.08	0.40	0.4	0.10	残分
実施例Ⅰ－9	1.5	8.0	0	0	20	0	0.16	0.40	0.4	0.10	残分

[0254] ［インク組成液の評価］

実施例Ⅰ－１～Ⅰ－９及び比較例Ⅰ－１～８で得られたインク組成液につ

いて、以下の評価を行い、結果を表２に示した。また、実施例Ｉ－４及び実施例Ｉ－７で得られたインク組成液について以下の密着性の評価を行い、結果を表３に示した。

[0255] ＜インク組成液中の顔料分散安定性の評価＞

密封容器内に各インク組成物を、室温で７日間保存した後、インク組成物の外観を目視観察し、以下の評価基準で評価した。

○：目視で変化なし。

×：顔料が沈殿している。若しくはインクがゲル状に変化、又は明らかに増粘している。

[0256] ＜硬化膜強度の評価＞

以下の（１）又は（２）の方法で硬化膜を形成し、（３）の方法でその強度の評価を行った。

（１）　ＬＥＤ硬化

ＰＶＣフィルム上にバーコーターを用いて上記で調製したインク組成液を膜厚１５μｍで塗布し、８０℃で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。

（２）　メタルハライド硬化

ＰＶＣフィルム上にバーコーターを用いて上記で調製したインク組成液を膜厚１５μｍで塗布し、メタルハライドランプで３６５ｎｍ光が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。

（３）　硬化膜強度の評価

上記で得られた硬化膜を用いて耐アルコール性、耐水性の評価を行った。

評価は、脱脂綿を無水エタノールに浸して硬化膜表面を軽く擦ったときの脱脂綿への色移りの有無と、脱脂綿を水に浸して硬化膜表面を強く擦ったときの色移りの有無を、それぞれ目視で観察することにより行い、以下の評価基準で評価した。

○：エタノール、水のどちらで擦っても色移りしない。

△：エタノールで擦ったときは色移りしないが、水で擦ると色移りする。

×：エタノール、水のどちらで擦っても色移りする。

[0257] ＜密着性の評価＞

実施例Ｉ－４と実施例Ｉ－７のインク組成液において、硬化膜強度の評価（１）で得られた硬化膜、および、同じ方法でＰＥＴフィルム上に形成した硬化膜を用いて、密着性の評価を行った。

硬化膜にカッターナイフで長さ２０ｍｍ、１ｍｍ間隔で平行に１１本切込みを作成し、さらにその切込みと直行するように長さ２０ｍｍ、１ｍｍ間隔で平行に１１本切込みを作成し、１０ｍｍ×１０ｍｍの格子状のパターンを形成した。その上に粘着力が３．９３Ｎ／１０ｍｍで幅１８ｍｍの粘着テープを貼り、しっかりと指先で密着させた後、テープの両脇の基材が浮かないように抑えてテープを勢いよく剥がして、硬化膜の状態を目視で観察した。以下の評価基準で評価した。

○：格子のます目にも切込みにも剥がれが無い。

×：格子のます目、または切込みに沿って、剥がれがみられる。

[0258]

[表2]

	顔料分散安定性	紫外線光源	硬化膜強度
実施例Ｉ－1	○	メタルハライド	○
実施例Ｉ－2	○	メタルハライド	○
実施例Ｉ－3	○	LED	○
実施例Ｉ－4	○	LED	○
実施例Ｉ－5	○	メタルハライド	○
比較例Ｉ－1	○	メタルハライド	×
比較例Ｉ－2	×	—	—
比較例Ｉ－3	×	—	—
比較例Ｉ－4	×	—	—
比較例Ｉ－5	○	メタルハライド	×
比較例Ｉ－6	○	LED	△
比較例Ｉ－7	○	メタルハライド	×
比較例Ｉ－8	○	メタルハライド	×
実施例Ｉ－6	○	LED	○
実施例Ｉ－7	○	LED	○
実施例Ｉ－8	○	LED	○
実施例Ｉ－9	○	LED	○

