

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6866687号
(P6866687)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月12日(2021.4.12)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D	11/30	(2014.01)	C O 9 D 11/30
B41M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
B41J	2/01	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 0 0
			B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-36965 (P2017-36965)	(73) 特許権者	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(22) 出願日	平成29年2月28日(2017.2.28)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65) 公開番号	特開2018-141101 (P2018-141101A)	(74) 代理人	100080953 弁理士 田中 克郎
(43) 公開日	平成30年9月13日(2018.9.13)	(72) 発明者	土屋 斉 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
審査請求日	令和2年1月7日(2020.1.7)	(72) 発明者	中野 景多▲郎▼ 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

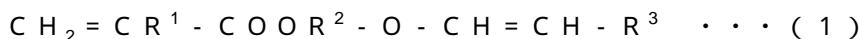
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線硬化型インクジェット組成物及び記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリレートオリゴマー(A)と、単官能モノマー(B)と、下記式(1)で表されるモノマー(C)と、を有する放射線硬化型インクジェット組成物であって、



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は炭素数2～20の2価の有機残基であり、R³は水素原子又は炭素数1～11の1価の有機残基である。)

前記アクリレートオリゴマー(A)が、アクリロイル基を1～3個有し、

前記単官能モノマー(B)のホモポリマーのガラス転移温度が、-20以上30以下であり、

前記単官能モノマー(B)の含有量が、前記放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、40質量%以上である、放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項2】

前記アクリレートオリゴマー(A)が、ウレタンアクリレートオリゴマーである、請求項1に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項3】

前記単官能モノマー(B)とは異なる芳香環骨格を含有する単官能(メタ)アクリレートにさらに含有する、請求項1又は2に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項4】

開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物をさらに含有する、請求項1～3のい

ずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項 5】

前記開始剤の含有量が、記放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、3 ~ 15 質量%である、請求項 4 に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項 6】

前記芳香環骨格を含有する単官能(メタ)アクリレートの含有量が、前記放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、3 ~ 35 質量%である、請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項 7】

前記単官能モノマー(B)の前記ホモポリマーのガラス転移温度が、-20 以上 15 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物を、被記録媒体に付着させる付着工程と、

前記被記録媒体に付着した前記放射線硬化型インクジェット組成物を、UV光源を用いて硬化させる硬化工程と、を有する、記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線硬化型インクジェット組成物及び記録方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、比較的単純な装置で、高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。その中で、吐出安定性等について種々の検討がなされている。例えば、特許文献 1 には、厚膜硬化性、及び厚膜を硬化した際の硬化膜の伸張性に優れ、かつ、厚膜を硬化した際の硬化シワの発生を防止可能な光硬化型インクジェット記録用インク組成物を提供することを目的として、光重合開始剤と、10 ~ 40 質量%のビニルエーテル基含有(メタ)アクリル酸エステル類と、20 ~ 60 質量%の単官能(メタ)アクリレートと、10 ~ 40 質量%の多官能(メタ)アクリレートと、色材と、を含む、光硬化型インクジェット記録用インク組成物が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 60548 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

放射線硬化型インクジェット組成物により得られる塗膜の特性としては、延伸性と耐擦性、硬化性のいずれも良好とすることが望まれる。これら特性は、重合性モノマーやオリゴマーの種類、添加量により影響されるが、これら全ての特性を同時に良好とすることは難しい。例えば、特許文献 1 に記載された光硬化型インクジェット記録用インク組成物により得られる塗膜は、伸長性には優れたものの耐擦性の観点からは十分とは言えない。これは、塗膜延伸性を向上させる観点から低官能重合性化合物を用いた結果、かえって耐擦性が低下したためと考えられる。

40

【0005】

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、得られる塗膜の延伸性に優れ、かつ耐擦性にも優れた放射線硬化型インクジェット組成物及び該放射線硬化型インクジェット組成物を用いた記録方法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】

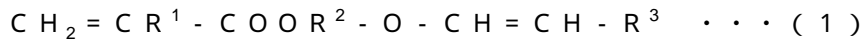
50

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、所定のアクリレートオリゴマーと所定のモノマーとを用いることにより上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成させた。

【0007】

すなわち、本発明は、アクリレートオリゴマー(A)と、単官能モノマー(B)と、下記式(1)で表されるモノマー(C)と、を有する放射線硬化型インクジェット組成物であって、アクリレートオリゴマー(A)が、アクリロイル基を1~3個有し、単官能モノマー(B)のホモポリマーのガラス転移温度が、-20以上30以下であり、単官能モノマー(B)の含有量が、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、40質量%以上である放射線硬化型インクジェット組成物である。



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、R²は炭素数2~20の2価の有機残基であり、R³は水素原子又は炭素数1~11の1価の有機残基である。)

【0008】

本発明の放射線硬化型インクジェット組成物において、アクリレートオリゴマー(A)は、ウレタンアクリレートオリゴマーであることが好ましく、単官能モノマー(B)とは異なる芳香環骨格を含有する単官能(メタ)アクリレートをさらに含有することが好ましく、開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物をさらに含有することが好ましく、開始剤の含有量が、記放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、3~15質量%であることが好ましく、芳香環骨格を含有する単官能(メタ)アクリレートの含有量が、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、3~35質量%であることが好ましく、単官能モノマー(B)のホモポリマーのガラス転移温度が、-20以上15以下であることが好ましい。

【0009】

また、本発明においては、上記放射線硬化型インクジェット組成物を、被記録媒体に付着させる付着工程と、被記録媒体に付着した放射線硬化型インクジェット組成物を、UV-LED光源を用いて硬化させる硬化工程と、を有する記録方法も提供する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本実施形態に用い得る記録装置の構成の一例を示すブロック図である。

【図2】本実施形態に用い得る記録装置の一例であるラインプリンタにおけるヘッドユニット、搬送ユニット、及び照射ユニットの周辺の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右などの位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0012】

