

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6519320号
(P6519320)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.	F I
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 C
C08F 220/10 (2006.01)	C08F 220/10
C09D 11/101 (2014.01)	C09D 11/101
C09D 11/30 (2014.01)	C09D 11/30
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 112
請求項の数 17 (全 35 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2015-110578 (P2015-110578)
 (22) 出願日 平成27年5月29日(2015.5.29)
 (65) 公開番号 特開2016-11416 (P2016-11416A)
 (43) 公開日 平成28年1月21日(2016.1.21)
 審査請求日 平成30年2月26日(2018.2.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-117770 (P2014-117770)
 (32) 優先日 平成26年6月6日(2014.6.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 平岡 孝朗
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

審査官 今井 督

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物、光重合性インク、組成物収容容器、画像乃至硬化物の形成方法、画像乃至硬化物形成装置、及び画像乃至硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘度が25で5 mPa・s以下であり、かつ皮膚感作性が陰性である単官能モノマーと、グリセロールジメタクリレートを含む多官能モノマーと、親水性官能基を有さないポリマーとを少なくとも含有してなり、

前記親水性官能基を有さないポリマーの含有量(A)と、前記多官能モノマーの含有量(B)との質量比(A/B)が、0.80超3以下であることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】

質量比(A/B)が、1.3以上2以下である請求項1に記載の光重合性組成物。

10

【請求項3】

多官能モノマーが、更にトリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを含む請求項1から2のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項4】

親水性官能基を有さないポリマーの重量平均分子量が、4,400以上450,000以下である請求項1から3のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項5】

親水性官能基を有さないポリマーの酸価が、1 mg KOH/g以下である請求項1から4のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項6】

20

更に、着色剤を含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項 7】

グリセロールジメタクリレートの含有量を 1 質量部とした場合に、粘度が 25 Pa・s で 5 mPa・s 以下の単官能モノマーの含有量が 5 質量部以上 30 質量部以下である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の光重合性組成物。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の光重合性組成物からなることを特徴とする光重合性インク。

【請求項 9】

インクジェット用である請求項 8 に記載の光重合性インク。

10

【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の光重合性組成物を容器中に収容してなることを特徴とする組成物収容容器。

【請求項 11】

基材上に、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の光重合性組成物及び請求項 8 から 9 のいずれかに記載の光重合性インクのいずれかを付与する付与工程と、

前記基材上に付与された前記光重合性組成物及び前記光重合性インクのいずれかに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化工程と、を少なくとも含むことを特徴とする画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項 12】

20

硬化前の画像乃至硬化物の平均厚みが、5 μm 以上 20 μm 以下である請求項 11 に記載の画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項 13】

硬化工程において、照射量が 1,000 mJ/cm² 以上 2,000 mJ/cm² 以下の活性エネルギー線を照射して硬化させる請求項 11 から 12 のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法。

【請求項 14】

基材が、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス、及びこれらの複合材料から選択される少なくとも 1 種である請求項 11 から 13 のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法。

30

【請求項 15】

基材上に、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の光重合性組成物及び請求項 8 から 9 のいずれかに記載の光重合性インクのいずれかを付与する付与手段と、

前記基材上に付与された前記光重合性組成物及び前記光重合性インクのいずれかに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化手段と、を少なくとも有することを特徴とする画像乃至硬化物形成装置。

【請求項 16】

硬化前の画像乃至硬化物の平均厚みが、5 μm 以上 20 μm 以下である請求項 15 に記載の画像乃至硬化物形成装置。

【請求項 17】

40

基材上に、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の光重合性組成物及び請求項 8 から 9 のいずれかに記載の光重合性インクのいずれかを付与し、硬化させてなることを特徴とする画像乃至硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性組成物、光重合性インク、組成物収容容器、画像乃至硬化物の形成方法、画像乃至硬化物形成装置、及び画像乃至硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来より、(メタ)アクリル酸エステル等の光重合性モノマーを含有する光重合性組成物からなる光重合性インクジェットインクは広く知られている(例えば、特許文献1等参照)。また、光重合性組成物にポリマー成分を配合することにより、画像乃至硬化物に様々な機能を付与できることについても知られている(例えば、特許文献2等参照)。

【0003】

前記ポリマー成分を光重合性組成物に配合することの利点の一つとして、光重合性組成物が浸透しにくく比較的平滑で画像乃至硬化物の密着性を確保しにくいプラスチック材料等の基材に対しても十分な密着性を確保できる点がある。しかし、前記ポリマー成分を配合した光重合性組成物をスプレー塗装やバー塗工等の塗布方法に用いる場合はもちろんのこと、光重合性インクジェットインクとしての使用を想定した場合、前記光重合性インクジェットインクにポリマー成分を配合すると、前記ポリマー成分の配合に伴う粘度増加が著しいため、十分に低粘度な光重合性モノマーを使用しないと、インクジェット方式での使用に適した低粘度にすることが難しいという課題がある。

10

【0004】

更に、従来の光重合性組成物で使用されている光重合性モノマーの多くは毒性を有し、特に安価で容易に調達可能な(メタ)アクリル酸エステルのうち十分に低粘度のものは、皮膚に触れるとアレルギーを引き起こす皮膚感作性について殆どが高い毒性を有している。したがって、皮膚感作性において問題がなく、ポリマー成分を配合してもなお十分に低粘度な光重合性組成物を得ることは困難な課題である。

【0005】

20

前記課題のうち、光重合性組成物の低粘度化は希釈溶剤を配合すれば容易に達成できるが、揮発した溶剤が大気中に放出されることによる環境に対する影響を考慮すると、光重合性組成物に溶剤を配合することは避けるべきである。また、水溶性モノマーを使用し、水を配合して低粘度化する方法も考えられるが、プラスチックフィルム、ガラス、金属材料等の基材では浸透乾燥の効果が望めないため、印刷プロセスの高速化を図る場合には乾燥のために水を揮発させる必要があり、熱源等の加熱装置を設けることが必要になるため、省エネルギーの観点から好ましくない。

【0006】

このような観点から、前記課題を解決するため本発明者が鋭意検討を重ねた結果、先に、tert-ブチルメタクリレート、n-ペンチルメタクリレート、及びn-ヘキシルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種と、グリセロールジメタクリレートを含み、更に、スチレン、スチレン誘導体、アクリル酸エステル、及びアクリル酸から選ばれる少なくとも1種からなる重合体又は共重合体を含む光重合性インクジェットインクについて提案している(特許文献3参照)。この提案によれば、皮膚感作性について問題がなく、インクジェット吐出に問題がない程度に低粘度で、プラスチック材料に対する密着性が良好な光重合性インクジェットインクが得られるものである。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、画像乃至硬化物に耐水性が求められる用途においては、特にプラスチック材料等の非浸透性基材上に形成した画像乃至硬化物を水に浸漬した後での密着性が十分ではなかった。

40

本発明は、非浸透性基材上に形成した画像乃至硬化物を水に浸漬しても密着性が良好に維持できるという優れた耐水性を備えた光重合性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための手段としての本発明の光重合性組成物は、粘度が25で5 mPa・s以下の単官能モノマーと、グリセロールジメタクリレートを含む多官能モノマーと、親水性官能基を有さないポリマーとを少なくとも含有してなり、

前記親水性官能基を有さないポリマーの含有量(A)と、前記多官能モノマーの含有量

50

(B)との質量比(A/B)が、0.80超3以下である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によると、非浸透性基材上に形成した画像乃至硬化物を水に浸漬しても密着性が良好に維持できるという優れた耐水性を備えた光重合性組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、組成物収容容器としてのインクカートリッジの一例を示す概略図である。

【図2】図2は、図1の組成物収容容器としてのインクカートリッジのケースも含めた概略図である。

【図3】図3は、画像乃至硬化物形成装置(インクジェット記録装置)の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(光重合性組成物)

本発明の光重合性組成物は、単体の粘度が25で5mPa・s以下の単官能モノマー(以下、低粘度単官能モノマーと称することもある)と、グリセロールジメタクリレートを含む多官能モノマーと、親水性官能基を有さないポリマーとを少なくとも含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0012】

