

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7320185号

(P7320185)

(45)発行日 令和5年8月3日(2023.8.3)

(24)登録日 令和5年7月26日(2023.7.26)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/38 (2014.01)

C 0 9 D 11/38

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 5 0 1

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 1 2 9

B 4 1 M 5/00 1 0 0

B 4 1 M 5/00 1 2 0

請求項の数 7 (全23頁)

(21)出願番号 特願2019-21453(P2019-21453)

(22)出願日 平成31年2月8日(2019.2.8)

(65)公開番号 特開2020-128481(P2020-128481
A)

(43)公開日 令和2年8月27日(2020.8.27)

審査請求日 令和3年12月17日(2021.12.17)

(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

(74)代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸

(74)代理人 100080953

弁理士 田中 克郎

(72)発明者 関根 翠

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ

コーエブソン株式会社内

(72)発明者 田中 恭平

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ

コーエブソン株式会社内

(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

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】

単官能モノマーと、多官能モノマーとを含む重合性化合物を含有し、

前記単官能モノマーの含有量が、前記重合性化合物の総量に対して、87質量%以上であり、

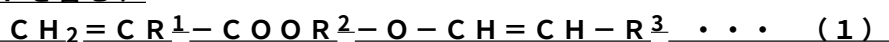
前記単官能モノマーが、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含み、

前記各重合性化合物の含有質量比を重みとする、前記各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均が、42℃以上であり、

前記多環炭化水素基を有する単官能アクリレートが、不飽和の多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含み、

前記多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量が、組成物の総量に対して、10～35質量%(但し、35質量%を除く)であり、

前記多官能モノマーが、下記式(1)で表されるビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートを含む、

(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。)

放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項2】

前記多官能モノマーの含有量が、前記重合性化合物の総量に対して、1～10質量%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の含有量が、前記重合性化合物の総量に対して、90質量%以上である、

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】

前記単官能モノマーの含有量が、前記放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、78質量%以上である、

請求項 1 ～ 3 のいずれか一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 5】

顔料を含有する、

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

【請求項 6】

前記単官能モノマーが、窒素含有単官能モノマーを含み、

該窒素含有単官能モノマーの含有量が、前記放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、1～12質量%である、

請求項 1 ～ 5 のいずれか一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】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物を、インクジェットヘッドから吐出して記録媒体に付着させる吐出工程と、

20

前記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に対して、放射線を照射する照射工程と、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。

【背景技術】

【0002】

30

従来、例えば、特許文献 1 に記載されているように、良好な硬化性、硬化後の柔軟性を示す放射線硬化型インクジェット組成物の検討が行われている。特に実施例 9（表 3）には、モノマーとしてフェノキシエチルアクリレート：39質量%、アクリロイルモルフォリン：20質量%、n-ビニルカプロラクタム：15質量%、アクリル酸 2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル：10質量%、2 官能ウレタンアクリレート、を含む放射性硬化型インクジェット組成物が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2018-9142 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献 1 に記載の放射線硬化型インクジェット組成物は、サイン用途に使用した場合、塗膜の柔軟性、密着性が不十分となりやすいという課題があった。また、柔軟性、密着性を高めるためにモノマー全体に対する単官能モノマーの割合を増やすと、塗膜の耐擦過性が低下することがあるという課題を見出した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、単官能モノマーと、多官能モノマーとを含む重合性化合物を含有し、単官能

50

モノマーの含有量が、重合性化合物の総量に対して、87質量%以上であり、単官能モノマーが、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含み、各重合性化合物の含有質量比を重みとする、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均が、42℃以上である、放射線硬化型インクジェット組成物である。

【0006】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートが、不飽和の多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含むことが好ましい。

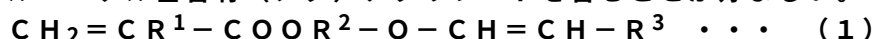
【0007】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、多官能モノマーの含有量が、重合性化合物の総量に対して、1～10質量%であることが好ましい。

10

【0008】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、多官能モノマーが、下記式(1)で表されるビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートを含むことが好ましい。



(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。)