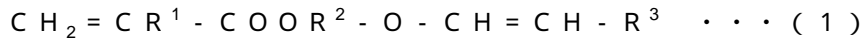
なお、本実施形態において、「放射線」とは、紫外線、電子線、及び可視光線等をいう。また、「硬化型」とは、硬化して用いることをいう。「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びそれに対応するメタクリレートの両方を意味する。

【0013】

〔放射線硬化型インクジェット組成物〕

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は、アクリレートオリゴマー(A)と、単官能モノマー(B)と、下記式(1)で表されるモノマー(C)と、を有する放射線硬化型インクジェット組成物であって、前記アクリレートオリゴマー(A)が、アクリロ

イル基を1～3個有し、前記単官能モノマー(B)のホモポリマーのガラス転移温度が、
-20以上30以下であり、前記単官能モノマー(B)の含有量が、前記放射線硬化
型インクジェット組成物全体に対して、40質量%以上である。



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数2～20の2価の有機残基であ
り、 R^3 は水素原子又は炭素数1～11の1価の有機残基である。)

【0014】

通常、アクリロイル基を1～3個有する低官能アクリレートオリゴマーを用いると、塗
膜延伸性が向上するが、耐擦性が低下したり、粘度が上昇したりするという問題がある。
これに対し、本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物においては、低官能アクリ
レートオリゴマーに加えて、所定の範囲のガラス転移温度を有する単官能モノマーを所定
量用いることにより、高い塗膜延伸性を維持しつつ、耐擦性を向上させることが可能とす
る。また、式(1)で表されるモノマーを用いることにより、硬化性及び耐擦性を向上で
きるとともに粘度上昇を抑制することが可能となる。特に、アクリレートオリゴマー(A
)、単官能モノマー(B)、及びモノマー(C)を併用することで塗膜の耐擦性がより向
上する。以下、本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物の各成分について詳細に
説明する。

【0015】

[アクリレートオリゴマー(A)]

アクリレートオリゴマー(A)としては、アクリロイル基を1～3個有するオリゴマー
であれば特に限定されないが、例えば、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリ
レートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマーが挙げられる。このなかでも
、ウレタンアクリレートオリゴマーが好ましい。アクリレートオリゴマー(A)は、1種
単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

なお、本発明におけるアクリレートオリゴマーは、メタクリレートオリゴマーであって
もよい。ここでメタクリレートオリゴマーとは、メタクリロイル基を有するオリゴマーで
ある。

【0017】

なお、本実施形態のオリゴマーとしては、質量平均分子量が、350～30000の範囲
であるものが好ましい。ここでいう質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグ
ラフィー(GPC)(株式会社日立製作所製L7100システム)を用いて、溶媒をTHF
としてスチレン換算の質量平均分子量として測定することができる。

【0018】

また、本実施形態のオリゴマーとしては、重量平均分子量が、後述のウレタンアクリレ
ートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー
の例として挙げる各製品と同程度のものであることも好ましい。ここで重量平均分子量が
±5%の範囲内にあれば重量平均分子量は同程度とみなすことができる。

【0019】

また、本実施形態でいうオリゴマーは、熱分解GC-MSの熱分解モード(熱分解温度5
50)でオリゴマー構成成分由来ピークが検出されるものであって、揮発性物質を測定
する熱脱着モード(300)では同質量のピークは検出されないか、検出されても熱分
解モードでのピーク面積の方が大きくなる化合物であることも好ましい。

【0020】

ここで、GC-MS測定は、例えば、GC-MSとして5975 inert(アジレント
テクノロジ製)、カラムとしてUA-5を用い、流速1ml/min、注入口温度320
、インターフェース温度320、オープン温度320として行うことができる。熱
分解モードは、例えば、瞬間熱分解を行う温度として加熱温度を550とすることがで
きる。熱脱着モードは、例えば、揮発性物質を抽出するための操作として、100から
スタートし30/minで300まで昇温し5min保持することにより行うことが

10

20

30

40

50

できる。

【0021】

ここで、オリゴマー構成成分としては、例えばウレタンアクリレートオリゴマーの場合にあっては、ジイソシアネートやトリイソシアネートといった、ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0022】

ウレタンアクリレートオリゴマーとしては、特に限定されないが、例えば、ポリエーテル骨格を有するポリエーテル系ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステル骨格を有するポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリカーボネート骨格を有するポリカーボネート系ウレタンアクリレートオリゴマーが好ましく用いられる。また、芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーであることも好ましく、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーがより好ましい。中でも、ポリエーテル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーであることが特に好ましい。

10

【0023】

ウレタンアクリレートオリゴマーとしては、特に限定されないが、例えば、CN980 (官能基数2)、CN996 (官能基数2)、CN9893 (官能基数2)、CN989 (官能基数3) のようなポリエーテル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；CN2920、CN9011 のような脂環族基含有ウレタンアクリレートオリゴマー；CN971 (官能基数3)、CN972 (官能基数3)、CN978 (官能基数2)、CN9782 (官能基数2)、CN9783 (官能基数2) のようなポリエステル系芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー；CN929 (官能基数3)、CN962 (官能基数2)、CN963 (官能基数2)、CN964 (官能基数2)、CN965 (官能基数2)、CN981 (官能基数2)、CN982 (官能基数2)、CN983 (官能基数2)、CN9001 (官能基数2)、CN9002 (官能基数2)、CN9788 (官能基数2) のようなポリエステル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；CN991 (官能基数2) のようなポリエステル系脂環族ウレタンアクリレートオリゴマー（以上全てサートマー社製）；EBECRYL 230 (官能基数2)、270 (官能基数2)、8311 (官能基数3)、8402 (官能基数2)、8701 (官能基数3)、8804 (官能基数2)、8807 (官能基数2)、9260 (官能基数3)、9270 (官能基数2)、KRM8200 (官能基数6)、8296 (官能基数3)、8452 (官能基数10) (以上、ダイセル・サイテック社製商品名) 等の脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー；EBECRYL 210 (官能基数2) (以上、ダイセル・サイテック社製商品名) 等の芳香族ウレタンアクリレートオリゴマーが挙げられる。このようなウレタンアクリレートオリゴマーを用いることにより、得られる立体造形物の引張伸度及び引張強度、特に引張伸度がより向上する傾向にある。

