

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7074712号
(P7074712)

(45)発行日 令和4年5月24日(2022.5.24)

(24)登録日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(51)国際特許分類

C 0 9 D 11/30 (2014.01)

F I

C 0 9 D 11/30

請求項の数 3 (全15頁)

(21)出願番号	特願2019-72967(P2019-72967)	(73)特許権者	000219912 東京インキ株式会社 東京都北区王子一丁目12番4号TIC 王子ビル
(22)出願日	平成31年4月5日(2019.4.5)	(74)代理人	100110928 弁理士 速水 進治
(65)公開番号	特開2019-189855(P2019-189855 A)	(72)発明者	林 克彦 埼玉県さいたま市北区吉野町1-397 東京インキ株式会社内
(43)公開日	令和1年10月31日(2019.10.31)	合議体	
審査請求日	令和1年12月2日(2019.12.2)	審判長	門前 浩一
審判番号	不服2021-4737(P2021-4737/J1)	審判官	川端 修
審判請求日	令和3年4月12日(2021.4.12)	審判官	亀ヶ谷 明久
(31)優先権主張番号	特願2018-81142(P2018-81142)		
(32)優先日	平成30年4月20日(2018.4.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクおよび当該インクジェットインクを用いた印刷物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

その硬化物のガラス転移温度(T_g)が30以下の2官能以上のウレタンアクリレート(A)、

2-アリコキシメチルアクリル酸エステル(B)、

その硬化物の T_g が-12以上132以下の分子内に芳香族以外の環状構造を有する单官能アクリレートモノマー(C)、

その硬化物の T_g が0以下の下記式(1)または式(2)で表される单官能アクリレートモノマー(D)、

および、

重合開始剤を含む加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクであって、全重合性モノマー中の

前記(A)の含有濃度が8質量%以上、

前記(B)の含有濃度が22.2質量%以上39.5質量%以下、

前記(C)の含有濃度が前記(B)と合わせて44.4質量%以上63.9質量%以下、

前記(D)の含有濃度が0質量%以上33.3質量%以下であり、

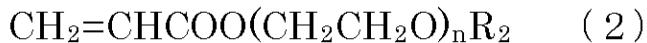
当該インクジェットインクの硬化後の T_g が0以上30以下であることを特徴とする加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインク。

【化1】



[式(1)中、R₁は炭素数1～20のアルキル基を示す。]

【化2】



[式(2)中、nは1～10の整数、R₂は炭素数1～10のアルキル基または芳香族置換基を示す。]

10

【請求項2】

さらに、分散剤および顔料を含むことを特徴とする請求項1に記載の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインク。

【請求項3】

請求項1または2記載の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクを、インクジェットプリンタを用いて樹脂基材に付着させる工程と、付着させた前記加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる工程とを含むことを特徴とする印刷物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクおよび当該インクジェットインクを用いた印刷物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は印刷対象物に非接触で簡便に画像を作成出来るため、写真、各種印刷、マーキング、カラーフィルターなどの特殊印刷など、様々な印刷分野に応用され、ガラス、樹脂基材、金属などの材料への印刷にも適用が進んでいる。このように、印刷対象物が紙以外へ拡張されていくにつれて、水性のインクジェット方式から、室温で固形のワックスインクを用いる相変化インクジェット方式、速乾性の有機溶剤を主体としたインクを用いるソルベント系インクジェット方式、記録後紫外線(UV)により硬化させるUVインクジェット方式などが開発してきた。

30

【0003】

さらに、最近では、架橋硬化した塗装面への適用も進み、例えば、特許文献1には、硬化性樹脂を用いた塗装面にも密着し、分散安定性と紫外線硬化性に優れた光カチオン硬化性インクジェットインクが提案されている。

【0004】

また、特許文献2には、1,6-ジエン-2-カルボン酸エステルモノマー及び/又は1,5-ジエン-2-カルボン酸エステルモノマーに由来する環構造を含む構成単位を有することを特徴とする環構造含有共重合体が提案されている。当該環構造含有共重合体は重合時にゲル化しにくく、高濃度の共重合体組成物を得ることができ、優れた耐熱分解性を有する環構造含有共重合体を提供できるとされ、その実施例では、1,6-ジエン-2-カルボン酸エステルモノマーの1種であるアリルオキシメチルアクリル酸メチルを用いてその効果を確認している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第5724049号公報

特開2010-37549号公報

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

特許文献1のインクジェットインクは、樹脂基材や硬化性樹脂を用いた塗装基材への密着性は優れるが、延伸や折り曲げ加工時にインクジェットによる加飾部分に割れや剥がれが生じることがあった。