本発明者が、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、単体の粘度が25で5mPa・s以下の単官能モノマーは、光重合性組成物を光重合性インクジェットインクとして使用する場合に、インクジェット吐出可能な範囲に低粘度化するための必須成分である。

なお、前記低粘度単官能モノマーは、単体での粘度が25で3mPa・s以下であることが好ましく、1mPa・s程度であることがより好ましい。

前記粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計、VISCOMETER TV-22により、コーンロータ(1°34'×R24)を使用し、回転数50rpm、恒温循環水の温度を25に設定して測定することができる。

前記低粘度単官能モノマーを用いることにより、ポリマー成分を配合しても光重合性組成物を十分低粘度に維持できるが、光重合性モノマーとして前記低粘度単官能モノマーだけでは十分な硬化性が得られないため、皮膚感作性が陰性であって安価で容易に調達可能なグリセロールジメタクリレートを含む多官能モノマーを含有することにより、実用的な優れた硬化性が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0013】

<皮膚感作性>

本発明において、皮膚感作性が陰性である化合物とは、次の(1)から(3)の少なくとも1つに該当するものを言う。

(1) LLNA法(Local Lymph Node Assay)による皮膚感作性試験において、感作性の程度を示すStimulation Index(SI値)が3未満である化合物

(2) 文献「Contact Dermatitis 1982(8)223-225」において、皮膚感作性が軽微と評価された化合物

(3) MSDS(化学物質安全データシート)によって「皮膚感作性なし」又は「皮膚感作性陰性」と評価された化合物

【0014】

前記(1)については、例えば、「機能材料」2005年9月号、Vol.25、No.9、P55にも示されるように、前記SI値が、3未満の場合に皮膚感作性が陰性であると判断される。前記SI値が低いほど皮膚感作性が低いことになるから、本発明におい

10

20

30

40

50

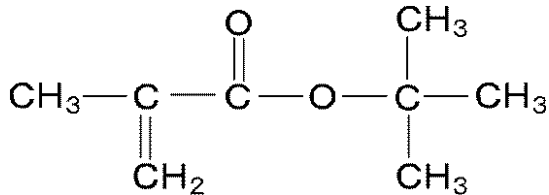
ては、前記 S I 値がなるべく低い光重合性モノマーを用いることが好ましく、前記 S I 値は 3 未満がより好ましく、2 以下が更に好ましく、1.6 以下が特に好ましい。

【0015】

<単体の粘度が 25 で 5 mPa・s 以下の低粘度単官能モノマー>

前記単体の粘度が 25 で 5 mPa・s 以下の低粘度単官能モノマーとしては、特に制限されないが、好ましくは皮膚感作性が陰性であって安価で容易に調達可能な光重合性モノマーである tert - ブチルメタクリレート、n - ペンチルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。前記 tert - ブチルメタクリレートは、下記構造式で表される単官能の光重合性モノマーである。

【化1】



【0016】

前記低粘度単官能モノマーの含有量は、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、光重合性モノマー全量 100 質量部に対して、85 質量部以上 96 質量部以下が好ましい。前記低粘度単官能モノマーの含有量が 85 質量部以上 96 質量部以下の範囲において、前記親水性官能基を有さないポリマーを必要量配合した場合にも十分に低粘度化でき、光重合性インクとして最適な粘度範囲とすることができるという利点がある。

【0017】

<多官能の光重合性モノマー>

前記多官能の光重合性モノマーとしては、皮膚感作性が陰性であって安価で容易に調達可能なグリセロールジメタクリレートを少なくとも含有する。前記グリセロールジメタクリレートを含有することにより、光重合性組成物に優れた硬化性を付与することができる。

前記多官能の光重合性モノマーとしては、前記グリセロールジメタクリレート以外にも、皮膚感作性が陰性であって安価で容易に調達可能なトリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを含有することが、硬化性が更に向上する点で好ましい。

前記多官能の光重合性モノマーの含有量は、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、光重合性モノマー全量 100 質量部に対して、4 質量部以上 25 質量部以下が好ましく、5 質量部以上 15 質量部以下がより好ましい。前記多官能の光重合性モノマーの含有量が 4 質量部 ~ 25 質量部の範囲において、着色剤を含む場合にも一定の塗膜強度を維持できるという利点がある。また、前記グリセロールジメタクリレートの含有量を 1 質量部とした場合に、前記低粘度単官能モノマーの含有量が 5 質量部以上 30 質量部以下であることが好ましく、10 質量部以上 25 質量部以下がより好ましい。

【0018】

本発明の光重合性組成物には、前記低粘度単官能モノマー、及び前記多官能の光重合性モノマー以外にも、その他の光重合性モノマーを含有することができる。

前記その他の光重合性モノマーとしては、単官能でも多官能でもよく、皮膚感作性が陰性のものに加えて、単体では皮膚感作性に多少問題があったり、皮膚感作性が未確認の化合物でも、光重合性組成物として問題が生じない範囲であれば用いることができる。

【0019】

前記その他の光重合性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、n - ペンチル(メタ)アクリレート、n - ヘキシル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、 - ブチロラクトンアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ホルマール化トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート〔 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - (\text{OC}_2\text{H}_4)_n - \text{OCOCH} = \text{CH}_2$ ($n = 9$)、同($n = 14$)、同($n = 23$)〕、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート〔 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - (\text{OC}_3\text{H}_6)_n - \text{OCC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ ($n = 7$)〕、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、プロピレンオキサイド変性テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(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ヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセリルトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエステルトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルペンタ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタントリ(メタ)アクリレート、ポリウレタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリウレタンペンタ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、トリシクロデカンビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、エチルオキセタンメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0020】

<親水性官能基を有さないポリマー>

前記親水性官能基を有さないポリマーにおける親水性官能基とは、例えば、水酸基、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、アミノ基などに代表される、一般的に極性を有する置換基を意味する。

ここで、前記親水性官能基を有さないポリマーにおける「親水性官能基を有さない」ことは、前記ポリマーから不純物を十分に除去した状態において、JIS K0070「化学製品の酸価、けん化価、エステル価、よう素価、水酸基価、及び不けん化物の試験方法」、又はこれに準じた方法により測定した、酸価、けん化価、及び水酸基価のいずれかが1mg/g以下であることを意味する。これらの中でも、前記親水性官能基を有さないポリマーの酸価が、1mg KOH/g以下であることが好ましい。

【0021】

前記親水性官能基を有さないポリマーとしては、光重合性組成物を構成する光重合性モノマーに対して良好な溶解性を有するポリマーが好ましく、高度な架橋構造を持つものよ

10

20

30

40

50

り鎖状構造を有し、かつ重量平均分子量が1,000,000以下のポリマーがより好ましく、重量平均分子量が4,400以上450,000以下であるポリマーが更に好ましい。

前記親水性官能基を有さないポリマーが、鎖状構造を有し、かつ重量平均分子量が1,000,000以下であると、光重合性モノマーに対して容易に溶解できる点から好ましい。

更に、溶解性を向上させるため前記ポリマーが柔軟性を有し低結晶性である材料を用いることが好ましい。加えて実用的には安価で容易に調達できるポリマーがより好ましい。

ここで、前記重量平均分子量は、例えば、標準ポリスチレン分子量換算により、高速液体クロマトグラフィー（日本Waters社製、「Waters 2695（本体）」と「Waters 2414（検出器）」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10,000段/本、充填剤材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径：10 μm ）の3本直列を用い、テトラヒドロフランを展開溶媒として測定することができる。

【0022】

前記親水性官能基を有さないポリマーとしては、例えば、スチレン、スチレン誘導体等のビニル系モノマー、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーから選ばれる少なくとも1種のモノマーからなる重合体又は共重合体などが挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン、ポリメタクリル酸エチル、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体が特に好ましい。

【0023】

前記親水性官能基を有さないポリマーを光重合性組成物中に配合することにより、プラスチック、ガラス、金属材料等の非浸透性基材上に形成した画像乃至硬化物を水に浸漬しても密着性が良好に維持できるという優れた耐水性が得られる。