20

30

【0024】

エポキシアクリレートオリゴマーとしては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA骨格を有する化合物及びポリエステル骨格を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。このようなオリゴマーの市販品としては、特に限定されないが、例えば、CN136、CN104、CN118、CN120 のようなビスフェノールA骨格含有エポキシアクリレート2官能オリゴマー；CN2003、CNUVE151 のようなポリエステル骨格含有エポキシアクリレート2官能オリゴマー（以上全てサートマー社製）が挙げられる。このようなエポキシアクリレートオリゴマーを用いることにより、得られる立体造形物の引張伸度及び引張強度、特に引張強度がより向上する傾向にある。

40

【0025】

ポリエステルアクリレートオリゴマーとしては、特に限定されないが、例えばCN2254 のようなポリエステルアクリレートオリゴマーが挙げられる。

【0026】

アクリレートオリゴマー(A)が有するアクリロイル基の個数は、1～3個であり、好

50

ましくは2～3個であり、より好ましくは2個である。アクリロイル基の個数が上記範囲内であることにより、得られる塗膜の延伸性がより向上する。

【0027】

アクリレートオリゴマー(A)の含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは1～15質量%であり、より好ましくは2.5～12質量%であり、さらに好ましくは5～10質量%である。アクリレートオリゴマー(A)の含有量が上記範囲内であることにより、得られる塗膜の耐擦性及び延伸性がより向上する傾向にある。

【0028】

〔単官能モノマー(B)〕

単官能モノマー(B)のホモポリマーのガラス転移温度は、-20以上30以下であり、好ましくは-20以上15以下であり、より好ましくは-15以上15以下である。単官能モノマー(B)のホモポリマーのガラス転移温度が上記範囲内であることにより、特に、ガラス転移温度が-20以上であることにより、放射線硬化型インクジェット組成物から得られる塗膜の硬さが良好となり、ガラス転移温度が30以下であることにより、当該膜の脆さが良好となり、得られる塗膜の耐擦性及び延伸性がより向上する。

なお、単官能モノマー(B)は、後述のモノマー(C)を含まないものである。

【0029】

-20以上30以下のガラス転移温度(ガラス転移温度)を有するホモポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、メトキシメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-16)、2-ヒドロキシエチルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-15)、テトラヒドロフルフリルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-12)、2-エチルヘキシルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-10)、2-ヒドロキシブチルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-7)、ヘキシルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-5)、ペンチルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-5)、i s o -プロピルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-3)、プロピルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:3)、ベンジルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:6)、メチルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:8)、ラウリルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:10)、シクロヘキシルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:15)、ヘキサデシルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:15)、エトキシエチルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:15)、シクロヘキシルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:15～19)、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:17)、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:18)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:18)、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:20)、ブチルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:20)、ペンチルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:22)、テトラデシルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:24)、2-ヒドロキシブチルメタクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:26)、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(ガラス転移温度:27)、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:29)が挙げられる。単官能モノマー(B)としては、上記ホモポリマーを構成するモノマーを用いることができる。

【0030】

このなかでも、テトラヒドロフルフリルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:-12)、ベンジルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:6)、シクロヘキシルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:15)、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートホモポリマー(ガラス転移温度:17)、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(ガラス転移温度:27)、3,3,5-トリメ

10

20

30

40

50

チルシクロヘキサノールアクリレートホモポリマー（ガラス転移温度：29）を構成するモノマーが好ましく、テトラヒドロフルフリルアクリレートホモポリマー（ガラス転移温度：-12）、ベンジルアクリレートホモポリマー（ガラス転移温度：6）、シクロヘキシルアクリレートホモポリマー（ガラス転移温度：15）、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（ガラス転移温度：27）、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールアクリレートホモポリマー（ガラス転移温度：29）を構成するモノマーがより好ましい。特に、単官能モノマー（B）としては、塗膜延伸性、硬化性、及び粘度の観点から、ヒドロキシル基を含有しないモノマーが好ましく、塗膜耐擦性及び塗膜延伸性、硬化性、粘度の観点から、脂環基又はヘテロ環基のいずれかを有するモノマーが好ましい。このような単官能モノマー（B）を用いることにより、放射線硬化型インク

10

【0031】

単官能モノマー（B）の含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、40質量%以上であり、好ましくは40～75質量%であり、より好ましくは40～70質量%であり、さらに好ましくは40～60質量%であり、殊更好ましくは40～55質量%である。単官能モノマー（B）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる塗膜の耐擦性及び延伸性がより向上する傾向にある。

【0032】

アクリレートオリゴマー（A）の含有量に対する単官能モノマー（B）の含有量の比（ B/A ）は、好ましくは2～17.5であり、より好ましくは3～15であり、さらに好ましくは4～10であり、特に好ましくは4.5～8である。アクリレートオリゴマー（A）の含有量に対する単官能モノマー（B）の含有量の比（ B/A ）が上記範囲内であることにより、放射線硬化型インクジェット組成物の粘度が低下し、硬化性がより向上し、得られる塗膜の耐擦性及び延伸性がより向上する傾向にある。

20

【0033】

後述するその他のモノマーを含有する場合において、その他のモノマーの含有量に対する単官能モノマー（B）の含有量の比（ $B/\text{その他のモノマー}$ ）は、好ましくは1.1～17であり、より好ましくは1.2～6であり、さらに好ましくは1.9～5.1である。その他のモノマーの含有量に対する単官能モノマー（B）の含有量の比（ $B/\text{その他のモノマー}$ ）が上記範囲内であることにより、放射線硬化型インクジェット組成物の硬化性がより向上し、得られる塗膜の耐擦性及び延伸性がより向上することがある。