【0009】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、単官能モノマーの含有量が、重合性化合物の総量に対して、90質量%以上であることが好ましい。

【0010】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、単官能モノマーの含有量が、放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、78質量%以上であることが好ましい。

20

【0011】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、顔料を含有することが好ましい。

【0012】

上記放射線硬化型インクジェット組成物は、単官能モノマーが、窒素含有単官能モノマーを含み、窒素含有単官能モノマーの含有量が、放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、1～12質量%であることが好ましい。

【0013】

本発明は、請求項1～8のいずれか一項に記載の放射線硬化型インクジェット組成物を、インクジェットヘッドから吐出して記録媒体に付着させる吐出工程と、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に対して、放射線を照射する照射工程と、を有する、記録方法である。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、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。

【0015】

本明細書において、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル及びそれに対応するメタクリロイルのうち少なくともいずれかを意味し、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びそれに対応するメタクリレートのうち少なくともいずれかを意味し、「(メタ)アクリル」はアクリル及びそれに対応するメタクリルのうち少なくともいずれかを意味する。

40

【0016】

1. 放射線硬化型インクジェット組成物

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物(以下、単に「組成物」ともいう。)は、単官能モノマーと、多官能モノマーを含む重合性化合物を含有し、単官能モノマーの含有量が、重合性化合物の総量に対して、87質量%以上であり、単官能モノマーが、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含み、各重合性化合物の含有質量比を

50

重みとする、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均が、 42°C 以上である。

【0017】

このように、本実施形態においては、単官能モノマーの含有量を所定の範囲とし、かつ、単官能モノマーとして、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを用いることにより、塗膜の柔軟性、密着性を良好とすることができる。他方、単官能モノマーの含有量が上記範囲である場合には、塗膜の耐擦過性が低下するところ、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均が所定の範囲となるような重合性化合物の構成とすることにより、塗膜の耐擦過性の向上をも図ることが可能となる。

【0018】

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、インクジェット法によりインクジェットヘッドから吐出して用いる組成物である。以下、放射線硬化型インクジェット組成物の一実施形態として放射線硬化型インク組成物について説明するが、本実施形態に係る組成物はインク組成物以外の組成物、例えば3D造形用に用いられる組成物であってもよい。

【0019】

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物は、放射線を照射することにより硬化する。放射線としては、紫外線、赤外線、可視光線、エックス線等が挙げられる。放射線としては、放射線源が入手しやすく広く用いられている点、及び紫外線の放射による硬化に適した材料が入手しやすく広く用いられている点から、紫外線が好ましい。

【0020】

以下、本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物において、含まれ得る成分、物性及び製造方法について説明する。

【0021】

1. 1. 重合性化合物

重合性化合物は、重合性官能基を1つもつ単官能モノマーと、重合性官能基を複数持つ多官能モノマーとを含み、必要に応じて重合性官能基を1又は複数もつオリゴマーを含んでもよい。各重合性化合物は、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。

【0022】

本実施形態において、各重合性化合物の含有質量比を重みとする、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均は、 42°C 以上であり、好ましくは 44°C 以上であり、より好ましくは 46°C 以上である。ガラス転移温度の加重平均が 42°C 以上であることにより、室温での塗膜の耐擦過性を高めることができる。また、ガラス転移温度の加重平均の上限は、特に制限されないが、好ましくは 60°C 以下であり、より好ましくは 55°C 以下であり、さらに好ましくは 55°C 以下である。

【0023】

ガラス転移温度の加重平均の計算方法について説明する。ガラス転移温度の加重平均の値を T_{gAll} 、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度を T_{gN} 、その重合性化合物の含有質量比を X_N （質量％）とする。 N は放射線硬化型インクジェット組成物に含まれる重合性化合物の種類に応じ、1から順に数字が入る。例えば3種類の重合性化合物を用いた場合、 T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} が生じる。なお各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度は、その重合性化合物の安全データシート（SDS）やカタログ情報により入手することができる。ガラス転移温度の加重平均 T_{gAll} は、各重合性化合物によって計算されたガラス転移温度 T_{gN} と、含有量 X_N との積の総和である。したがって下記式（2）が成り立つ。