【0007】

従って、本発明の目的は、樹脂基材に密着し、延伸しても加工時に割れたり、剥がれることのない印刷物を与えることのできる加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクおよび当該インクジェットインクを用いた印刷物の製造方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明者は、鋭意検討した結果、重合性モノマーとして特許文献2記載の環化しながらラジカル重合する性質をもつモノマー（以下、環化重合性モノマーともいう）を用い、他の重合性モノマーを組み合わせて、その硬化して得られる樹脂のガラス転移温度（以下、T_gともいう。）を調整することによって、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、

20

(1) その硬化物のガラス転移温度 (T_g) が 30 以下の 2 官能以上のウレタンアクリレート (A)、

2 - アリロキシメチルアクリル酸エステル (B)、

その硬化物の T_g が -12 以上 132 以下の分子内に芳香族以外の環状構造を有する单官能アクリレートモノマー (C)、

その硬化物の T_g が 0 以下の下記式 (1) または式 (2) で表される单官能アクリレートモノマー (D)、

および、

重合開始剤を含む加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクであって、全重合性モノマー中の

30

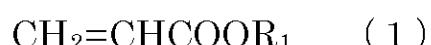
前記 (A) の含有濃度が 8 質量 % 以上、

前記 (B) の含有濃度が 22.2 質量 % 以上 39.5 質量 % 以下、

前記 (C) の含有濃度が前記 (B) と合わせて 44.4 質量 % 以上 63.9 質量 % 以下、

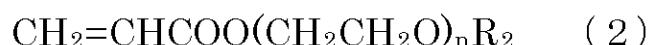
前記 (D) の含有濃度が 0 質量 % 以上 33.3 質量 % 以下であり、

当該インクジェットインクの硬化後の T_g が 0 以上 30 以下であることを特徴とする加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインク、

【化1】

40

[式 (1) 中、R₁ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示す。]

【化2】

[式 (2) 中、n は 1 ~ 10 の整数、R₂ は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または芳香族置換基を示す。]

(2) さらに、分散剤および顔料を含むことを特徴とする (1) に記載の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインク。

(3) (1) または (2) 記載の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェット

50

インクを、インクジェットプリンタを用いて樹脂基材に付着させる工程と、付着させた前記加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる工程とを含むことを特徴とする印刷物の製造方法、である。

【0010】

なお、本明細書中、「(メタ)アクリレート」はアクリレートとメタクリレートの両者を示すものとして使用される。

【発明の効果】

【0011】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインク（以下、単に「インクジェットインク」とも言う。）は、硬化性に優れ、樹脂基材や硬化性樹脂を用いて形成された塗装基材に対し、強固に密着した印刷物を与え、その印刷物は伸ばしても折り曲げても、割れたり、剥がれることがない。従って、樹脂基材や前もって大量生産された塗装基材に、インクジェットのオンデマンド性を生かして加飾印刷し、それを延伸加工や折り曲げ加工などを施すことによって複雑な形状物とすることができます。また、インモールド成形やフィルムインサート成形などの公知の一体化成形に用いる加飾フィルムへの印刷にも好適に用いることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。なお、本実施形態は、本発明を実施するための一形態に過ぎず、本発明は本実施形態によって限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更実施の形態が可能である。

20

【0013】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクは、その硬化物のガラス転移温度（Tg）が30℃以下の2官能以上のウレタンアクリレート（A）、環化重合性モノマー（B）、分子内に芳香族以外の環状構造を有するモノマー（C）、および、その硬化物のTgが0℃以下の分子内に芳香族以外の環状構造をもたない単官能アクリレートモノマー（D）、を含む樹脂基材用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクであって、前記（A）の含有濃度が8質量%以上、前記（B）の含有濃度が20質量%以上、前記（C）の含有濃度が前記（B）と合わせて40質量%以上、前記（D）の含有濃度が0質量%以上40質量%以下であり、当該インクジェットインクの硬化後のTgが0℃以上30℃以下であることを特徴とする。より好ましくは10℃以上30℃以下とすることことで、UV硬化性が良く、加工性も得られる。

30

【0014】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに含まれる、その硬化物のTgが30℃以下の2官能以上のウレタンアクリレート（A）としては、サートマーリー社製のCN972、CN992、ダイセル・オルネクス社製のEBECRYL210、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL4500、EBECRYL8402、EBECRYL8411、EBECRYL8413、KRM7735などが挙げられ、その含有濃度はウレタンアクリレート（A）として8質量%以上20質量%以下（全重合性モノマーに対する。以下同じ。）が好ましい。20質量%を超えると、粘度が高くなり過ぎて、インクジェットインクとして吐出安定性が得られないおそれがある。

40

【0015】

ウレタンアクリレート（A）の硬化物のTgが30℃を越えたり、その含有濃度が8質量%未満では、印刷物を折り曲げたときや成形時に割れや剥がれが生じやすくなるため好ましくない。