30

【0034】

ガラス転移温度の測定方法は、JIS K7121に準拠した示差走査熱量測定（DSC）により行うことができる。測定装置としては例えば、セイコー電子株式会社製、型式「DSC6220」を用い、試料としては、モノマーをガラス転移温度が一定となる程度まで重合したものをを用いることができる。

【0035】

〔モノマー（C）〕

モノマー（C）は、上記式（1）で表される化合物である。上記式（1）で表される化合物としては、特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、（メタ）アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸1,1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロキシメチルシクロ

40

50

耐擦性がより向上する傾向にある。

【0039】

モノマー(C)の含有量に対するアクリレートオリゴマー(A)の含有量の比(A/C)は、好ましくは0.1~1.5であり、より好ましくは0.15~1であり、さらに好ましくは0.3~0.8であり、特に好ましくは0.4~0.6である。モノマー(C)の含有量に対するアクリレートオリゴマー(A)の含有量の比(A/C)が上記範囲内であることにより、放射線硬化型インクジェット組成物のアクリレートオリゴマー(A)に由来する粘度上昇が抑制され、硬化性がより向上し、得られる塗膜の耐擦性及び延伸性がより向上する傾向にある。

【0040】

〔その他のモノマー〕

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記のモノマー(B)及びモノマー(C)以外のモノマーを含んでもよい。このようなモノマーとしては、ホモポリマーのガラス転移温度が、-40以上、-20未満の化合物や、30超、150以下の化合物であってもよく、-30以上、-21以下の化合物であることが好ましい。このようなその他のモノマーとして、例えば、芳香環骨格を有する単官能(メタ)アクリレートを含むてもよい。芳香環骨格を有する単官能(メタ)アクリレートは、芳香環骨格を有し、かつ、重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を一分子中に1個有する化合物である。芳香環骨格を有する単官能(メタ)アクリレートとして、以下に限定されないが、例えば、フェノキシエチルアクリレート(PEA)が挙げられる。フェノキシエチルアクリレートは、ホモポリマーのガラス転移温度が、-22の化合物である。フェノキシエチルアクリレートを用いることにより、放射線硬化型インクジェット組成物中の重合開始剤の溶解性がより向上するため、重合開始剤を比較的に多量に用いたとしても吐出安定性等が低下しにくく、かつ、硬化性がより向上する傾向にある。

【0041】

モノマー(B)及びモノマー(C)以外のモノマーとして芳香環骨格を有する単官能(メタ)アクリレートを含む場合、その含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは3~35質量%であり、より好ましくは5~30質量%であり、さらに好ましくは7.5~25質量%であり、特に好ましくは7.5~20質量%である。芳香環骨格を有する単官能(メタ)アクリレートの含有量が上記範囲内であることにより、重合開始剤を比較的に多量に用いたとしても吐出安定性等が低下しにくく、かつ、硬化性がより向上する傾向にある。

【0042】

また、その他のモノマーとして、例えば、非芳香族性の環骨格を有する単官能重合性化合物を含むてもよい。このような化合物としては、非芳香族性の環骨格を有する単官能(メタ)アクリル化合物、非芳香族性の環骨格を有する単官能ビニル化合物が好ましく、非芳香族性の環骨格を有する単官能(メタ)アクリルアミド化合物、非芳香族性の環骨格を有する単官能N-ビニル化合物がより好ましい。非芳香族性の環骨格としては、脂環骨格や複素環骨格が挙げられる。非芳香族性の環骨格を有する単官能(メタ)アクリルアミド化合物として、例えば、アクリロイルモルフォリン(ACMO)が挙げられ、非芳香族性の環骨格を有する単官能N-ビニル化合物としてN-ビニルカプロラクタム(n-VC)が挙げられる。アクリロイルモルフォリンは、ホモポリマーのガラス転移温度が、145の化合物であり、N-ビニルカプロラクタムは、ホモポリマーのガラス転移温度が、90の化合物である。アクリロイルモルフォリン(ACMO)やN-ビニルカプロラクタム(n-VC)を用いることにより、適度に嵩高い環構造を有していることに起因して塗膜の強度が向上し耐擦性がより良好となり、かつ単官能であることから架橋密度が増大することがなく、塗膜延伸性がより良好となる傾向がある。

【0043】

モノマー(B)及びモノマー(C)以外のモノマーとして非芳香族性の環骨格を有する

10

20

30

40

50

単官能重合性化合物を含有する場合、その含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは3～35質量%であり、より好ましくは5～20質量%であり、特に好ましくは7～13質量%である。

【0044】

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物が、モノマー(B)及びモノマー(C)以外のモノマーを含む場合、モノマー(B)及びモノマー(C)以外のモノマーの含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。また、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。

10

【0045】

〔開始剤〕

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は、開始剤を含んでもよい。開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アシルホスフィンオキサイド化合物、チオキサントン化合物、その他の重合開始剤が挙げられる。このなかでもアシルホスフィンオキサイド化合物が好ましく、アシルホスフィンオキサイド化合物とチオキサントン化合物とを併用することがより好ましい。このような光重合開始剤を用いることにより、長波長光のLEDを用いた硬化性がより向上する傾向にある。

【0046】

アシルホスフィンオキサイド化合物としては、特に限定されないが、例えば、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サイド、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、及びビス-(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が挙げられる。アシルホスフィンオキサイド化合物の市販品としては、特に限定されないが、例えば、IRGACURE 819(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サイド)、DAROCUR TPO(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)が挙げられる。

20

【0047】

アシルホスフィンオキサイド化合物の含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは3～15質量%であり、より好ましくは5～12.5質量%であり、さらに好ましくは6～10質量%である。アシルホスフィンオキサイド化合物の含有量が上記範囲内であることにより、固形分の溶解や保存安定性を良好に保ち、信頼性により優れる傾向にある。