前記親水性官能基を有さないポリマーは、上述したような光重合性モノマーよりも格段に高分子量であるため皮膚を通過することが困難であり、通常は皮膚感作性を有しないものである。

【0024】

本発明においては、前記親水性官能基を有さないポリマーの含有量（A）と、前記多官能モノマーの含有量（B）との質量比（A/B）は、0.80超3以下であり、1.3以上3以下が好ましい。

前記質量比（A/B）が、0.80超3以下であると、非浸透性基材上に形成した画像乃至硬化物を水に浸漬しても密着性が良好に維持できるという優れた耐水性が得られる点で有利である。前記質量比（A/B）が、3以下であると、インクジェット用途にも好適である。

【0025】

<光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、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、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

前記光ラジカル重合開始剤としては、皮膚感作性が陰性であるものがより好ましい。

（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド又はその誘導体、及びビニルエーテル化合物は、イオン重合性を有することが知られている。このようなイオン重合開始剤は一般に高価であるだけでなく、光を照射しない状態においても僅かに強酸及び強アルカリを発生させるため、光重合性組成物の塗工部材及びインクジェットシステム内の接液部分において耐酸性及び耐アルカリ性を持たせるなどの特別な配慮が必要となる。そのため、塗工部材及びインクジェットシステムを構成する部材の選定に制約が生じる。

これに対して、本発明の光重合性組成物では、安価で強酸及び強アルカリを発生しない光ラジカル重合開始剤を使用することができるので、光重合性組成物を安価に製造することができ、塗工部材及びインクジェットシステムを構成する部材の選定も容易となる。

なお、電子線、 γ 線、X線等の高エネルギーな光源を使用する場合には、設備

10

20

30

40

50

の導入や維持に多大なコストを要するという短所はあるが、光重合開始剤を用いなくても重合反応を進めることができる。しかし、これは従来公知のことであり、本発明では特に詳細に説明しない。

【0026】

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

【0027】

前記分子開裂型光重合開始剤としては、例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチル-1-プロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン、フェニルグリオキシックアシッドメチルエステル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1,2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフォスフィンオキシド、1,2-オクタンジオン-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタノン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0028】

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

【0029】

前記光重合開始剤の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、光重合性モノマーの全量100質量部に対して、2質量部以上10質量部以下が好ましい。前記光重合開始剤の含有量が、2質量部以上10質量部以下の範囲において、塗膜強度を一定以上に維持できるという利点がある。

【0030】

<<重合促進剤>>

本発明の光重合性組成物においては、重合促進剤としてのアミン化合物を前記光重合開始剤と併用することもできる。

前記アミン化合物としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、安息香酸-2-ジメチルアミノエチル、p-ジメチルアミノ安息香酸プトキシエチルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

本発明の光重合性組成物は、着色剤を含まないクリア液としてもよいし、着色剤を含有させて着色液としてもよい。なお、前記クリア液とする場合や着色剤そのものの色調をできるだけ保持することが望まれる場合には、後述する着色剤以外の材料においては、着色

10

20

30

40

50

が少ないものを用いることが好ましい。

【0032】

<着色剤>

前記着色剤としては、無機顔料又は有機顔料を使用することができる。なお、インクの物理特性等を考慮して必要に応じて種々の無機顔料や有機顔料が使用できる。

【0033】

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

【0034】

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

10

【0035】

マゼンタ顔料としては、Pig. Red系の顔料、例えば、ピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48(Ca)、ピグメントレッド48(Mn)、ピグメントレッド57(Ca)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド184、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19などが挙げられる。

20

【0036】

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

30

【0037】

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

【0038】

<その他の成分>

前記その他の成分としては、例えば、重合禁止剤；ポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有する高級脂肪酸エステル；側鎖又は末端にポリエーテル残基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有するポリジメチルシロキサン化合物；ポリエーテル残基、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有するフルオロアルキル化合物等の界面活性剤；極性基含有高分子顔料分散剤などが挙げられる。これらの中でも、親水性官能基を有する材料を使用する場合には、5質量%以下含有することにより、耐水性を損なうことなく使用することができる。

40

【0039】

<<重合禁止剤>>

前記重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、ジ-tert-ブチルヒドロキノン、メトキノン、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、p-ベンゾキノン、ジ-tert-ブチ

50

ルジフェニルアミン、9,10-ジ-n-ブトキシシアントラセン、4,4'-[1,10-ジオキソ-1,10-デカンジイルビス(オキシ)]ビス[2,2,6,6-テトラメチル]-1-ピペリジニルオキシなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0040】

本発明の光重合性組成物は、有機溶媒を含んでもよいが、可能であれば含まない方が好ましい。有機溶媒、特に揮発性の有機溶媒を含まない(VOC(Volatile Organic Compounds)フリー)組成物であれば、前記組成物を扱う場所の安全性がより高まり、環境汚染防止を図ることも可能となる。

前記「有機溶媒」とは、例えば、エーテル、ケトン、キシレン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、トルエンなどの一般的な非反応性の有機溶媒を意味するものであり、反応性モノマーとは区別すべきものである。また、前記有機溶媒を「含まない」とは、実質的に含まないことを意味し、0.1質量%未満であることが好ましい。

【0041】

<用途>

本発明の光重合性組成物は、一般に光重合性組成物が用いられている分野であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、成形用樹脂、塗料、接着剤、絶縁材、離型剤、コーティング材、シーリング材、各種レジスト、各種光学材料などに応用することが可能である。

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

【0042】

(光重合性インク)

本発明の光重合性インクは、本発明の前記光重合性組成物からなる。

前記光重合性インクは、インクジェット用であることが好ましい。

前記光重合性インクの粘度は、25 で、2 mPa・s以上150 mPa・s以下が好ましく、3 mPa・s以上18 mPa・s以下がより好ましい。

インクジェット吐出ヘッドには、高粘度インクにも対応できる吐出力の大きいもの、又は幅広い温調機能を持ち合わせたものもある。インクジェット吐出ヘッドが有する温調機能を利用できる場合には、25 でインク粘度が高すぎる場合には、必要に応じて前記インクジェット吐出ヘッドを加熱してインクを低粘度化すればよく、仮に加熱条件を60とするなら、60での粘度は2 mPa・s以上20 mPa・s以下が好ましく、3 mPa・s以上18 mPa・s以下がより好ましい。

前記粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計、VISCOMETER TV-22により、コーンロータ(1°34'×R24)を使用し、回転数50 rpm、恒温循環水の温度を25又は60に設定して測定した。循環水の温度調整にはVISCOMATE VM-150IIIを用いた。25という温度は一般的な室温環境を想定したものであって、60という温度は、例えば、リコープリンティングシステム株式会社製GEN4など、加熱可能な市販のインクジェット吐出ヘッドの仕様を想定したものである。

【0043】

前記光重合性インクの25における静的表面張力は、20 mN/m以上40 mN/m以下が好ましく、28 mN/m以上35 mN/m以下がより好ましい。

前記静的表面張力は、静的表面張力計(協和界面科学株式会社製、CBVP-Z型)を使用し、25で測定した。前記静的表面張力は、例えば、リコープリンティングシステム株式会社製GEN4など、市販のインクジェット吐出ヘッドの仕様を想定したものである。

【0044】

(組成物収容容器)

10

20

30

40

50

本発明の組成物収容容器は、本発明の前記組成物が容器内に充填されたものである。

本発明の組成物収容容器は、本発明の前記光重合性インクと、容器とを有し、更に必要に応じて、組成物袋等のその他の部材を有してなる。これにより、組成物交換などの作業において、組成物に直接接触する必要がなく、手指や着衣の汚れなどの心配がなく、また組成物へのごみ等の異物混入を防止できる。

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

【0045】

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

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

【0046】

前記インクカートリッジは、画像乃至硬化物形成装置（インクジェット記録装置）に着脱可能とすることが好ましい。これにより、インクの補充や交換を簡素化でき作業性を向上させることができる。

【0047】

（画像乃至硬化物の形成方法及び画像乃至硬化物形成装置）

本発明の画像乃至硬化物の形成方法は、付与工程と、硬化工程とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