[0259] 表２より、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーを用いた第１発明のインクは、顔料分散安定性に優れ、紫外線を照射して硬化させることにより、耐水性、耐アルコール性に優れた高強度の印刷画像を形成することができることが分かる。

これに対して、水溶性モノマーを用いた比較例Ｉ－５及び比較例Ｉ－８や水溶性モノマーとアニオン性アクリルエマルションを用いた比較例Ｉ－１及び比較例Ｉ－７は耐水性、耐アルコール性に劣る。

水系エマルションを用いた比較例Ｉ－６でも耐水性が劣る。

ポリウレタン樹脂を用いた比較例Ｉ－２～４では顔料分散安定性が悪く、これらについては硬化膜強度の評価は行っていない。

[0260]

[表3]

		フィルム（基材）	
		PVC	PET
インク組成液	実施例Ｉ－4	○（膜剥がれなし）	○（膜剥がれなし）
	実施例Ｉ－7	○（膜剥がれなし）	○（膜剥がれなし）

[0261] 表３より、第１発明の紫外線硬化性オリゴマーを用いた第１発明のインクは、ＰＶＣフィルム及びＰＥＴフィルムのどちらに対しても密着性に優れ、基材汎用性が高いことが分かる。

[0262] 〔第２発明の実施例と比較例〕

［実施例II－１］

イオン交換水と、紫外線硬化性オリゴマー水分散液αと、保湿溶剤として１，２－ブタンジオールと、脂溶性開始剤溶液と、水溶性開始剤と、水溶性増感剤と、界面活性剤として第一工業製薬製ノイゲンＦＮ１２８７と、添加剤としてＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン（ＤＥＨＡ）と、顔料分散液として山陽色素製ＥＭＡＣＯＬ　ＳＦ　ＣＹＡＮ　ＡＥ２０３４Ｆを、表４の組成比となるように添加、混合してインク組成液II－１を得た。

[0263] ［実施例II－２］

保湿溶剤の量と、水溶性有機溶剤の量を変えたほかは、実施例II－１と同様にしてインク組成液II－２を得た。

[0264] ［実施例II－３～５］

Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンの量を変えたほかは、実施例II－２と同様にしてそれぞれインク組成液II－３～５を得た。

[0265] ［実施例II－６］

紫外線硬化性オリゴマー水分散液αの代わりに、紫外線硬化性オリゴマーとして水系エマルション（共栄社化学製ＵＡＷ－１０００ＷＯ２０）を用いたほかは、実施例II－１と同様にしてインク組成液II－１０を得た。

[0266] ［比較例II－１］

添加剤を加えない以外は実施例II－２と同様にしてインク組成液II－６を得た。

[0267] ［比較例II－２］

添加剤を加えない以外は実施例II－１と同様にしてインク組成液II－７を得た。

[0268] ［比較例II－３］

添加剤として３－ペンタノールを用いる以外は実施例II－２と同様にしてインク組成液II－８を得た。

[0269] ［比較例II－４］

添加剤として１－ジメチルアミノ－２－プロパノール（ＤＭＡＰ）を用いる以外は実施例II－２と同様にしてインク組成液II－９を得た。

[0270] ［比較例II－５］

添加剤を加えない以外は実施例II－６と同様にしてインク組成液II－１１を得た。

[0271]

[表4]

	インク組成液（質量%）											
	顔料	紫外線硬化性オリゴマー	水系エマルション	添加剤		保湿溶剤	水溶性有機溶剤	脂溶性開始剤	水溶性開始剤	水溶性増感剤	界面活性剤	水
				種類	量							
実施例II－1	2	10	－	DEHA	0.5	12	15	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
実施例II－2	2	10	－	DEHA	0.5	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
実施例II－3	2	10	－	DEHA	0.2	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
実施例II－4	2	10	－	DEHA	0.1	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
実施例II－5	2	10	－	DEHA	0.05	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
実施例II－6	2	－	10	DEHA	0.5	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
比較例II－1	2	10	－	－	0	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
比較例II－2	2	10	－	－	0	12	15	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
比較例II－3	2	10	－	3-ペンタノール	0.5	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
比較例II－4	2	10	－	DMAP	0.5	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分
比較例II－5	2	－	10	－	0	10	10	0.1	0.5	0.1	0.05	残分