30

【0048】

チオキサントン化合物としては、特に限定されないが、例えば、チオキサントン; 2,4-ジエチルチオキサントン等のジエチルチオキサントン; 2-イソプロピルチオキサントン等のイソプロピルチオキサントン; 2-クロロチオキサントン等のクロロチオキサントンが挙げられる。チオキサントン化合物の市販品としては、特に限定されないが、具体的には、Speedcure DETX(2,4-ジエチルチオキサントン)、Speedcure ITX(2-イソプロピルチオキサントン)(以上、Lambson社製)、KAYACURE DETX-S(2,4-ジエチルチオキサントン)(日本化薬社(Nippon Kayaku Co., Ltd.)製)が挙げられる。

40

【0049】

チオキサントン化合物の含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは0.5～7.5質量%であり、より好ましくは1～5質量%であり、さらに好ましくは2～3質量%である。チオキサントン化合物の含有量が上記範囲内であることにより、酸素による重合阻害を受けにくく硬化性がより向上する傾向にある。

【0050】

開始剤の含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは3～15質量%であり、より好ましくは5～15質量%であり、さらに好ましくは7.5～1

50

2.5質量%である。開始剤の含有量が上記範囲内であることにより、硬化性がより向上する傾向にある。

【0051】

〔界面活性剤〕

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は界面活性剤をさらに含んでもよい。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコン系界面活性剤（市販品としては、例えば、BYK UV3500、UV3570（ビッケミー・ジャパン社製商品名））が挙げられる。

【0052】

界面活性剤の含有量は、放射線硬化型インクジェット組成物全体に対して、好ましくは0.05～1.5質量%であり、より好ましくは0.1～1質量%であり、さらに好ましくは0.25～0.75質量%である。

10

【0053】

〔分散剤〕

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は、顔料分散性をより良好なものとするため、分散剤を含んでもよい。分散剤として、特に限定されないが、例えば、高分子分散剤などの顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤が挙げられる。その具体例として、ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミン、ビニル系ポリマー及びコポリマー、アクリル系ポリマー及びコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系ポリマー、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、及びエポキシ樹脂のうち一種以上を主成分とするものが挙げられる。高分子分散剤の市販品として、味の素ファインテクノ社製のアジスパーシリーズ（商品名）、アビシア社（Avecia Co.）から入手可能なソルスパーズシリーズ（Solspers 32000, 36000等〔以上、商品名〕）、BYK Chemie社製のディスパービックシリーズ（商品名）、楠本化成社製のディスパロンシリーズ（商品名）が挙げられる。

20

【0054】

分散剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、分散剤の含有量は特に制限されず適宜好ましい量を添加すればよい。

【0055】

〔重合禁止剤〕

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は、重合禁止剤を含んでもよい。インクが重合禁止剤を含有することにより、硬化前における重合反応を防止できる。

30

【0056】

重合禁止剤としては、特に制限されないが、例えばフェノール系重合禁止剤が挙げられる。フェノール系重合禁止剤として、以下に限定されないが、例えば、p-メトキシフェノール、クレゾール、t-ブチルカテコール、ジ-t-ブチルパラクレゾール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、-ナフトール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-ブチルフェノール)、及び4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)が挙げられる。

40

【0057】

重合禁止剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、重合禁止剤の含有量は特に制限されず適宜好ましい量を添加すればよい。

【0058】

〔記録方法〕

本実施形態の記録方法は、上記放射線硬化型インクジェット組成物を、被記録媒体に付着させる付着工程と、前記被記録媒体に付着した前記放射線硬化型インクジェット組成物を、UV光源を用いて硬化させる硬化工程と、を有する。

【0059】

50

〔付着工程〕

付着工程は、放射線硬化型インクジェット組成物を、被記録媒体に付着させる工程である。放射線硬化型インクジェット組成物は、機械的な変形によりキャピタリーの容積を変化させる圧電素子などの電気機械変換素子や、熱を発することによりインクに気泡を発生させ吐出させる電子熱変換素子などを有するインクジェットヘッドを用いて吐出し、被記録媒体に付着させることができる。

【0060】

〔硬化工程〕

硬化工程は、被記録媒体に付着した放射線硬化型インクジェット組成物を、紫外線照射手段により硬化させる工程である。紫外線照射手段としては特に限定されないが、例えば、UV-LED光源を用いることができる。UV-LED光源を用いることにより、メタルハライド光源や水銀灯を用いる場合と比較して、記録装置の小型化及び高寿命化、並びに記録方法の高効率化及び低コスト化が可能となる。

【0061】

〔被記録媒体〕

被記録媒体としては、特に限定されないが、例えば、吸収性又は非吸収性の被記録媒体が挙げられる。このなかでも、非吸収性の被記録媒体が好ましい。

【0062】

吸収性被記録媒体としては、特に限定されないが、例えば、インクの浸透性が高い電子写真用紙などの普通紙、インクジェット用紙（シリカ粒子やアルミナ粒子から構成されたインク吸収層、あるいは、ポリビニルアルコール（PVA）やポリビニルピロリドン（PVP）等の親水性ポリマーから構成されたインク吸収層を備えたインクジェット専用紙）から、インクの浸透性が比較的低い一般のオフセット印刷に用いられるアート紙、コート紙、キャスト紙等が挙げられる。

【0063】

非吸収性被記録媒体としては、特に限定されないが、例えば、ポリ塩化ビニル、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（PET）、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン等のプラスチック類のフィルムやプレート；鉄、銀、銅、アルミニウム等の金属類のプレート；又はそれら各種金属を蒸着により製造した金属プレートやプラスチック製のフィルム、ステンレスや真鍮等の合金のプレート；紙製の基材にポリ塩化ビニル、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（PET）、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン等のプラスチック類のフィルムを接着（コーティング）した被記録媒体等が挙げられる。