本発明の画像乃至硬化物形成装置は、付与手段と、硬化手段とを少なくとも有し、更に必要に応じてその他の手段を有してなる。

【0048】

本発明の画像乃至硬化物の形成方法は、本発明の画像乃至硬化物形成装置により好適に実施することができ、前記付与工程は前記付与手段により行うことができ、前記硬化工程は前記硬化手段により行うことができ、前記その他の工程は前記その他の手段により行うことができる。

【0049】

<付与工程及び付与手段>

前記付与工程は、基材上に、本発明の前記光重合性組成物及び本発明の前記光重合性インクのいずれかを付与する工程であり、付与手段により実施される。

前記付与方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インクジェット吐出方式及び塗布方式のいずれかが好ましい。これらの中でも、インクジェット吐出方式が特に好ましい。

前記インクジェット吐出方式としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、吐出ヘッドの駆動方式としては、PZT等を用いた圧電素子アクチュエータ、熱エネルギーを作用させる方式、静電気力を利用したアクチュエータなどを利用したオンデマンド型のヘッドを用いることもできるし、連続噴射型の荷電制御タイプのヘッドを用いることもできる。

【0050】

前記塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、ワイヤーバー

10

20

30

40

50

塗布法、バーコート法、ローラコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Uコンマコート法、AKKUコート法、スミージングコート法、マイクログラビアコート法、リバースローラコート法、4本乃至5本ローラコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、などが挙げられる。これらの中でも、ワイヤーバー塗布法、ローラコート法が好ましい。

【0051】

<基材>

前記基材としては、上質紙等の吸収性の基材の場合には浸透乾燥効果が望めるため、速乾性のない水性インクや油性インクの使用も実用的である。一方、塗工紙、合成紙、プラスチックフィルム、プラスチック成型物、セラミック、ガラス、金属等の非浸透性基材の場合には、速乾性のインクを使用することが実用的であり、光照射により直ちに硬化する本発明の光重合性インクを使用することが好ましい。

【0052】

本発明の光重合性組成物又は光重合性インクは、前記非浸透性基材に対して特に好適なものである。

前記非浸透性基材の中でも、フィルム、成型物等のプラスチック材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアステル、ポリアミド、ビニル系の材料、又はこれらを複合した材料が好ましい。

前記プラスチック材料においては表面を活性化して密着性を向上させる目的などでコロナ処理が行われるケースもあるが、前記コロナ処理をしたとしても、表面に極性官能基が少なく不活性化ことから、画像や塗膜を形成し、なおかつ良好な密着性を発現させることは通常困難である。しかし、本発明の前記光重合性組成物又は前記光重合性インクによれば実現可能である。

また、金属、セラミック、ガラス等の無機基材はその表面が清浄であれば非常に活性が高く、塗膜の密着性は比較的良好であるが、そのような清浄な表面は空気中に放置するだけで不純物の吸着等によって汚染されてしまい、結果的にこれらの無機基材も前記プラスチック材料同様に良好な密着性を発現させることは通常困難である。

これらの幅広い材料の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートは特に密着性を得ることが難しい代表的な基材であり、汎用的に広く使用されていることからこれらに対する密着性を評価することがまず求められる。これらに対する密着性を得ることができれば上述した他の材料への密着性も得られる。

【0053】

硬化前の画像乃至硬化物の平均厚みは、5 μm 以上20 μm 以下が好ましい。前記平均厚みが、5 μm 以上20 μm 以下であると、非浸透性基材上に形成した画像乃至硬化物において、水に浸漬した後でも密着性が良好に維持できるという優れた耐水性を有する点で有利である。

【0054】

<硬化工程及び硬化手段>

前記硬化工程は、前記基材上に付与された膜に活性エネルギー線を照射して硬化させる工程であり、硬化手段により行われる。

前記硬化手段としては、例えば、紫外線照射装置、などが挙げられる。

前記硬化としては、活性エネルギー線としての紫外線を照射することにより行うことが好ましい。前記活性エネルギー線としての紫外線としては、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、350 nm以上450 nm以下の波長の光が好ましい。

活性エネルギー線の照射においては、基材に与える熱ダメージ等を考慮した上で十分量の活性エネルギー線を照射して硬化することが好ましい。

前記活性エネルギー線の照射量は、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、1,000 mJ/cm^2 以上2,000 mJ/cm^2 以下が好ましい。前記照射量が前記好ましい値範囲内であれば、十分な硬化反応を行うことができる。

前記紫外線照射の光源としては、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、例えば、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等のランプ、紫外線発光ダイオード（紫外線LED）、紫外線発光半導体レーザ等の紫外線発光半導体素子などが挙げられる。例えば、Fusion System社製のHランプ、Dランプ、Vランプなどの市販されているものを用いて行うことができる。

【0055】

<その他の工程及びその他の手段>

前記その他の工程及びその他の手段としては、例えば、搬送工程及び搬送手段、制御工程及び制御手段などが挙げられる。

10

【0056】

ここで、図3は、本発明の画像乃至硬化物の形成方法に用いられる本発明の画像乃至硬化物形成装置（インクジェット記録装置）の一例を示す概略図である。

図3は、印刷ユニット3 [各色（例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）の印刷ユニット3a、3b、3c、3dからなる]のそれぞれにより、被印刷基材供給ロール1から供給された被印刷基材2（図3の左から右へ搬送）に吐出された各色（イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）の印刷毎に、紫外線光源（硬化用光源）4a、4b、4c、4dから光照射（UV光）して硬化し、カラー印刷物を形成する例を示している。印刷ユニット3a、3b、3c、3dは、インク吐出部分においてはインクが液状化するように加温する機構を設けたものであり、基材保持部分（図3中基材の上側又は下側の部分）においては、必要に応じて接触又は非接触で基材を室温程度に冷却する機構を設けたものである。先に印刷する色の印刷面積が小さく搬送速度も遅い場合には、後から印刷する色に対しても自然放冷により基材は室温程度に保たれるが、先に印刷する色の印刷面積が大きかったり搬送速度が速かったりする場合には、基材温度が上昇してしまうため、必要に応じて、基材を室温程度に保持するための冷却機構を設けることが好ましい。

20

被印刷基材2としては、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス、及びこれらの複合材料が用いられる。また、図3ではロール状の被印刷基材2を示しているが、シート状であってもよい。更に、片面印刷だけでなく両面印刷してもよい。

【0057】

印刷の高速化に際し、各色を印刷する毎に紫外線を照射するとより高い硬化性が得られるが、例えば、紫外線光源4a、4b、4cを微弱なものとしたり省略したりして、複数色を印刷した後にまとめて4dにより充分量の紫外線を照射して硬化したり、あるいは、高圧水銀ランプやメタルハライドランプといった従来から使用されている光源の代わりに、近年、光重合性インク印刷用に実用化されたLED光源を導入することにより、省エネルギー、低コスト化を図ることも可能である。

30

なお、図3中の5は加工ユニット、6は印刷物巻き取りロールである。

【0058】

（画像乃至硬化物）

本発明の画像乃至硬化物は、基材上に、本発明の前記光重合性組成物及び本発明の前記光重合性インクのいずれかを付与し、硬化させてなる。

40

前記基材としては、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス、及びこれらの複合材料から選択される少なくとも1種が用いられる。

前記画像としては、例えば、文字、記号、図形又はこれらの組み合わせ、ベタ画像などが挙げられる。

前記画像乃至硬化物は、本発明の前記光重合性組成物及び本発明の前記光重合性インクのいずれかをを用いているので、非浸透性基材に形成した画像乃至硬化物が、水に浸漬した後でも密着性が良好に維持できるという優れた耐水性を有するものである。

【実施例】

【0059】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるもの

50

ではない。

【0060】

< S I 値の評価方法 >

前記 S I 値は L L N A 法 (L o c a l L y m p h N o d e A s s a y) による皮膚感作性試験に従い、以下のようにして測定した。

【0061】

[試験材料]