【0016】

なお、本発明においてガラス転移温度（Tg）は、示差走査熱量計（DSC）により測定され、-60℃から200℃まで20℃/分で昇温し、その後-100℃/分で冷却し、

50

再び - 60 から 200 まで 20 / 分で昇温したときに検出したピークから求めた。

【0017】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに含まれる、環化重合性モノマー（B）としては、2-アリロキシメチルアクリル酸エステルが好ましく、日本触媒製のFX-AO-MAなどが例示できるが、その含有濃度は20質量%以上が好ましく、70質量%以下がより好ましい。20質量%未満では印刷物の表面がべたついたり、印刷物を折り曲げたときに剥がれが生じやすくなるなど、樹脂基材との密着性が確保できなくなる。70質量%を超えると割れが生じやすくなる。

【0018】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに含まれる、分子内に芳香族以外の環状構造を有するモノマー（C）としては、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0_{2,6}]デカニル（メタ）アクリレート、5-テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルベンチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマル（メタ）アクリレート、アルコキシ化テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、N-アクリロイルモルホリン、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシリ（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシリ（メタ）アクリレート、エチルシクロヘキシリ（メタ）アクリレート、ジシクロヘキシリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ロジン（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、5-メチルノルボルニル（メタ）アクリレート、5-エチルノルボルニル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物が例示できる。

10

20

【0019】

前記環状構造を有するモノマー（C）の含有濃度は、前記環化重合性モノマー（B）と合わせて40質量%以上が好ましい。40質量%未満では印刷物において樹脂基材との密着性が低下する。

【0020】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに含まれる、その硬化物のTgが0以下の分子内に芳香族以外の環状構造をもたない単官能アクリレートモノマー（D）は、インクジェットインク全体のTgを下げ、調整するために使用されるが、その含有濃度は、0質量%以上40質量%以下が好ましい。40質量%を超えると、樹脂基材への密着が低下する。また、前記単官能アクリレートモノマー（D）としては、下記式（1）または式（2）で表される単官能アクリレートモノマーが好ましく用いられる。

30

【0021】

【化1】



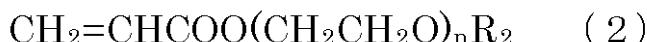
40

[式（1）中、R₁はアルキル基を示す。]

なお、R₁のアルキル基は炭素数1～20であることが好ましく、炭素数1～16であることがより好ましく、炭素数3～10であることがさらに好ましい。

【0022】

【化2】



[式（2）中、nは1～10の整数、R₂は炭素数1～10のアルキル基または芳香族置

50

換基を示す。】

【0023】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクは、前記(A)、(B)、(C)および/または(D)の重合性モノマー、重合開始剤、分散剤、その他添加剤を混合し、活性エネルギー線の照射により硬化させて、Tgを測定し、その値が0以上30以下になるようにその組成を調整することによって得られる。なお、当該Tgを、10以上30以下とすることで、活性エネルギー線硬化性が良く、加工性も得られるため、より好ましい。また、当該Tgはそれぞれの成分を硬化させた樹脂のTgからある程度経験的に予測可能である。

【0024】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクは、重合条件により光重合開始剤を含有しても良い。活性エネルギー線が紫外線の場合は、光重合開始剤が必要とされるが、電子線の場合は必要とはされない。

【0025】

本発明で用いる光重合開始剤としては、紫外線照射によりラジカルを発生することのできる化合物であれば特に限定されない。例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、キサントン、チオキサントン、イソプロピルキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-エチルアントラキノン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-イソプロピルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン、イソブロピルベンゾインエーテル、イソブチルベンゾインエーテル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、カンファーキノン、ベンズアントロン、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、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4,4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,4,4'-トリ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ヘキシリペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジ(メトキシカルボニル)-4,4'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,4'-ジ(メトキシカルボニル)-4,3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ジ(メトキシカルボニル)-3,3'-ジ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、1,2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-,2-(o-ベンゾイルオキシム)、2-(4'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3',4'-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2',4'-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4'-ペンチルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N,N-ジ(エトキシカルボニルメチル)]-2,6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-s-トリアジン、1,3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-s-トリアジン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、2-(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジブロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)

10

20

30

40

50

- 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール、3 - (2 - メチル - 2 - ジメチルアミノプロピオニル) カルバゾール、3 , 6 - ビス (2 - メチル - 2 - モルホリノプロピオニル) - 9 - n - ドデシルカルバゾール、1 - ヒドロキシシクロヘキシリフエニルケトン、ビス (5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス (2 , 6 - ジフルオロ - 3 - (1 H - ピロール - 1 - イル) - フェニル) チタニウム、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルfosfinオキサイド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイドなどを例示できる。