【0064】

〔記録装置〕

本実施形態の記録装置は、放射線硬化型インクジェット組成物を吐出する吐出部と紫外線を照射する照射部とを備える。

以下、図面を参照して、上記記録方法を実施するための記録装置（プリンタ）について説明する。本実施形態で用いる記録装置は以下に説明する記録装置に何ら限定されるものではない。

【0065】

図1は、本実施形態に用いる記録装置の構成の一例を示すブロック図である。コンピューター130にはプリンタドライバーがインストールされており、プリンタ1に画像を記録させるため、当該画像に応じた印刷データをプリンタ1に出力する。プリンタ1は、搬送ユニット20、ヘッドユニット30、照射ユニット40、検出器群110、メモリー123、インターフェース121、及びコントローラー120を有する。コントローラー120は、CPU122とユニット制御回路124とを有する。メモリー123には、各ユニットを制御するための制御情報も記憶されている。外部装置であるコンピューター130から印刷データを受信したプリンタ1は、コントローラー120によって各ユニットを制御して、印刷データに従い、被記録媒体上に画像を記録する。プリンタ1内の状況は

10

20

30

40

50

検出器群 110 によって監視されており、検出器群 110 は、検出結果をコントローラ 120 に出力する。コントローラ 120 は、検出器群 110 から出力された検出結果に基づいて、各ユニットを制御し、インターフェース 121 を介して入力した印刷データをメモリー 123 に記憶する。

【0066】

本実施形態で用いるプリンタの種類としては、ラインプリンタ及びシリアルプリンタが挙げられる。

【0067】

ライン方式の記録装置であるラインプリンタは、ヘッドとして被記録媒体の幅に相当する長さ以上の長さであるラインヘッドを備える。当該ラインヘッドと被記録媒体とが当該幅方向と交差する走査方向に相対的に位置を移動しながら被記録媒体に向けて、ラインヘッドから放射線硬化型インクジェット組成物が吐出されるものである。即ち、ラインヘッドと相対的に走査される被記録媒体に向けて、ラインヘッドから放射線硬化型インクジェット組成物が吐出されるものである。そして、ラインプリンタでは、ヘッドが（ほぼ）移動せずに固定されて、1パス（シングルパス）で記録が行われる。

10

【0068】

一方、シリアル方式の記録装置であるシリアルプリンタは、ヘッドが被記録媒体の副走査方向と交差した主走査方向に移動しながら放射線硬化型インクジェット組成物の吐出を行う主走査（パス）を行い、通常2パス以上（マルチパス）で記録が行われるものである。

20

【0069】

以下、図2を参照して、本実施形態で用い得る記録装置の一例であるラインプリンタについて詳しく説明する。以下の説明に用いる図2においては、各部材を認識可能な大きさとするため、各部材の縮尺を適宜変更している。

【0070】

図2は、本実施形態に用い得るプリンタの一例である上述のラインプリンタにおけるヘッドユニット、搬送ユニット、及び照射ユニットの周辺の一部を示す概略断面図である。

【0071】

搬送モーター（図示せず）により、上流側ローラー25A及び下流側ローラー25Bからなる搬送ローラーが回転し、搬送ドラム26が従動する。被記録媒体Sは、搬送ローラーである上流側ローラー25A及び下流側ローラー25B、並びに支持体である搬送ドラム26の周面に沿い、搬送ローラーの回転に伴って搬送される。搬送ドラム26の周囲にはヘッドK、ヘッドC、ヘッドM、及びヘッドYからなる各ラインヘッドが搬送ドラム26に対向して配置される。

30

【0072】

上記搬送ドラム26は、被記録媒体Sを搬送する面を有し、当該面で被記録媒体Sを支持し、かつ、ヘッドに対して相対的に移動するものである。なお、上記の支持体による所定周期での移動は、少なくともインクジェット記録が行われる間になされればよく、さらにはインクジェット記録が行われる間、連続的又は断続的になされればよい。

【0073】

上記支持体の形状としては、図2のようなドラム状の支持体に限られるものではなく、特に限定されないが、例えば、ローラー状、及びベルト状の支持体、並びに被記録媒体Sを支持する板状の支持体（プラテン等）も挙げられる。ヘッドに対して相対的になされる支持体の移動は、1つの方向に移動（回転）して同じ位置に戻る移動としてもよく、ある方向への移動と他の方向への移動とを組み合わせると同じ位置に戻る移動としてもよい。後者の場合、当該ある方向への移動を、単票型の一被記録媒体への記録に伴う移動とし、かつ、当該他の方向への移動を、一の被記録媒体への記録を終えて次の被記録媒体へ記録を行うための移動とする形態が挙げられる。

40

【0074】

なお、シリアルプリンタの場合、上記のある方向への移動は副走査に相当する。また、

50

ヘッドに対して相対的になされる支持体の移動は、ヘッドに対する支持体の相対的な移動であればよく、支持体に対してヘッドが移動するような移動も含む。

【 0 0 7 5 】

このように、各ラインヘッドと対向する被記録媒体 S に向けて放射線硬化型インクジェット組成物を吐出し付着させる吐出動作により記録を行う。各ラインヘッドの搬送方向下流側には仮硬化用照射部 4 2 a、4 2 b、4 2 c、及び 4 2 d が配置され、被記録媒体 S に向けて紫外線を照射する。搬送方向の更に下流側には本硬化用照射部 4 4 が配置されている。このような記録装置は、例えば特開 2 0 1 0 - 2 6 9 4 7 1 号公報の図 1 1 のようにして構成することができる。

【実施例】

10

【 0 0 7 6 】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【 0 0 7 7 】

[放射線硬化型インクジェット組成物用の材料]

下記の実施例及び比較例において使用した放射線硬化型インクジェット組成物用の主な材料は、以下の通りである。

[色材]

カーボンブラック

[アクリレートオリゴマー (A)]

20

C N 9 9 6 (サートマー社製、ポリエーテル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 2)

C N 9 8 9 (サートマー社製、ポリエーテル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 3)