$$T_{gAll} = \sum T_{gN} \times X_N \cdots (2)$$

【0024】

なお、ガラス転移温度の加重平均は、用いる重合性化合物のガラス転移温度、及び、用いる重合性化合物の含有質量比により、調整することができる。

10

20

30

40

50

【0025】

1. 1. 1. 単官能モノマー

本実施形態の単官能モノマーは、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含み、必要に応じてその他の単官能モノマーを含んでもよい。なお、その他の単官能モノマーとしては、特に限定されないが、従来公知の、重合性官能基、特に炭素間の不飽和二重結合を有する重合性官能基を有する単官能モノマーが使用可能である。

【0026】

単官能モノマーの含有量は、重合性化合物の総量に対して、87質量%以上であり、好ましくは90質量%以上であり、より好ましくは94質量%以上であり、さらに好ましくは96質量%以上である。単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して87質量%以上であることにより、塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する。また、単官能モノマーの含有量の上限は、特に制限されないが、重合性化合物の総量に対して、好ましくは99質量%以下であり、より好ましくは98質量%以下であり、さらに好ましくは97質量%以下である。単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して99質量%以下であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

10

【0027】

また、単官能モノマーの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは78質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは82質量%以上である。単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して78質量%以上であることにより、塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する傾向にある。また、単官能モノマーの含有量の上限は、組成物の総量に対して、好ましくは92質量%以下であり、より好ましくは90質量%以下であり、さらに好ましくは88質量%以下である。単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して90質量%以下であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

20

【0028】

以下、単官能モノマーについて例示するが、本実施形態における単官能モノマーは以下に限定されるものではない。

【0029】

1. 1. 1. 1. 多環炭化水素基を有する単官能アクリレート

多環炭化水素基を有する単官能アクリレートとしては、構造中に複数の環状炭化水素を有するものであれば特に制限されないが、例えば、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート等の不飽和の多環炭化水素基を有するアクリレート；ジシクロペンタニルアクリレート、イソボルニルアクリレート等の飽和の多環炭化水素基を有するアクリレートが挙げられる。このなかでも、不飽和の多環炭化水素基を有するアクリレートが好ましく、少なくともジシクロペンテニルアクリレートを含むことがより好ましい。このような多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを用いることにより、塗膜の耐擦過性と塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する傾向にある。また、不飽和の多環炭化水素基を有するアクリレートを用いる場合には、より密着性が良好となる傾向があり好ましい。

30

【0030】

多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは10～60質量%であり、より好ましくは20～50質量%であり、さらに好ましくは25～40質量%である。多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量が重合性化合物の総量に対して10質量%以上であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。また、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量が重合性化合物の総量に対して60質量%以下であることにより、他の単官能モノマーや多官能モノマーの含有量を増やすことができ、塗膜の密着性がより向上する傾向にある。

40

【0031】

多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは10～50質量%であり、より好ましくは15～40質量%であり、さらに好まし

50

くは20～35質量%である。多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量が10質量%以上であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。また、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートの含有量が50質量%以下であることにより、他の単官能モノマーや多官能モノマーの含有量を増やすことができ、塗膜の密着性がより向上する傾向にある。

【0032】

1. 1. 1. 2. 窒素含有単官能モノマー

その他の単官能モノマーの一つとして窒素含有単官能モノマーが挙げられる。窒素含有単官能モノマーとしては、特に制限されないが、例えば、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルフォルムアミド、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルアセトアミド及びN-ビニルピロリドン等の窒素含有単官能ビニルモノマー；アクリロイルモルフォリン等の窒素含有単官能アクリレートモノマー；(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロライド4級塩等の(メタ)アクリルアミド等の窒素含有単官能アクリルアミドモノマーが挙げられる。

【0033】

このなかでも、窒素含有単官能ビニルモノマー又は窒素含有単官能アクリレートモノマーの何れかを含むことが好ましく、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、又はアクリロイルモルフォリンなどの含窒素複素環構造を有するモノマーがより好ましく、N-ビニルカプロラクタム又はアクリロイルモルフォリンの何れかを含むことがさらに好ましい。