< < 陽性対照物質 > >

前記陽性対照物質としては、 α -ヘキシルシナムアルデヒド (H C A 、和光純薬工業株式会社製) を使用した。

【0062】

< < 媒体 > >

前記媒体としては、アセトン (和光純薬工業株式会社製) とオリーブ油 (フジミ製薬所製) を、体積比 (アセトン : オリーブ油) = 4 : 1 で混合した混合液を使用した。

【0063】

< < 使用動物 > >

被験物質、陽性対照、媒体対照のそれぞれについて、マウスの雌に対し 6 日間の検疫を含む 8 日間の馴化を行った。検疫、馴化期間中、全ての動物に異常は認められなかった。

感作開始 2 日前に測定した体重を用いて、体重層別無作為抽出法で、個体の体重が全体の平均体重 \pm 2 0 % 以内となるように 2 群 (4 匹 / 群) に群分けした。感作開始時の動物の週齢は 8 ~ 9 週齢であった。群分けにより外れた動物は試験から除外した。

使用した動物は、試験期間を通して尾部への油性インク塗布により識別し、併せてケージはラベルをつけて識別した。

【0064】

< < 飼育環境 > >

使用動物は、検疫、馴化期間中を含む全飼育期間を通して、温度 2 1 ~ 2 5 、相対湿度 4 0 % ~ 7 0 % 、換気回数 1 0 ~ 1 5 回 / 時間、明暗サイクル 1 2 時間間隔 (7 時点灯 ~ 1 9 時消灯) に設定したバリアーシステムの飼育室で飼育した。

飼育ケージはポリカーボネート製ケージを使用した。使用動物は 4 匹 / ケージで飼育した。

飼料は、実験動物用固形飼料 M F (オリエンタル酵母工業株式会社製) を使用し、使用動物に自由摂取させた。飲料水は、塩素濃度が略 5 p p m となるように次亜塩素酸ナトリウム (ピューラックス、オーヤラックス社製) を添加した水道水を、給水びんにより、使用動物に自由摂取させた。床敷はサンフレイク (モミ材、電気かんな削りくず、日本チャールス・リバー社製) を使用した。飼料及び飼育用器材は、オートクレープ滅菌 (1 2 1 、 3 0 分間) したものをそれぞれ使用した。

ケージ及び床敷は、群分け時及び耳介リンパ節採取日 (飼育室からの搬出時) に交換し、給水びん及びラックは、群分け時に交換した。

【0065】

[試験方法]

< < 群構成 > >

S I 値の測定試験で使用した群構成を、表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

試験群	感さ物質	感さ量 (μ L/耳介)	感さ回数	動物数(動物番号)
媒体対照群	媒体のみ	25	1回/日×3日	4(1~4)
陽性対照群	25.0%HCA	25	1回/日×3日	4(5~8)

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

[調 製]

< < 被 験 物 質 > >

表 2 に被験物質の秤量条件を示す。被験物質をメスフラスコに秤量し、媒体を加えながら 1 mL に定容した。調製液は、遮光した気密容器（ガラス製）に入れた。

【 0 0 6 8 】

【 表 2 】

	調整濃度 (w/v%)	被験物質秤量値 (g)
被験物質	50.0	0.5

10

【 0 0 6 9 】

< < 陽 性 対 照 物 質 > >

略 0.25 g の H C A を正確に秤量し、媒体を加えながら 1 mL として 25.0 w / v % 液を調製した。調製物は、遮光した気密容器（ガラス製）に入れた。

【 0 0 7 0 】

< < B r d U > >

5 - プロモ - 2 ' - デオキシウリジン（B r d U、ナカライテスク株式会社製）200 mg をメスフラスコに正確に秤量し、生理食塩液（大塚製薬工業株式会社製）を加えて超音波照射し、溶解させた。その後、20 mL に定容して 10 mg / mL 液（B r d U 調製液）を調製した。調製液は、滅菌濾過フィルターを用いて濾過滅菌し、滅菌容器に入れた。

20

【 0 0 7 1 】

< < 調 製 時 期 及 び 保 管 期 間 > >

陽性対照物質調製液は感作開始前日に調製し、使用時以外は冷所で保管した。媒体及び被験物質調製液は各感作日に調製した。B r d U 液は、投与の 2 日前に調製し、投与日まで冷所に保管した。

【 0 0 7 2 】

[感 作 及 び B r d U 投 与]

< < 感 作 > >

各被験物質及び陽性対照物質の調製液及び媒体を動物の両耳介にそれぞれ 25 μ L ずつ塗布した。塗布には、マイクロピペッターを用いた。この操作を 1 日 1 回、3 日間連続して行った。

30

【 0 0 7 3 】

< < B r d U の 投 与 > >

最終感作の略 48 時間後に 1 回、B r d U 調製液を動物 1 匹あたり 0.5 mL、腹腔内投与した。

【 0 0 7 4 】

[観 察 及 び 検 査]

< < 一 般 状 態 > >

試験に使用した全動物について、感作開始日から耳介リンパ節採取日（飼育室からの搬出日）まで、1 日 1 回以上観察した。なお、観察日の起算法は、感作開始日を Day 1 とした。

40

【 0 0 7 5 】

< < 体 重 測 定 > >

感作開始日及び耳介リンパ節採取日（飼育室からの搬出日）に体重を測定した。また、群ごとの体重の平均値及び標準誤差を算出した。

【 0 0 7 6 】

50

<< 耳介リンパ節の採取及び重量測定 >>

BrdU投与の略24時間後に動物を安楽死させ、耳介リンパ節を採取した。周囲組織を取り除き、両側耳介リンパ節を一括して重量測定した。また、群ごとの耳介リンパ節重量の平均値及び標準誤差を算出した。重量測定後、個体毎に-20℃に設定されたバイオメディカルフリーザーで凍結保存した。

【0077】

<< BrdU取り込み量の測定 >>

耳介リンパ節を室温に戻した後、生理食塩液を加えながらすり潰し、懸濁させた。この懸濁液を濾過した後、個体ごとに3wellずつ、96wellマイクロプレートに分注し、ELISA法によりBrdU取り込み量の測定を行った。試薬は、市販のキット(Cell Proliferation ELISA, BrdU colorimetric, Cat. No. 1647229、ロシュ・ダイアグノスティックス社製)を使用し、マルチプレートリーダー(FLUOstar OPTIMA、BMG LABTECH社製)より得られた各個体の吸光度(OD370nm - OD492nm、BrdU取り込み量)について、3wellの平均値を各個体のBrdU測定値とした。

10

【0078】

[結果の評価]

<< Stimulation Index (SI) の算出 >>

下記式で示すように、各個体のBrdU測定値を、媒体対照群のBrdU測定値の平均値で除して、各個体のSI値を算出した。各試験群のSI値は、各個体のSIの平均値とした。なお、SI値は、小数点以下第2位を四捨五入して小数点第1位まで表示した。

20

【0079】

【数1】

$$SI = \frac{\text{各個体のBrdU測定値の平均値(3wellの平均)}}{\text{媒体対照群のBrdU測定値の平均値(4匹の平均)}}$$

【0080】

(実施例1~10及び比較例1~2)

30

以下(A)~(E)の材料を、下記表3~表8の実施例及び比較例の各欄に示す含有量(数値は質量部)で混合して光重合性組成物を調製した。

(A) 皮膚感作性が陰性の単官能の光重合性モノマーであるtert-ブチルメタクリレート

(B) 皮膚感作性が陰性の多官能の光重合性モノマーであるグリセロールジメタクリレート

(C) 皮膚感作性が陰性の多官能の光重合性モノマーであるトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート

(D) 皮膚感作性が陰性である光ラジカル重合開始剤

(E) ポリマー成分

40

【0081】

下記表3~表8中の、(A)、(B)、(C)、(D1)~(D2)、(E1)~(E5)、及びカーボンブラックの詳細については以下のとおりである。末尾の()内の数値は前記(1)のLLNA試験におけるSI値であり、「陰性」又は「なし」は前記(2)の文献「Contact Dermatitis 1982(8)223-225」において、皮膚感作性が軽微と評価された化合物、又は前記(3)のMSDS(化学物質安全性データシート)において「皮膚感作性陰性」又は「皮膚感作性なし」と評価されたものである。