E B E C R Y L 9 2 6 0 (ダイセル・サイテック社製、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 3)

C N 9 7 8 (サートマー社製、ポリエステル系芳香族ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 2)

[その他のアクリレートオリゴマー]

E B E C R Y L 8 2 1 0 (ダイセル・サイテック社製、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 4)

30

C N 9 6 8 (サートマー社製、ポリエステル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 6)

C N 9 0 1 3 (サートマー社製、ウレタンアクリレートオリゴマー、官能基数 9)

[単官能モノマー (B)]

V # 1 5 0 (大阪有機化学工業社製、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 1 2)

V # 1 6 0 (大阪有機化学工業社製、ベンジルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 6)

V # 1 5 5 (大阪有機化学工業社製、シクロヘキシルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 1 5)

40

D A - 1 4 1 (ナガセケムテックス社製、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 1 7)

C T F A (サートマー社製、環状トリメチロールプロパンホルマルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 2 7)

C D 4 2 0 (サートマー社製、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 2 9)

[モノマー (C)]

V E E A (日本触媒社製、アクリル酸 2 - (2 - ビニロキシエトキシ)エチル)

[その他のモノマー]

50

PEA (第一工業製薬社製、フェノキシエチルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 22)

ACMO (興人フィルム & ケミカルズ社製、アクリロイルモルフォリン、ホモポリマーガラス転移温度 145)

n-Vc (東京化成工業株式会社製、N-ビニルカプロラクタム、ホモポリマーガラス転移温度 90)

SR489 (サートマー社製、トリデシルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 -40)

4-HBA (大阪有機化学工業社製、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 -32)

IBXA (大阪有機化学社製、イソボルニルアクリレート、ホモポリマーガラス転移温度 97)

[重合開始剤]

IRGACURE 819 (BASF社製商品名)

DAROCUR TPO (BASF社製商品名)

Speedcure DETX (Lambson社製商品名)

[重合禁止剤]

MEHQ (東京化成工業社製、p-メトキシフェノール)

[界面活性剤]

BYK-UV3500 (BYK社製、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン)

[分散剤]

Solsperse 36000 (アビシア社製商品名)

【0078】

[ガラス転移温度の測定方法]

ガラス転移温度の測定においては、JIS K 7121 に準拠した示差走査熱量測定 (DSC) を行い、セイコー電子株式会社製、型式「DSC 6220」を使用した。

【0079】

[放射線硬化型インクジェット組成物の調製]

各材料を下記の表 1 に示す組成で混合し、十分に攪拌し、各放射線硬化型インクジェット組成物を得た。なお、下記の表 1 中、数値の単位は質量%であり、合計は 100.0 質量%である。

【0080】

10

20

30

(第一理化社製)で厚さ10 μm の薄膜を成形し、メタルハライドランプを用いて、400 mJ/cm^2 のエネルギーで硬化した。得られた塗膜を、TENSILON 万能試験機(ORIENTEC社製商品名)で引っ張り、クラックが発生した時点での伸び率を測定した。評価基準は下記のとおりである。

- AA: 伸び率が180%以上
- A: 伸び率が120%以上180%未満
- B: 伸び率が80%以上120%未満
- C: 伸び率が40%以上80%未満
- D: 伸び率が40%未満

【0083】

〔塗膜耐擦性〕

各インク組成物について、PETフィルムとしてルミラー125E20(TORAY社製)上に、バーコーター(第一理化社製)を用いて、厚さ8 μm の塗膜を成形した。次いで、UV照射LED装置RX-Firefly(Phoseon社製)を用いて、ピーク波長395 nm の光を1 W/cm^2 の照射強度で照射して、タックフリー状態まで硬化させた塗膜を作製した。

【0084】

得られた記録面を、JIS K 5701(ISO 11628)(平版印刷に用いられるインク、展色試料、及び印刷物を試験する方法について規定。)に準じて、学振式摩擦堅牢度試験機(テスター産業社(TESTER SANGYO CO., LTD.)製)を用いて、塗膜の耐擦性の評価を行った。評価方法は、塗膜の表面に上質紙を乗せ、荷重500 g をかけて擦り、擦った後の塗膜の状態を目視にて評価した。評価の指標は以下のとおりである。

- AA: 上質紙汚れ無し・記録面キズ無し
- A: 上質紙汚れ無し・記録面に1~3本の筋キズ有り
- B: 上質紙汚れ有り・記録面に1~3本の筋キズ有り
- C: 上質紙汚れ有り・記録面に4本以上の筋キズ有り
- D: 上質紙汚れ有り・記録面剥離有り

【0085】

〔硬化性〕

バーコーターを用いて、上記のようにして得られた放射線硬化型インクジェット組成物をPETフィルム(PET50A PLシン〔商品名〕、リントック社製)上に塗布した。その後、波長が395 nm であるLEDを用いて紫外線を照射して塗膜を硬化させた。得られた塗膜の厚さは8 μm (硬化後膜厚)であった。硬化した塗膜(硬化膜)を、綿棒を用いて100 g 加重で10回擦り、傷が付かなくなる時点の硬化エネルギー(照射エネルギー)を求めた。なお、照射エネルギー[mJ/cm^2]は、光源から照射される被照射表面における照射強度[mW/cm^2]を測定し、これと照射継続時間[s]との積から求めた。照射強度の測定は、紫外線強度計UM-10、受光部UM-400(いずれもコニカミノルタセンシング社(KONICA MINOLTA SENSING, INC.)製)を用いて行った。評価基準は下記のとおりである。

- AA: 180 mJ/cm^2 以下
- A: 180 mJ/cm^2 超200 mJ/cm^2 以下
- B: 200超300 mJ/cm^2 以下
- C: 300 mJ/cm^2 超

【0086】

〔粘度〕

レオメーター(MCR-300、Physica社製商品名)を用いて、温度20、Shear Rate 200 s^{-1} における粘度を測定した。評価基準は下記のとおりである。