[0272] ［インク組成液の評価］

実施例II－１～６及び比較例II－１～５で得られたインク組成液について、以下の評価を行い、結果を表５に示した。

[0273] ＜インク組成液の高温保存安定性の評価＞

インク組成液をそれぞれサンプル瓶に入れ、６０℃で１４日間保存した。保存前後のインク組成液の状態を目視で観察すると共に、粘度をＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ社製デジタル粘度計ＤＶ－Ｉ＋を用いて測定し、下記基準で評価した。

Ａ：インクの粘度変化がない。

Ｂ：インクの粘度が若干増加している

Ｃ：インクの粘度がやや増加しているが、実用上問題ないレベル。

Ｄ：インクがゲル状に変化している。

Ｅ：インクの固形分が分離している。

また、実施例II－１をサンプル瓶に入れ、４０℃で１４日間保存したところ、保存前後でインクの粘度変化はなかった。

[0274] ＜硬化膜の耐アルコール性の評価＞

以下の（１）の方法で硬化膜を形成し、（２）の方法で耐アルコール性の評価を行った。

（１）　ＬＥＤ硬化

ＰＶＣフィルム上にバーコーターを用いて上記で調製したインク組成液を膜厚１５μｍで塗布し、８０℃で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。

（２）　硬化膜の耐アルコール性の評価

上記で得られた硬化膜を用いて耐アルコール性の評価を行った。

評価は、脱脂綿を無水エタノールに浸して硬化膜表面を強く擦ったときの脱脂綿への色移りの有無を、目視で観察することにより行い、以下の評価基準で評価した。

◎：脱脂綿への色移りなし。

○：脱脂綿への色移りはわずかにあるが、実用上問題ないレベル。

×：脱脂綿への色移りが有る。

[0275] [表5]

	高温保存安定性	耐アルコール性
実施例Ⅱ－1	B	◎
実施例Ⅱ－2	A	○
実施例Ⅱ－3	B	○
実施例Ⅱ－4	B	○
実施例Ⅱ－5	C	○
実施例Ⅱ－6	B	－
比較例Ⅱ－1	D	×
比較例Ⅱ－2	D	×
比較例Ⅱ－3	E	－
比較例Ⅱ－4	E	－
比較例Ⅱ－5	C	－

[0276] 表５より、化合物（Ｉ）を含む第２発明のインクは高温での保存安定性に優れ、紫外線を照射して硬化させることにより、耐アルコール性に優れた印刷画像を形成することができることが分かる。

これに対して、化合物（Ｉ）を含まない比較例II－１及び比較例II－２では、高温保存でゲル状に変化するという問題があり、また、硬化膜の耐アルコール性も劣る。

化合物（Ｉ）とは異なる添加剤を添加した比較例II－３及び比較例II－４では高温保存安定性が非常に悪く、これらについては硬化膜の評価は行っていない。

[0277] 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、２０１９年１１月２９日付で出願された日本特許出願２０１９－２１６７４１、２０１９年１１月２９日付で出願された日本特許出願２０

１９－２１６７４２、２０２０年２月２８日付で出願された日本特許出願２０２０－０３３７０２、及び２０２０年２月２８日付で出願された日本特許出願２０２０－０３３７０３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] 少なくとも紫外線硬化性オリゴマーと着色剤とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクであって、

該紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーであるインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[請求項2] 前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である請求項１に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項3] 前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である請求項１又は２に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項4] 前記紫外線硬化性オリゴマーは、前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位が、前記水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構造単位及び前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）由来の構造単位と、それぞれウレタン結合を介して結合されたものである請求項３に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項5] 前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）がイソシアネート基を３個以上有する請求項１～４のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項6] 前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）がポリエチレングリコールモノ置換エーテルである請求項３～５のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項7] 前記紫外線硬化性オリゴマーが水系媒体中に粒子として分散している請求項１～６のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項8] 前記紫外線硬化性オリゴマーの平均粒径が１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である請求項１～７のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項9] ２５℃での粘度が１ｍＰａ・ｓｅｃ以上２５ｍＰａ・ｓｅｃ以下である請求項１～８のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項10] 前記着色剤の含有量が０．１質量％以上８質量％以下であり、前記紫外線硬化性オリゴマーの含有量が３質量％以上２０質量％以下である請求項１～９のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項11] 更に、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤の１種又は２種以上を含む請求項１～１０のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項12] 重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている請求項１１に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項13] 被記録媒体上に、請求項１～１２のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクから形成された硬化物を有する印刷物。

[請求項14] 紫外線硬化性オリゴマーと、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤のうちのいずれか１種以上とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物であって、

該紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマ

ーであるインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[請求項15] 前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である請求項１４に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

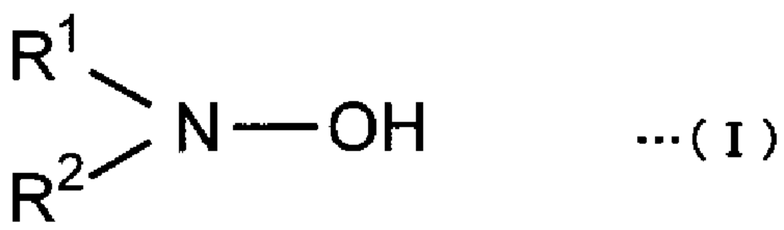
[請求項16] 前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である請求項１４又は１５に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項17] 少なくとも１種以上の重合開始剤と、増感剤及び／又は界面活性剤とを含有する請求項１４～１６のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項18] 重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている請求項１４～１７のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項19] 少なくとも紫外線硬化性オリゴマー、着色剤、及び下記一般式（Ｉ）で表される化合物を含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[化1]



…（Ｉ）

（式（Ｉ）中、Ｒ^{1}およびＲ^{2}は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[請求項20] 前記紫外線硬化性オリゴマーがノニオン性である請求項１９に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項21] 前記一般式（Ｉ）で表される化合物がＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミンである請求項１９又は２０に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項22] 前記紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである請求項１９～２１のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[請求項23] 前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である請求項２２に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項24] 前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である請求項２２又は２３に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項25] 前記紫外線硬化性オリゴマーは、前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位が、前記水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）由来の構造単位及び前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）由来の構造単位と、それぞれウレタン結合を介して結合されたものである請求項２４に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項26] 前記ポリイソシアネート化合物（Ａ）がイソシアネート基を３個以上有する請求項２２～２５のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項27] 前記ポリアルキレングリコール（Ｃ）がポリエチレングリコールモノ置換エーテルである請求項２４～２６のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項28] 前記紫外線硬化性オリゴマーの平均粒径が１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下である請求項１９～２７のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項29] ２５℃での粘度が１ｍＰａ・ｓｅｃ以上２５ｍＰａ・ｓｅｃ以下である請求項１９～２８のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

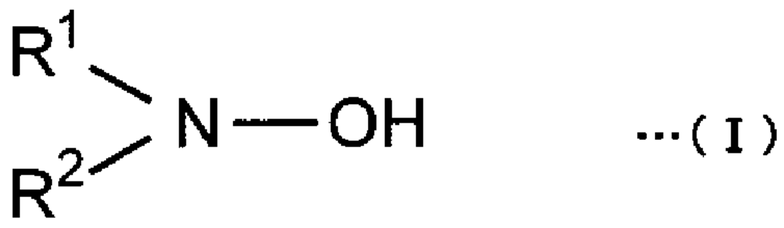
[請求項30] 前記着色剤の含有量が０．１質量％以上８質量％以下であり、前記紫外線硬化性オリゴマーの含有量が３質量％以上２０質量％以下であり、前記一般式（Ｉ）で表される化合物の含有量が０．０１質量％以上５質量％以下である請求項１９～２９のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項31] 更に、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤の１種又は２種以上を含む請求項１９～３０のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項32] 重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている請求項３１に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク。