【 0 0 2 6 】

なかでも、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルfosfinオキサイド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、1 - ヒドロキシシクロヘキシリフエニルケトンなどは、インクジェットインク中に含まれる他の成分との相溶性が高く、高濃度で使用でき、その結果、少ない紫外線の照射量で重合反応を起こすので好ましい。なお、前記光重合開始剤は1種でも2種類以上を併用してもよく、その使用量は、インク中の含有濃度で0 . 2 ~ 2 0 質量%であることが好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクは、樹脂基材や硬化性樹脂の塗装基材への加飾に用いる場合など、色材として顔料を含有することができる。顔料としては、有機顔料および/または無機顔料の種々のものが使用可能である。具体的には、酸化チタン、亜鉛華、鉛白、リトボンおよび酸化アンチモンなどの白色顔料、アニリンブラック、鉄黒、およびカーボンブラックなどの黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエロー (100 , 50 , 30 など) 、チタンイエロー、ベンジンイエロー、およびパーマネントイエローなどの黄色顔料、クロームバーミロオン、パーマネントオレンジ、バルカンファーストオレンジ、およびインダンスレンブリリアントオレンジなどの橙色顔料、酸化鉄、パーマネントブラウン、およびパラブラウンなどの褐色顔料、ベンガラ、カドミウムレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド、PVカーミン、モノライトフェーストレッド、およびキナクリドン系赤色顔料などの赤色顔料、コバルト紫、マンガン紫、ファーストバイレット、メチルバイオレットトレーキ、インダンスレンブリリアントバイオレット、ジオキサジンバイオレットなどの紫色顔料、群青、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、銅フタロシアニンブルー、インダンスレンブルーおよびインジゴなどの青色顔料、クロムグリーン、酸化クロム、エメラルドグリーン、ナフトールグリーン、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、およびポリクロルプロム銅フタロシアニンなどの緑色顔料、その他各種蛍光顔料、金属粉顔料、体質顔料などが挙げられる。本発明のインクジェットインク中におけるこれらの顔料の含有濃度は、0 . 1 質量%以上2 0 質量%以下であることが好ましく、0 . 5 ~ 1 5 質量%であることがより好ましい。0 . 1 質量%未満では着色力が不十分で、2 0 質量%を超えると紫外線の透過率が下がり、硬化性が不十分となる場合がある。なお、色材としては染料も使用可能といえるが、耐候性が劣るため好ましくない。

20

【 0 0 2 8 】

前記加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクには、さらに必要に応じて分散剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、ワックス類、酸化防止剤、非反応性ポリマー、微粒子無機フィラー、シランカップリング剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、スリップ剤などの添加剤および溶剤を添加することができる。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクは、前記 (A) 、(B) 、(C) および/または (D) の重合性モノマーを混合し、必要に応じて光重合開始剤、顔料、他の添加剤や溶剤を添加して製造できる。なお、顔料については別途、用いるモノマーの1種または2種以上の中から分散させてから、添加、混合してもよいが、全ての材料を混合してから分散させてもよい。

40

【 0 0 3 0 】

50

本実施形態に係る印刷物の製造方法は、本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクを、インクジェットプリンタを用いて樹脂基材に付着させる工程と、付着させた前記加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクに活性エネルギー線を照射して硬化させる工程と、を含む。

【0031】

樹脂基材は特に限定されないが、例えば、樹脂基材や樹脂板に硬化性樹脂を塗装し硬化させた塗装基材など、または、さらにトップコートが設けられたものも含まれる。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線であれば、波長 $100\sim400\text{ nm}$ を含む光である。樹脂基材の樹脂としては、押出成形または射出成形可能な熱可塑性樹脂あるいは、熱硬化性樹脂（2液硬化性樹脂を含む）を用いることができる。このような熱可塑性樹脂材料としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂（耐熱ABS樹脂を含む）、AS樹脂、AN樹脂、ポリフェニレンオキサイド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂などが挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、2液反応硬化型のポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独でもよいし、二種以上混合して用いてもよい。

【0032】

前記樹脂基材に加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクを印刷して加飾用フィルムとし、それを被加飾体と一体化することで加飾成形物を作製できる。前記被加飾体として用いることができる材料としては、木材、紙、金属、プラスチック、繊維強化プラスチック、ゴム、ガラス、鉱物、粘土などあげることができ、これらは単独でも二種以上組み合わせて使用してもよい。前記被加飾体と一体化する方法は、公知の一体化方法によるものである。例えば、インモールド成形、フィルムインサート成形、真空成形、圧空成形、TOM成形、プレス成形などが挙げられ、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）などの樹脂基材に本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクを印刷して加飾用フィルムとし、成形することで、密着性に優れ、伸ばしても折り曲げても割れたり剥がれたりすることなく、優れた加飾成形物を得ることができる。