【0082】

(A) : tert-ブチルメタクリレート、三菱レイヨン株式会社製「アクリエステルT

50

B」(陰性)文献での評価(試験方法:マキシマイゼーション法、25 での粘度0.9 mPa・s)前記粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計、VISCOMETER TV-22により、コーンロータ(1°34'×R24)を使用し、回転数50rpm、恒温循環水の温度を25 に設定して測定した。

(B):グリセロールジメタクリレート、新中村化学株式会社製「701」(SI値=1.2)

(C):トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、新中村化学株式会社製「DCP」(SI値=1.3)

【0083】

- 光重合開始剤 -

(D1):1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン、BASF社製「Irgacure 184」(なし)MSDSでの評価(試験方法:OECDテストガイドライン406)

(D2):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、BASF社製「Irgacure 379」(なし)MSDSでの評価(試験方法:OECDテストガイドライン406)

【0084】

- ポリマー成分 -

(E1):ポリスチレン、重量平均分子量4,400、星光PMC株式会社製「VS1063」(酸価0mgKOH/g、即ち、親水性官能基なし)

(E2):ポリメタクリル酸エチル、重量平均分子量300,000~450,000、根上工業株式会社製「E5001」(酸価0mgKOH/g、即ち、親水性官能基なし)

(E3):スチレン・メタクリル酸ブチル共重合体、重量平均分子量200,000~300,000、根上工業株式会社製「M6701」(酸価0mgKOH/g、即ち、親水性官能基なし)

(E4):スチレン-アクリル酸-メチルスチレン共重合体、重量平均分子量4,600、BASF社製「JONCRYL 586」(酸価108mgKOH/g、即ち、親水性官能基あり)

(E5):ポリメタクリル酸エチル、重量平均分子量700,000~1,300,000、根上工業株式会社製「E5000」(酸価0mgKOH/g、即ち、親水性官能基なし)

【0085】

- カーボンブラック -

三菱化学株式会社製カーボンブラック#10に対して日本ルーブリゾール社製高分子分散剤S32000を質量比3:1で含む状態として含有量を示した。

【0086】

<密着性試験>

調製した各光重合性組成物について、硬化塗膜の基材との密着性は、包装材料や産業資材として幅広く使用されている汎用的なフィルム材料であり難接着性材料である、市販のポリプロピレンフィルム(東洋紡績株式会社製、P2161、厚み60μm)、及びポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡績株式会社製、E5100、厚み100μm)を使用した。

これらのフィルムのコロナ処理面に光重合性組成物をバー塗工及びインクジェット吐出した後、フュージョンシステムズジャパン社製UV照射機LH6により、UVA領域の紫外線として、3W/cm²、及び200mJ/cm²の条件で、1回又は複数回光照射して硬化させたベタ塗膜を、40 の温水に24時間浸漬した前後で、JIS-K-5600-5-6に示されるクロスカット法による付着性を評価した。なお、JIS規格では基材に対する密着性を付着性という用語で表現しているが、技術的にはこれらは同義である。

そして、JIS規格では試験結果として、塗膜に設けた5×5の25マスの切り込みに

10

20

30

40

50

対して、テープを貼り付けたあとに引き剥がし、全くはがれが見られない状態を「0」とし、顕著なはがれが見られる場合を「5」として、その中間的な状態も含めて、「0」、「1」、「2」、「3」、「4」、「5」の6段階に分類することとなっているが、今回は、より詳細な相対評価を行う目的で、25マスのうち、はがれが見られなかった残存マス目を計数し、下記基準で密着性を評価し、残存マス目の数と共に記載した。この際、刃入れの強弱等の影響を強く受けやすいカット交差部のわずかなはがれは無視した。なお、温水の浸漬後は、試験塗膜に付着した水分を清浄な布で拭き取って除去して密着性試験に供した。

【評価基準】

：残存マス目の数が25の場合

×：残存マス目の数が24以下の場合

【0087】

<インクジェット方式及びバー塗工での塗膜作製>

なお、インクジェット方式での塗膜作製は、以下のようにして行った。

図1に示す形状のアルミニウム製パウチ袋に気泡が入らないようにインクを密封し、該パウチ袋を図2に示すようなプラスチック製インクカートリッジに収納し、このインクカートリッジが収納できるようにした筐体に、インクカートリッジからリコーインダストリー株式会社製GEN4ヘッドに達するまでインク流路を設置し、これを用いてインクジェット吐出しベタ塗膜を作製した。なお、インク滴の打ち込み量を、バー塗工の場合と同様の塗膜の平均厚みとなるように調整した。

バー塗工は、市販のワイヤー巻付けバーの番手を使い分けることで塗膜の平均厚みを調節した。

なお、ここでの塗膜の平均厚みはいずれもUV照射前の未乾燥状態での厚みを示す。

【0088】

10

20

【表3】

材料(質量部)		比較例1			実施例1			
A	tert-ブチルメタクリレート	85			85			
B	グリセロールジメタクリレート	15			15			
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—			—			
D	D1	1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン	—			—		
	D2	2-ジメチルアミ-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	6			6		
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)	—			20		
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)	—			—		
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)	—			—		
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)	20			—		
カーボンブラック		—			—			
質量比(E/(B+C))		20/15=1.3			20/15=1.3			
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000	2000		1000	2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	6	10	6	6	10	
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎

【0089】

【表4】

材料(質量部)		比較例2	実施例2	
A	tert-ブチルメタクリレート	85	85	
B	グリセロールジメタクリレート	15	15	
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—	—	
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	—	—
	D2	2-ジメチルアミ-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	6	6
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)	12	12.1
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)	—	—
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)	—	—
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)	—	—
カーボンブラック		—	—	
質量比(E/(B+C))		0.80	0.81	
UV照射光量(mJ/cm ²)		2000	2000	
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	6	
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	23 ×	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	19 ×	25 ◎
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	20 ×	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	22 ×	25 ◎

10

20

30

【0090】

【表5】

材料(質量部)		実施例3			実施例4			
A	tert-ブチルメタクリレート	85			85			
B	グリセロールジメタクリレート	15			5			
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—			10			
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン			10			
	D2	2-ジメチルアミ-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			—			
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)			20			
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)			—			
	E3	ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)			—			
	E4	ステレン-アクリル酸- α -メチルステレン共重合体(酸価108mgKOH/g)			—			
カーボンブラック		—			—			
質量比(E/(B+C))		20/15=1.3			20/15=1.3			
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000	2000		1000	2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	6	10	6	6	10	
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎

10

20

30

【0091】

【表6】

材料(質量部)		実施例5						実施例6				
A	tert-ブチルメタクリレート	96						96				
B	グリセロールジメタクリレート	4						4				
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—						—				
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン						—				
	D2	2-ジメチルアミ-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				
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)						—				
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)						8				
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)						—				
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)						—				
	E5	ポリメタクリル酸エチル(Mw=700000~130000、酸価なし)						—				
カーボンブラック		—						—				
質量比(E/(B+C))		12/4=3						8/4=2				
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000			2000			1000		2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	10	20	6	10	20	6	10	6	10	
インクジェット塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

10

20

30

【0092】

【表7】

材料(質量部)		実施例7				実施例8			
A	tert-ブチルメタクリレート	96				85			
B	グリセロールジメタクリレート	4				15			
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—				—			
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		—		—			
	D2	2-ジメチルアミ-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		6			
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)		—		20			
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)		—		—			
	E3	ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)		8		—			
	E4	ステレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)		—		—			
	E5	ポリメタクリル酸エチル(Mw=700000~1300000、酸価なし)		—		—			
カーボンブラック		—				3			
質量比(E/(B+C))		8/4=2				20/15=1.3			
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000		2000		1000	2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	10	6	10	6	6	10	
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎

【0093】

10

20

30

【表 8】

材料(質量部)		実施例9					実施例10				
A	tert-ブチルメタクリレート	96					96				
B	グリセロールジメタクリレート	4					4				
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—					—				
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		—			—				
	D2	2-ジメチルアミン-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			2				
E	E1	ポリステレン(Mw=4400、酸価なし)		8			—				
	E2	ポリメタクリル酸エテル(Mw=300000~4500000、酸価なし)		2			—				
	E3	ステレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)		2			—				
	E4	ステレン-アクリル酸- α -メチルステレン共重合体(酸価108mgKOH/g)		—			—				
	E5	ポリメタクリル酸エテル(Mw=700000~130000、酸価なし)		—			8				
カーボンブラック		—					—				
質量比(E/(B+C))		12/4=3					8/4=2				
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000		2000			1000		2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	10	6	10	20	6	10	6	10	
インクジェット塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25

【0094】

<鉛筆硬度試験>

実施例1及び4について、塗膜強度評価として行った鉛筆硬度試験は、密着力不足により評価の正確さが損なわれないようにする目的で、易接着加工済みのポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡績株式会社製、A4300、厚み188 μ m)を基材として使用して、硬化塗膜作製1日間後にJIS K5600-5-4引っかき硬度(鉛筆法)に準じて測定した。

鉛筆としては、下記硬度の木製製図用鉛筆セット(三菱UNI株式会社製)を用いた。
6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H

【0095】

10

20

30

40

【表 9】

	鉛筆硬度
実施例1	HB
実施例4	F

【0096】

表3～表9の結果から、比較例1と実施例1を比較して分かるように、ポリマー成分が親水性官能基を有する場合には、温水に浸漬後に密着性が劣化した。ポリマー成分が親水性官能基を有さない場合には、紫外線照射量や硬化前の塗膜の平均厚みといった塗膜作製条件を適切に設定することで、温水に浸漬後にも密着性を維持することができ、塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。

10

【0097】

また、比較例2と実施例2の比較、及び実施例1、2及び5を比較することにより、親水性官能基を有さないポリマーの含有量(A)と、多官能モノマーの含有量(B)との質量比(A/B)が、0.80超3以下であれば、紫外線光照射及び硬化前の塗膜の厚みといった塗膜作成条件を適切に設定することで、温水に浸漬後にも密着性を維持することができ、塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。また、質量比(A/B)が大きいほど、より幅広い塗膜作製条件で塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。これらの中でも、実施例5では、硬化前の塗膜の平均厚みが6 μm ～20 μm という幅広い条件において、また、紫外線の照射量が1,000 mJ/cm^2 ～2,000 mJ/cm^2 という幅広い条件において、塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。なお、表には示さなかったが、実施例5についてスプレー塗工で硬化前の厚み20 μm の塗膜を作製したところ、同様の結果が得られた。

20

【0098】

また、実施例1と実施例3を比較して分かるように、光重合開始剤の種類が異なっても、同様に塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。

【0099】

また、実施例1と実施例4を比較して分かるように、多官能モノマーとしてグリセロールジメタクリレートに加えてトリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを更に加えた場合にも同様に塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。実施例1では塗膜強度が鉛筆硬度HBだったが、実施例4では鉛筆硬度Fであり、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを更に加えた場合には、塗膜強度が向上することが確認できた。

30

【0100】

また、実施例5、6及び7を比較して分かるように、親水性官能基を有さないポリマーであれば、さまざまなポリマー種において同様に塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。また、実施例9のようにさまざまなポリマー種を併用しても同様に塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。また、実施例10のように更に大きな重量平均分子量を有するポリマーを使用しても良好な結果が得られるものの、他の実施例ではいずれも常温で良好な溶解性が得られたのに対し、加温の必要があったことから、省エネルギーや作業の簡素化という観点で、使用するポリマー成分の重量平均分子量は過度に大きすぎないことが好ましい。光重合性組成物の作製時の溶解性や塗膜に求められるその他さまざまな特性を考慮して最適なポリマー種又はその組合せを選定すればよい。

40

なお、表には示さなかったが、これらの実施例では、いずれもポリプロピレンとポリエチレンテレフタレート以外にも、基材としてポリカーボネート(帝人株式会社製「パンライト1151N」)、ABS(積水成型工業株式会社製「ABS-1100-N1-G」)、ポリ塩化ビニル(積水成型工業株式会社製「HP-319」)、ポリスチレン(積水成型工業株式会社製「PS-2000-W1-G」)、アクリル板(住化アクリル株式会社製「スミペックスAS」)、ガラス(理化学実験用汎用スライドガラス)、アルミニウム(汎用アルミニウム板)、ステンレス(汎用ステンレス板)を使用した場合においても、

50

同様に塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。

【0101】

実施例8に示すように、着色剤としてカーボンブラックを含む場合においても同様に塗膜の耐水性を向上できることが確認できた。なお、表には示さなかったが、カーボンブラックの代わりに、イエロー顔料であるクラリアントジャパン社製「Toner Yellow HG」、マゼンタ顔料であるBASF社製「CINQUASIA MAGENTA L4540」、シアン顔料であるトーヨーカラー社製「Lionogen Blue LX-8091」を、それぞれ前記カーボンブラックと同条件で配合した場合にも、同一の結果が得られた。

【0102】

なお、全ての実施例において、光照射後の塗膜は指触確認においてベタツキなどがなく良好に硬化していることを確認した。

【0103】

(実施例11～20及び比較例3～4)

下記表10～表15の実施例及び比較例の各欄に示す含有量(数値は質量部)で混合して光重合性組成物を調製した。

下記表10～表15中の各成分の内容は、以下のとおりである。

- ・(A)成分：n-ペンチルメタクリレート(東洋サイエンス社製、商品名：「n-Amyl Methacrylate」、(陰性)文献での評価(試験方法：マキシマイゼーション法)、25 での粘度1mPa・s)
- ・(B)～(E)成分：上記と同様である。
- ・カーボンブラック：上記と同様である。

【0104】

10

20

【表10】

材料(質量部)		比較例3	実施例11					
A	n-ベンチルメタクリレート	85	85					
B	グリセロールジメタクリレート	15	15					
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—	—					
D	D1	1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン	—					
	D2	2-ジメチルアミ-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	6	6				
E	E1	ポリステレン(Mw=4400、酸価なし)	—			20		
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)	—			—		
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)	—			—		
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルステレン共重合体(酸価108mgKOH/g)	20	—				
カーボンブラック		—			—			
質量比(E/(B+C))		20/15=1.3			20/15=1.3			
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000	2000		1000	2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	6	10	6	6	10	
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	0 ×	0 ×	0 ×	25 ◎	25 ◎	25 ◎

10

20

30

【0105】

【表 1 1】

材料(質量部)		比較例4	実施例12	
A	n-ペンチルメタクリレート	85	85	
B	グリセロールジメタクリレート	15	15	
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—	—	
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	—	—
	D2	2-ジメチルアミ-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	6	6
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)	12	12.1
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)	—	—
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)	—	—
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)	—	—
カーボンブラック		—	—	
質量比(E/(B+C))		0.8	0.81	
UV照射光量(mJ/cm ²)		2000	2000	
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	6	
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	23 ×	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	19 ×	25 ◎
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	20 ×	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	22 ×	25 ◎

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 1 2】

材料(質量部)			実施例13			実施例14		
A	n-ペンチルメタクリレート		85			85		
B	グリセロールジメタクリレート		15			5		
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート		—			10		
D	D1	1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニルケトン	10			—		
	D2	2-ジメチルアミ-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	—			6		
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)	20			20		
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)	—			—		
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)	—			—		
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)	—			—		
カーボンブラック			—			—		
質量比(E/(B+C))			20/15=1.3			20/15=1.3		
UV照射光量(mJ/cm ²)			1000	2000		1000	2000	
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)			6	6	10	6	6	10
イン ク ジ エ ット 塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
バ ー 塗 工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎	25 ◎

10

20

30

【 0 1 0 7 】

【表 1 3】

材料(質量部)		実施例15						実施例16				
A	n-ペンチルメタクリレート	96						96				
B	グリセロールジメタクリレート	4						4				
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—						—				
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン						—				
	D2	2-ジメチルアミ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン						2				
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)						—				
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)						8				
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)						—				
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)						—				
	E5	ポリメタクリル酸エチル(Mw=700000~130000、酸価なし)						—				
カーボンブラック		—						—				
質量比(E/(B+C))		12/4=3						8/4=2				
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000			2000			1000		2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	10	20	6	10	20	6	10	6	10	
インクジェット塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25