[請求項33] 紫外線硬化性オリゴマーの分散液であって、該紫外線硬化性オリゴマーがノニオン性であり、下記一般式（Ｉ）で表される化合物を０．０１質量％以上５質量％以下含有する分散液。

[化2]



…（Ｉ）

（式（Ｉ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[請求項34] 前記紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである請求項３３に記載の分散液。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な化合物

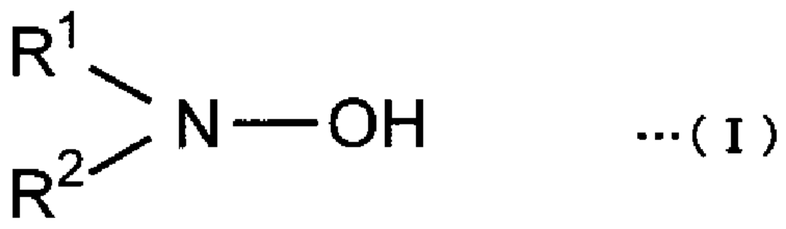
化合物（Ｃ’）：ポリイソシアネート化合物（Ａ）と結合可能な水溶性化合物

[請求項35] 前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である請求項３４に記載の分散液。

[請求項36] 被記録媒体上に、請求項１９～３２のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インクから形成された硬化物を有する印刷物。

[請求項37] 紫外線硬化性オリゴマーと、重合開始剤、増感剤、及び界面活性剤のうちのいずれか１種以上と、下記一般式（Ｉ）で表される化合物とを含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[化3]



…（Ｉ）

（式（Ｉ）中、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ独立に、炭素数１以上１０以下のアルキル基を表す。）

[請求項38] 前記紫外線硬化性オリゴマーがノニオン性である請求項３７に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項39] 前記一般式（Ｉ）で表される化合物がＮ，Ｎ－ジエチルヒドロキシ

ルアミンである請求項３７又は３８に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項40] 前記紫外線硬化性オリゴマーが、ポリイソシアネート化合物（Ａ）由来の構造単位、下記に示す化合物（Ｂ’）由来の構造単位、及び下記に示す化合物（Ｃ’）由来の構造単位を有する紫外線硬化性オリゴマーである請求項３７～３９のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

化合物（Ｂ’）：重合性不飽和結合を２以上含有し、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

[請求項41] 前記化合物（Ｃ’）が、水酸基末端を１つ含有する化合物である請求項４０に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項42] 前記化合物（Ｂ’）が、水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（Ｂ）であり、前記化合物（Ｃ’）が、ポリアルキレングリコール（Ｃ）である請求項４０又は４１に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項43] 少なくとも１種以上の重合開始剤と、増感剤及び／又は界面活性剤とを含有する請求項３７～４２いずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

[請求項44] 重合開始剤及び／又は増感剤を含み、該重合開始剤及び／又は増感剤の少なくとも一部が前記紫外線硬化性オリゴマーに内包されている請求項３７～４３のいずれか１項に記載のインクジェット印刷用紫外線硬化性水系組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/044246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F 299/06(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i
FI: C09D11/30; B41J2/01 501; B41M5/00 120; C08F299/06; C09D11/38
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)
C09D11/00-11/54; C08F299/06; B41J2/01; B41M5/00

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-149228 A (SEIKO EPSON CORP.) 09 August 2012 (2012-08-09) claim 1, paragraphs [0049], [0053], [0119]-[0120], [0153], [0165], [0176], [0184], tales 2-4, fig. 1, examples 2, 10, comparative example 2	1-18 19-44
Y	WO 2019/176794 A1 (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 19 September 2019 (2019-09-19) claim 1, paragraph [0034]	19-44
Y	JP 47-18820 A (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 18 September 1972 (1972-09-18) claim 1, examples 3-4	19-44
Y	US 4797504A (ROLING, P.V.) 10 January 1989 (1989-01-10) claim 1, examples	19-44
Y	JP 2002-88266 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 27 March 2002 (2002-03-27) claim 1, paragraph [0030]	19-44