【0033】

本実施形態に係る印刷物の製造方法は、具体的には、本発明の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクを、ピエゾ型インクジェットヘッドを搭載したインクジェットプリンタを用いて樹脂基材などに付着させる。インクジェットプリンタにより射出するインクの液滴は、たとえば 3 pL 以上 100 pL 以下とすることができる。ついで、高圧水銀灯などを用いて紫外線を照射することによりインクジェットインクを重合硬化させ、さらに場合によっては、残存モノマーを除去するため加熱して印刷物を得る。

【0034】

付着させたインクジェットインクを紫外線硬化させる工程では、例えば $320\sim390\text{ nm}$ の波長帯域での積算光量が 300 mJ/cm^2 以上 1000 mJ/cm^2 以下となるよう紫外線を照射する。照射は複数回にわたっておこなっても良いし、1度でも良い。また、加熱する工程では、樹脂基材の耐熱性により異なるが、表面で $120\sim250^\circ\text{C}$ の温度で $1\sim60$ 分間で、好ましくは $150\sim240^\circ\text{C}$ で数分間である。樹脂基材の耐熱性が低い場合は表面に熱風を当てても良い。

【実施例】

【0035】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

【0036】

表1に実施例および比較例で用いた材料の名称などを、表2～表6に実施例および比較例の配合組成を、記載した。

10

20

30

40

50

【0037】

【表1】

表1

化合物種類		製品名	官能基数	ポリマーTg	製造会社
A	ウレタンアクリレート	CN972	3	-47	サートマー
		EBECRYL 210	2	-19	ダイセル・オルネクス
		CN992	2	27	サートマー
		EBECRYL 4500	4	9	ダイセル・オルネクス
		EBECRYL 8402	2	4	ダイセル・オルネクス
B	環化重合性モノマー	FX-AO-MA	2	81	日本触媒
C	環状構造を有するモノマー	ACMO	1	132	KJケミカルズ
		ファンクリルFA-511AS	1	100	日立化成
		ファンクリルFA-513AS	1	76	日立化成
		ライトアクリレートIB-XA	1	82	共栄社化学
D	芳香族以外の環状構造をもたない単官能モノマー	ライトアクリレートTHF-A	1	-12	共栄社化学
		ピスクート#190	1	-70	大阪有機化学工業
		NOAA	1	-65	大阪有機化学工業
		ライトアクリレートPO-A	1	-22	共栄社化学
その他	ウレタンアクリレート	OT-1002	6	93	東亜合成
	ポリエステルアクリレート	M-8030		250	東亜合成
	単官能モノマー	AMP-20GY	1	-9	新中村化学工業
		NKエステル702A	1	19	新中村化学工業
重合開始剤		IRGACURE 184			BASF
分散剤		Omnirad TPO			IGM
顔料		アジスパーPB824			味の素ファインテクノ
		三菱カーボンブラックMA7			三菱ケミカル
		透明性コバルトブルーCR-4			アサヒ化成工業
		DAIPYROXIDE RED8270			大日精化工業
		酸化チタン R-25			堺化学工業

10

【0038】

【表2】

20

表2

化合物種類	製品名	官能基数	ポリマーTg g	実施例											
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
A	ウレタンアクリレート	CN972	3	-47	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
		EBECRYL 210	2	-19											
		CN992	2	27											
		EBECRYL 4500	4	9											
		EBECRYL 8402	2	4											
B	環化重合性モノマー	FX-AO-MA	2	81	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
C	環状構造を有するモノマー	ACMO	1	132	20										
		ファンクリルFA-511AS	1	100		20									
		ファンクリルFA-513AS	1	76			20								
		ライトアクリレートIB-XA	1	82				20			20	20	20	20	
D	芳香族以外の環状構造をもたない単官能モノマー	ライトアクリレートTHF-A	1	-12				20	50						
		ピスクート#190	1	-70	30	30	30	30	20				20	20	
		NOAA	1	-65						30					
		ライトアクリレートPO-A	1	-22							30				
その他	ウレタンアクリレート	OT-1002	6	93											
	AMP-20GY	1	-9								30	10			
	単官能モノマー	NKエステル702A	1	19				10					10		
		IRGACURE 184	-	-	10	10	10	10	5	10	10	10	10	5	
重合開始剤		Omnirad TPO	-	-	10	10	10	10	5	10	10	10	10	5	
分散剤		アジスパーPB824	-	-											
顔料		三菱カーボンブラックMA7	-	-											
		透明性コバルトブルーCR-4	-	-											
		DAIPYROXIDE RED8270	-	-											
		酸化チタン R-25	-	-											