【 0 1 0 8 】

10

20

30

【表 1 4】

材料(質量部)			実施例17				実施例18		
A	n-ペンチルメタクリレート		96				85		
B	グリセロールジメタクリレート		4				15		
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート		—				—		
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	—				—		
	D2	2-ジメチルアミ-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				6		
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)	—				20		
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)	—				—		
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)	8				—		
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)	—				—		
	E5	ポリメタクリル酸エチル(Mw=700000~1300000、酸価なし)	—				—		
カーボンブラック			—				3		
質量比(E/(B+C))			8/4=2				20/15=1.3		
UV照射光量(mJ/cm ²)			1000		2000		1000		2000
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)			6		10		6		10
インクジェット塗	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性	25	25	25	25	25	25	25

【 0 1 0 9 】

10

20

30

【表 15】

材料(質量部)		実施例19					実施例20				
A	n-ペンチルメタクリレート	96					96				
B	グリセロールジメタクリレート	4					4				
C	トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート	—					—				
D	D1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		—			—				
	D2	2-ジメチルアミ-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			2				
E	E1	ポリスチレン(Mw=4400、酸価なし)		8			—				
	E2	ポリメタクリル酸エチル(Mw=300000~4500000、酸価なし)		2			—				
	E3	スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体(Mw=200000~300000、酸価なし)		2			—				
	E4	スチレン-アクリル酸- α -メチルスチレン共重合体(酸価108mgKOH/g)		—			—				
	E5	ポリメタクリル酸エチル(Mw=700000~130000、酸価なし)		—			8				
カーボンブラック		—					—				
質量比(E/(B+C))		12/4=3					8/4=2				
UV照射光量(mJ/cm ²)		1000		2000			1000		2000		
硬化前の塗膜の平均厚み(μ m)		6	10	6	10	20	6	10	6	10	
インクジェット塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
バー塗工	浸水前	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
	浸水後	ポリプロピレンに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25
		ポリエチレンテレフタレートに対する密着性		25	25	25	25	25	25	25	25

【0110】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 粘度が 25 で 5 m P a · s 以下の単官能モノマーと、グリセロールジメタクリレートを含む多官能モノマーと、親水性官能基を有さないポリマーとを少なくとも含有してなり、

前記親水性官能基を有さないポリマーの含有量(A)と、前記多官能モノマーの含有量(B)との質量比(A/B)が、0.80超3以下であることを特徴とする光重合性組成物である。

< 2 > 質量比(A/B)が、1.3以上2以下である前記< 1 >に記載の光重合性組成物である。

< 3 > 多官能モノマーが、更にトリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを含む前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の光重合性組成物である。

< 4 > 親水性官能基を有さないポリマーの重量平均分子量が、4,400以上450,000以下である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の光重合性組成物である。

< 5 > 親水性官能基を有さないポリマーの酸価が、1 mg KOH / g 以下である前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の光重合性組成物である。

< 6 > 更に、着色剤を含有する前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の光重合性組成物である。

< 7 > グリセロールジメタクリレートの含有量を1質量部とした場合に粘度が25で5 mPa・s以下の単官能モノマーの含有量が5質量部以上30質量部以下である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の光重合性組成物である。

< 8 > 前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の光重合性組成物からなることを特徴とする光重合性インクである。

< 9 > インクジェット用である前記< 8 >に記載の光重合性インクである。

< 10 > 前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の光重合性組成物を容器中に収容してなることを特徴とする組成物収容容器である。

< 11 > 基材上に、前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の光重合性組成物及び前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載の光重合性インクのいずれかを付与する付与工程と

、
前記基材上に付与された前記光重合性組成物及び前記光重合性インクのいずれかに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化工程と、を少なくとも含むことを特徴とする画像乃至硬化物の形成方法である。

< 12 > 硬化前の画像乃至硬化物の平均厚みが、5 μm以上20 μm以下である前記< 11 >に記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

< 13 > 硬化工程において、照射量が1,000 mJ/cm²以上2,000 mJ/cm²以下の活性エネルギー線を照射して硬化させる前記< 11 >から< 12 >のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

< 14 > 基材が、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス、及びこれらの複合材料から選択される少なくとも1種である前記< 11 >から< 13 >のいずれかに記載の画像乃至硬化物の形成方法である。

< 15 > 基材上に、前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の光重合性組成物及び前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載の光重合性インクのいずれかを付与する付与手段と

、
前記基材上に付与された前記光重合性組成物及び前記光重合性インクのいずれかに活性エネルギー線を照射して硬化させる硬化手段と、を少なくとも有することを特徴とする画像乃至硬化物形成装置である。

< 16 > 硬化前の画像乃至硬化物の平均厚みが、5 μm以上20 μm以下である前記< 15 >に記載の画像乃至硬化物形成装置である。

< 17 > 基材上に、前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の光重合性組成物及び前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載の光重合性インクのいずれかを付与し、硬化させてなることを特徴とする画像乃至硬化物である。

【符号の説明】

【0111】

- | | |
|-----|-----------|
| 200 | インクカートリッジ |
| 241 | インク袋 |
| 242 | インク注入口 |
| 243 | インク排出口 |
| 244 | カートリッジケース |

【先行技術文献】

【特許文献】

【0112】

【特許文献1】特表2004-526820号公報

【特許文献2】特公平07-10894号公報

【特許文献3】特開2013-249357号公報

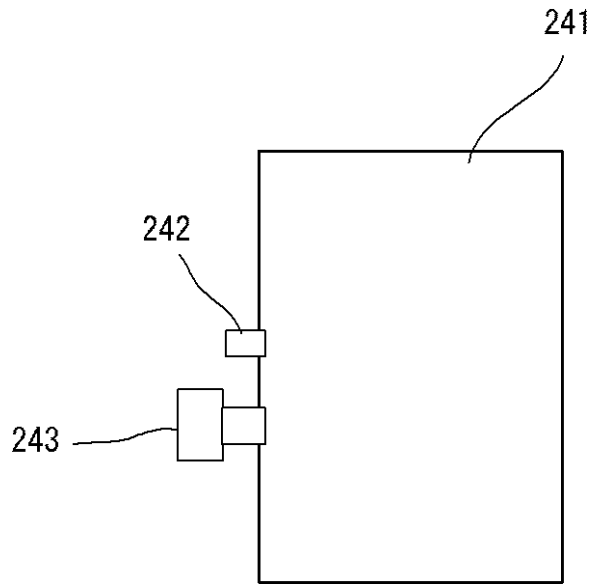
10

20

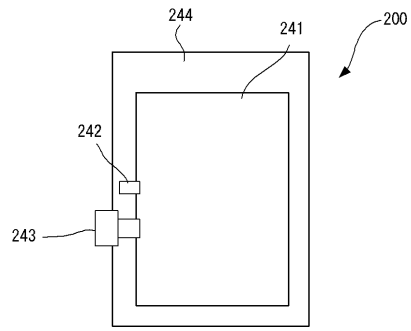
30

40

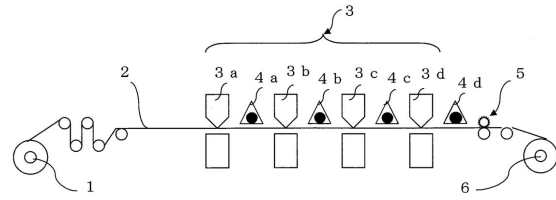
【図1】



【図2】



【図3】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 1 6
B 4 1 J	2/175	(2006.01)	B 4 1 J	2/01	1 2 9
			B 4 1 J	2/01	5 0 1
			B 4 1 J	2/175	1 0 1

(56)参考文献 特開2013-249357(JP,A)
 特開平09-118705(JP,A)
 特開2012-141459(JP,A)
 特開2012-121300(JP,A)
 特開平01-197348(JP,A)
 特開昭60-063211(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0
 C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 - 2 2 0 / 7 0
 B 4 1 J 2 / 0 0 - 2 / 5 2 5
 B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2