☐ 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
"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
25 January 2021 (25.01.2021)	09 February 2021 (09.02.2021)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/044246

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/044246

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2012-149228 A	09 Aug. 2012	US 2012/0225968 A1 claim 1, paragraphs [0079]-[0080], [0084], [0177]-[0179], [0270], [0281], [0289], tables 2-4, examples 2, 10, comparative example 2	
WO 2019/176794 A1	19 Sep. 2019	(Family: none)	
JP 47-18820 A	18 Sep. 1972	(Family: none)	
US 4797504 A	10 Jan. 1989	EP 266906 A2 CA 1288438 A	
JP 2002-88266 A	27 Mar. 2002	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/044246

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) Claims 1-18

Document 1 (JP 2012-149228 A) discloses an "ultraviolet-curing aqueous ink for ink jet printing containing an ultraviolet-curing oligomer, a coloring agent, a polymerization initiator, a sensitizer, and a surfactant," and claims 1-18 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. Thus, claims 1-18 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 19-44

Claims 19-44 cannot be said to have a technical feature identical or corresponding to that of claim 1 classified as invention 1.

Also, claims 19-44 are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claims 19-44 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 19-44 have the special technical features of an "ultraviolet-curing oligomer," and "containing a compound represented by general formula (I)," and are thus classified as invention 2.

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/044246

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 299/06(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i
FI: C09D11/30; B41J2/01 501; B41M5/00 120; C08F299/06; C09D11/38

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））

C09D11/00-11/54; C08F299/06; B41J2/01; B41M5/00

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X Y	JP 2012-149228 A (セイコーエプソン株式会社) 09.08.2012 (2012-08-09) 請求項1、[0049][0053][0119]-[0120][0153][0165][0176][0184]、表2-4、図1、実施例2,10、比較例2	1-18 19-44
Y	WO 2019/176794 A1 (大日本塗料株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 請求項1、[0034]	19-44
Y	JP 47-18820 A (大阪有機化学工業株式会社) 18.09.1972 (1972-09-18) 特許請求の範囲第1項、実施例3-4	19-44
Y	US 4797504 A (Roling, P.V.) 10.01.1989 (1989-01-10) Claim 1、EXAMPLES	19-44
Y	JP 2002-88266 A (株式会社日本触媒) 27.03.2002 (2002-03-27) 請求項1、[0030]	19-44

☐ 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
“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
25.01.2021	09.02.2021

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）
澤村　茂実 4Z 9158
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/044246

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１～１８
　文献１（JP 2012-149228 A）には［紫外線硬化性オリゴマーと着色剤、重合開始剤、増感剤、界面活性剤を含有するインクジェット印刷用紫外線硬化性水系インク］が記載されており、請求項１～１８は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項１～１８を発明１に区分する。

（発明２）請求項１９～４４
　請求項１９～４４は、発明１に区分された請求項１と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。
　さらに、請求項１９～４４は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
　したがって、請求項１９～４４は発明１に区分できない。
　そして、請求項１９～４４は、[紫外線硬化性オリゴマー]、[一般式（Ｉ）で表される化合物を含有する]という特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。

1. ☐　出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☑　追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐　出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐　出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐　追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐　追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐　追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2020/044246

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-149228 A	09.08.2012	US 2012/0225968 A1 Claim 1、[0079]-[0080][0084][0177]-[0179][0270][0281][0289]、TABLES 2-4 、Examples 2,10、Comparative Example 2	
WO 2019/176794 A1	19.09.2019	（ファミリーなし）	
JP 47-18820 A	18.09.1972	（ファミリーなし）	
US 4797504 A	10.01.1989	EP 266906 A2 A2 CA 1288438 A	
JP 2002-88266 A	27.03.2002	（ファミリーなし）	