30

【0039】

40

50

【表3】

表3

化合物種類		製品名	官能基数	ポリマー-T g	実施例										
					12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
A	ウレタン アクリレート	CN972	3	-47											
		EBCRYL 210	2	-19	20	10	7.5								
		CN992	2	27				20							
		EBCRYL 4500	4	9					20						
		EBCRYL 8402	2	4						20	10	17	14	15	11
B	環化重合性モノマー	FX-AO-MA	2	81	20	20	20	20	30	30	30	34	28	30	23
C	環状構造を有する モノマー	ACMO	1	132					10	10					
		ファンクリルFA-511AS	1	100											
		ファンクリルFA-513AS	1	76											
		ライトアクリレートIB-XA	1	82	20	20	20					12	17	15	23
D	芳香族以外の環状構造 をもたない单官能モノマー	ライトアクリレートTHF-A	1	-12		10	12.5	20			20				
		ビスコート#190	1	-70					30	30		23	19	20	15
		NOAA	1	-65							30				
その他	ウレタン アクリレート	ライトアクリレートPO-A	1	-22			30								
		OT-1002	6	93											
	单官能モノマー	AMP-20GY	1	-9	30	30	30								
		NKエステル702A	1	19											
	重合開始剤	IRGACURE 184	-	-	5	5	5		5	5		6	5	5	5
		Ormirad TPO	-	-	5	5	5	10	5	5	10	5	5	5	5
	分散剤	アジスバ-PB824	-	-								0.5	2	2	3
		三菱カーボンブラックMA7	-	-								2.5			
	顔料	透明性コバルブルーCR-4	-	-								10			
		DAIPYROXIDE RED8270	-	-								8			
		酸化チタン R-25	-	-									15		

【0040】

【表4】

表4

化合物種類		製品名	官能基数	ポリマー-T g	比較例										
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	ウレタン アクリレート	CN972	3	-47	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		EBCRYL 210	2	-19											
		CN992	2	27											
		EBCRYL 4500	4	9											
		EBCRYL 8402	2	4											
B	環化重合性モノマー	FX-AO-MA	2	81	70					20	40	20	70	20	10
C	環状構造を有する モノマー	ACMO	1	132		70				30					
		ファンクリルFA-511AS	1	100			70								
		ファンクリルFA-513AS	1	76				70							
		ライトアクリレートIB-XA	1	82					70		20				
D	芳香族以外の環状構造 をもたない单官能モノマー	ライトアクリレートTHF-A	1	-12							50		10		
		ビスコート#190	1	-70											
		NOAA	1	-65											
その他	ウレタン アクリレート	ライトアクリレートPO-A	1	-22											
		OT-1002	6	93											
	ポリエステル アクリレート	M-8030		250											
		AMP-20GY	1	-9									60		
	重合開始剤	NKエステル702A	1	19								20		50	
		IRGACURE 184	-	-	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10	10

10

20

30

【0041】

【表5】

表5

化合物種類		製品名	官能基数	ポリマー-T g	比較例										
					12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
A	ウレタン アクリレート	CN972	3	-47											
		EBCRYL 210	2	-19	5	2.5									
		CN992	2	27			20	20							
		EBCRYL 4500	4	9				20	20	20					
		EBCRYL 8402	2	4							10	10	20	20	20
B	環化重合性モノマー	FX-AO-MA	2	81	20	20	10	10	70	30	30	20	20	30	
C	環状構造を有する モノマー	ACMO	1	132							60			30	
		ファンクリルFA-511AS	1	100											
		ファンクリルFA-513AS	1	76											
		ライトアクリレートIB-XA	1	82	20	20						60		40	40
D	芳香族以外の環状構造 をもたない单官能モノマー	ライトアクリレートTHF-A	1	-12	15	17.5									
		ビスコート#190	1	-70			60			40					
		NOAA	1	-65											
その他	ウレタン アクリレート	ライトアクリレートPO-A	1	-22											
		OT-1002	6	93											
	ポリエステル アクリレート	M-8030		250											
		AMP-20GY	1	-9	30	30		60			40				
	重合開始剤	NKエステル702A	1	19											
		IRGACURE 184	-	-	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		Ormirad TPO	-	-	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10