- A: 20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満
- B: 20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満
- C: 30 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上40 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満

10

20

30

40

50

D : 40 mPa · s 以上

【0087】

〔臭い〕

臭気強度標準臭液（0～5の6段階に対応）（におい・かおり環境協会品、n-ブタノール）と比較して各サンプルのにおい強度を6段階臭気強度表示法により数値化した。評価基準は下記のとおりである。

0：無臭

1：やっと感知できるにおい

2：何のにおいかわかる弱いにおい

3：楽に感知できるにおい

4：強いにおい

5：強烈なにおい

10

【0088】

なお、本願発明の各インク組成物はいずれもSurePress L-4033A（セイコーエプソン社製）を用いて良好に吐出、画像形成が可能であった。

【0089】

実施例によれば、本願発明の構成とすることで、塗膜耐擦性と塗膜延伸性の双方の特性を良好なものとする事ができることがわかる。

【0090】

また、実施例1と実施例14、実施例4と実施例2の対比から、他のモノマーとして芳香環骨格を有する単官能（メタ）アクリレートにさらに含有することで、塗膜延伸性、硬化性をさらに良好なものとする事ができることがわかる。これは、芳香環骨格を有する単官能（メタ）アクリレートによって、開始剤及びアクリレートオリゴマーの溶解性が良好となることに起因する。

20

【0091】

また、実施例12と実施例3の対比から、他のモノマーとしてさらにACMOを含有することで、塗膜耐擦性、硬化性をより良好なものとする事ができ、実施例11と実施例3の対比から、他のモノマーとしてさらにn-VCを含有することにより塗膜耐擦性、塗膜延伸性を良好なものとする事ができることがわかる。耐擦性の向上は、ACMOやn-VCが環構造を有する単官能のモノマーであることに起因して、嵩高い環構造によって塗膜の強度が向上したためと推察される。また、単官能であることから架橋密度が増大することがなく、塗膜延伸性が良好となり、モノマー（C）と組み合わせることによって塗膜の硬度や耐擦性および延伸性が向上したものと推察される。

30

【0092】

また、実施例15と実施例3の対比から、アクリレートオリゴマー（A）として、アクリロイル基を2個有するアクリレートオリゴマーを用いるとより塗膜延伸性に優れ、アクリロイル基を3個有するアクリレートオリゴマーを用いるとより塗膜耐擦性に優れることが分かる。

【0093】

また、実施例17と実施例3の対比から、アクリレートオリゴマー（A）として、ポリエーテル系脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーを用いた場合に、塗膜延伸性により優れることが分かる。

40

【0094】

また、実施例20から、アクリレートオリゴマー（A）以外のアクリレートオリゴマーを有していても本願発明の効果を得ることができると分かる。

【0095】

これに対し、比較例1～4、6のように単官能モノマー（B）を含有しない場合や含有しても40質量％に満たないような場合には、十分な塗膜耐擦性や塗膜延伸性、特に塗膜耐擦性を得ることができない。これは、単官能モノマー（B）のホモポリマーのガラス転移温度が、-20以上30以下であり、かつ含有量が組成物全体に対して、40質量

50

%以上である場合に、特にTgが上限値以下であることに起因して膜が脆くなることが抑制され、特にTgが下限値以上であることに起因して膜の硬さが向上し良好な塗膜耐擦性を得ることができるためである。

【0096】

また、比較例5のように、単官能モノマー(B)を40質量%以上含有する場合でも、モノマー(C)を含有しない場合には、十分な塗膜耐擦性を得ることができず、硬化性や粘度にも劣るものとなる。これは、モノマー(C)を含有することによって硬化性が良好となり、膜の硬度が向上し良好な塗膜耐擦性を得ることができるためである。

【0097】

また、比較例7~11のように、アクリレートオリゴマー(A)を含有しない場合には、特に塗膜延伸性が劣ることがわかる。

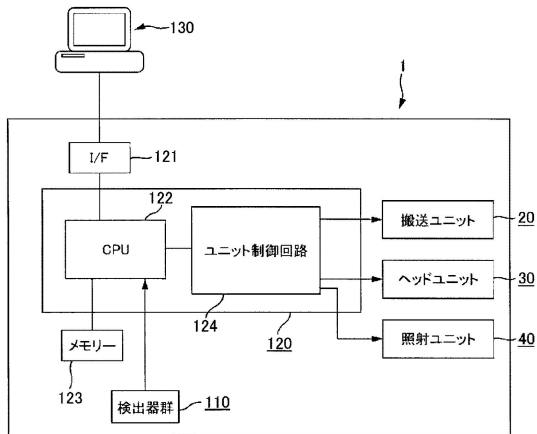
10

【符号の説明】

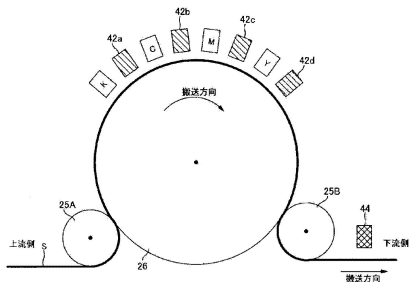
【0098】

1...プリンタ、20...搬送ユニット、25A...上流側ローラー、25B...下流側ローラー、26...搬送ドラム、30...ヘッドユニット、40...照射ユニット、42a, 42b, 42c, 42d...仮硬化用照射部、44...本硬化用照射部、110...検出器群、120...コントローラー、121...インターフェース、122...CPU、123...メモリー、124...ユニット制御回路、130...コンピューター、K, C, M, Y...ヘッド、S...被記録媒体。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 餘田 敏行
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2010-269471(JP,A)
特開2013-237834(JP,A)
特開2015-061921(JP,A)
特開2012-162688(JP,A)
特開2012-102295(JP,A)
特開2012-102294(JP,A)
特開2015-030796(JP,A)
特開2012-140490(JP,A)
特開2013-053208(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00 - 11/54