40

【0042】

50

【表 6】

表6

化合物種類	製品名	官能基数	ポリマーTg g	比較例							
				23	24	25	26	27	28	29	30
A ウレタン アクリレート	CN972	3	-47								
	EBECRYL 210	2	-19								
	CN992	2	27								
	EBECRYL 4500	4	9								
	EBECRYL 8402	2	4	10	10						
B 環化重合性モノマー	FX-AO-MA	2	81	30	30	70	20	20	20	20	20
C 環状構造を有する モノマー	ACMO	1	132								
	ファンクリルFA-511AS	1	100								
	ファンクリルFA-513AS	1	76								
	ライトアクリレートIB-XA	1	82						20		20
D 芳香族以外の環状構造 をもたない 単官能モノマー	ライトアクリレートTHF-A	1	-12	10	20			20			
	ビスコート#190	1	-70				50	30	40		40
	NOAA	1	-65	40	10						
その他 ウレタン アクリレート	ライトアクリレートPO-A	1	-22								
	OT-1002	6	93			20	20	20	10		
	ポリエステル アクリレート		250							20	10
	単官能モノマー										50
重合開始剤	AMP-20GY	1	-9								
	NKエステル702A	1	19		20						
IRGACURE 184		-	-								
Omnirad TPO		-	-	10	10	10	10	10	10	10	10

【0043】

(実施例1)

表2の実施例1の材料を遮光下、乾燥空気雰囲気中、ホモミキサーで30分間混合攪拌した後、孔径2μmのガラスフィルターを用いて加圧濾過し、実施例1の加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクを得た。

【0044】

実施例2～18および比較例1～30についても実施例1と同様に操作してそれぞれのインクジェットインクを得た。

【0045】

なお、顔料を用いた実施例19～22については、実施例1の「ホモミキサーで30分間混合攪拌した」を、「0.5mmのセラミックビーズを用い、サンドミルにて4時間処理し、ビーズを取り除いた」に変更した以外は実施例1と同様に操作してそれぞれのインクジェットインクを得た。

【0046】

得られたインクジェットインクの全重合性モノマーに対する(A)～(D)各成分の濃度および硬化後のポリマーTgを、表7および表8に記載した。

【0047】

<ガラス転移温度(Tg)>

ガラス転移温度は、各実施例および比較例のインクジェットインクの一定量をとり、紫外線の積算光量1000mJ/cm²以上を照射し、さらに150°のオープンで30分以上加熱して得られたサンプルを用い、DSC測定装置(PerkinElmer社製DSC8500)で、-60から200まで20/分で昇温後、100/分で冷却、再び-60から200まで20/分で昇温したときに検出したピークから定法に従い、求めた。

【0048】

10

20

30

40

50

【表7】

表7

	成分	実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
全重合性モノマー中の濃度(%)	(A)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
	(B)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
	(B)+(C)	44.4	44.4	44.4	44.4	44.4	77.8	44.4	44.4
	(D)	33.3	33.3	33.3	33.3	22.2	0.0	33.3	33.3
	その他	0.0	0.0	0.0	0.0	11.1	0.0	0.0	0.0
ポリマー-Tg		19.3	17.3	4.5	0.0	14.5	30.0	3.0	14.0
全重合性モノマー中の濃度(%)	成分	実施例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
	(A)	22.2	22.2	22.2	22.2	11.1	8.3	22.2	22.2
	(B)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	33.3
	(B)+(C)	44.4	44.4	44.4	44.4	55.6	58.3	44.4	44.4
	(D)	0.0	22.2	22.2	0.0	0.0	0.0	33.3	33.3
	その他	33.3	11.1	11.1	33.3	33.3	33.3	0.0	0.0
ポリマー-Tg		18.3	11.0	18.7	21.8	30.0	25.0	29.3	21.6
全重合性モノマー中の濃度(%)	成分	実施例						\	
		17	18	19	20	21	22		
	(A)	22.2	11.1	19.8	17.9	18.8	15.3		
	(B)	33.3	33.3	39.5	35.9	37.5	31.9		
	(B)+(C)	44.4	55.6	53.5	57.7	56.3	63.9		
	(D)	33.3	33.3	26.7	24.4	25.0	20.8		
	その他	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
ポリマー-Tg		21.1	30.0	24.1	26.6	21.9	18.5		

【0049】

10

【表8】

20

表8

	成分	比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
全重合性モノマー中の濃度(%)	(A)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
	(B)	77.8	0.0	0.0	0.0	0.0	22.2	44.4	22.2	77.8	22.2
	(B)+(C)	77.8	77.8	77.8	77.8	77.8	22.2	77.8	44.4	77.8	22.2
	(D)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	55.6	0.0	11.1	0.0	0.0
	その他	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	22.2	0.0	55.6
ポリマー-Tg		59.8	78.0	70.0	59.0	61.0	-16.9	84.9	34.0	58.9	37.9
全重合性モノマー中の濃度(%)	成分	比較例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	(A)	22.2	5.6	2.8	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	11.1	11.1
	(B)	11.1	22.2	22.2	11.1	11.1	77.8	33.3	33.3	22.2	22.2
	(B)+(C)	11.1	61.1	63.9	11.1	11.1	77.8	33.3	33.3	88.9	88.9
	(D)	0.0	0.0	0.0	66.7	0.0	0.0	44.4	0.0	0.0	0.0
	その他	66.7	33.3	33.3	0.0	66.7	0.0	0.0	44.4	0.0	0.0
ポリマー-Tg		20.0	25.3	26.7	-22.0	5.5	59.3	2.8	22.0	106.3	74.9
全重合性モノマー中の濃度(%)	成分	比較例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	(A)	22.2	22.2	11.1	11.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	(B)	33.3	0.0	33.3	33.3	77.8	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
	(B)+(C)	77.8	77.8	44.4	55.6	77.8	22.2	44.4	44.4	22.2	44.4
	(D)	0.0	0.0	44.4	11.1	0.0	55.6	33.3	44.4	0.0	44.4
	その他	0.0	0.0	0.0	22.2	22.2	22.2	11.1	77.8	11.1	
ポリマー-Tg		-	-	7.2	42.6	59.4	11.1	21.0	58.9	32.8	73.8

【0050】

40

実施例および比較例について、以下に示すUV硬化性、延伸性および密着性を評価し、表9および表10にその評価結果を示した。

【0051】

30

<UV硬化性>

実施例および比較例の各インクジェットインクをピエゾ型インクジェットヘッド(KM512MH、コニカミノルタ社製、以下の評価において同じ装置を使用した。)を搭載したインクジェットプリンタを用いて720×720 dpiの解像度で、ポリエステル樹脂フィルムにベタ印刷した後、高圧水銀灯を用いて320 nm～390 nmの波長領域で1000 mJ/cm²の積算光量で紫外線照射した。その紫外線照射後の皮膜を指触し、表面にベタつきのないものを、ややべたつきがあるものを（実用上問題ない）、べたつ

50

きが顕著なものを×として評価した。

【0052】

<延伸性>

実施例および比較例の各インクジェットインクを、ピエゾ型インクジェットヘッドを搭載したインクジェットプリンタを用いて、厚さ0.2mmのポリカーボネート樹脂板（パナライトPC-2151、帝人（株）製）に、高圧水銀灯を用いて320nm～390nmの波長領域で1000mJ/cm²の積算光量で紫外線照射して、インク厚み20μm、線幅1mm、5mm方眼を描いたポリカーボネート樹脂板印刷物を得た。得られた印刷物を、真空成形機（フォーミング300X型、成光産業（株）製）を用いて、ヒーター温度360℃で2分間加熱し、最も伸びる部分（延伸部）で180%（5mm方眼が9mm）となる型を用いて成形したとき、延伸部の印刷部分に割れや剥がれが無いものを○、割れや剥がれがあるものを×として評価した。10

【0053】

<密着性>

前記<延伸性>で作製したポリカーボネート樹脂板印刷物の硬化膜に、×状の切れ込みを入れ、その上に粘着テープを密着させて剥がしたときに、その硬化皮膜が剥がれないものを○、剥がれるものを×として評価とした。

【0054】

【表9】

表9

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
UV硬化性	○	○	△	△	○	○	△	○
延伸性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
UV硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
延伸性	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
	実施例						△	
	17	18	19	20	21	22		
UV硬化性	○	○	○	○	○	○	△	
延伸性	○	○	○	○	○	○	△	
密着性	○	○	○	○	○	○	△	

10

【0055】

【表10】

表10

	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
UV硬化性	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
延伸性	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	比較例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
UV硬化性	○	○	○	×	×	○	×	○	○	○
延伸性	×	×	×	○	○	×	×	×	×	×
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	比較例									
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
UV硬化性	○	○	×	○	○	△	○	○	○	○
延伸性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

20

30

【0056】

表9および表10の結果から、実施例1～22の各加飾フィルム用活性エネルギー線硬化性インクジェットインクは、UV硬化性、延伸性および密着性について非常に良好であることが確認された。重合性モノマー成分(A)～(C)および/D/または(D)の含有濃度が範囲外、(A)のガラス転移温度が範囲外、あるいはインクジェットインクのガラス転

40

50

移温度が範囲外となる比較例 1 ~ 3 0 は、U V 硬化性、延伸性および密着性について、いずれかが劣り、加飾フィルムとして使用するにはバランスが悪い結果となった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2019-163444 (JP, A)

特開2013-91788 (JP, A)

特開2017-179093 (JP, A)

特開2010-168579 (JP, A)

国際公開第2007/055332 (WO, A1)

特開2012-188612 (JP, A)

特開2013-237834 (JP, A)

国際公開第2014/155976 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 13/00

B41M 5/00 - 5/52

B41J 2/01 - 2/215