【0034】

このような窒素含有単官能モノマーを用いることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。さらに、N-ビニルカプロラクタム等の含窒素複素環構造を有する窒素含有単官能ビニルモノマーは塗膜の柔軟性をより向上させ、アクリロイルモルフォリン等の含窒素複素環構造を有する窒素含有単官能アクリレートモノマーは組成物の臭気をより低減させる傾向にある。

【0035】

窒素含有単官能モノマーの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは5～30質量%であり、より好ましくは7.5～25質量%であり、さらに好ましくは、10～20質量%である。窒素含有単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して5質量%以上であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。また、窒素含有単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して30質量%以下であることにより、密着性がより向上する傾向にある。

【0036】

窒素含有単官能モノマーの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは1～25質量%であり、より好ましくは1～20質量%であり、さらに好ましくは、1～12質量%である。窒素含有単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して1質量%以上であることにより、塗膜の耐擦過性や密着性がより向上する傾向にある。また、窒素含有単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して12質量%以下であることにより、密着性がより向上する傾向にある。

【0037】

1. 1. 1. 3. 芳香族基含有単官能モノマー

その他の単官能モノマーの一つとして芳香族基含有単官能モノマーが挙げられる。なお、本実施形態において、芳香族基含有単官能モノマーは、多環炭化水素基を有する化合物でないものとする。

【0038】

芳香族基含有単官能モノマーとしては、特に制限されないが、例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、アルコキシ化2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシ化ノニルフェニル(メタ)アクリレート、アルコ

10

20

30

40

50

キシ化ノニルフェニル（メタ）アクリレート、p-クミルフェノールEO変性（メタ）アクリレート、及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。このなかでも、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましく、フェノキシエチルアクリレート（PEA）がさらに好ましい。このような芳香族基含有単官能モノマーを用いることにより、重合開始剤の溶解性がより向上し、組成物の硬化性がより向上する傾向にある。特に、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤やチオキサントン系重合開始剤を用いる場合にその溶解性が良好となる傾向にある。また、フェノキシエチル（メタ）アクリレートを用いることにより、さらに臭気を低減できる傾向にある。

【0039】

芳香族基含有単官能モノマーを、他の表現により例示すると、芳香族基含有単官能モノマーとしては、下記的一般式（3）で表される化合物及び一般式（4）で表される化合物を挙げることができる。

【0040】



（上記式（3）及び（4）中、 R^4 は水素原子又はメチル基である。上記式（3）中、芳香環骨格を表すArは、少なくともアリール基を1個有し、当該アリール基を構成する炭素原子が R^5 で表される基に結合している1価の有機残基であり、また R^5 は炭素数1～4の2価の有機残基である。上記式（4）中、芳香環骨格を表すArは、少なくともアリール基を1個有し、当該アリール基を構成する炭素原子が当該式中の $-\text{COO}-$ に結合している1価の有機残基である。）

【0041】

上記の一般式（3）において、 R^5 で表される基としては、炭素数1～4の直鎖状、分枝状、又は環状の、置換されていてもよいアルキレン基、並びに構造中にエーテル結合及び／又はエステル結合による酸素原子を有する、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基が好ましく挙げられる。これらの中でも、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、及びブチレン基などの炭素数1～4のアルキレン基、並びにオキシエチレン基、オキシn-プロピレン基、オキシイソプロピレン基、及びオキシブチレン基などの構造中にエーテル結合による酸素原子を有する炭素数1～4のアルキレン基が好適に用いられる。上記有機残基が置換されていてもよい基である場合、置換基としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基、アルコキシ基、水酸基、及びハロ基が挙げられ、置換基が炭素原子を含む基である場合、当該炭素原子は有機残基の炭素数にカウントされる。

【0042】

上記の一般式（3）及び（4）において、Ar（アリール）（芳香環骨格）に少なくとも1個含まれるアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。アリール基の数は1以上であり、好ましくは1又は2である。アリール基は、当該基を構成する炭素原子のうち、式（3）中の R^5 で表される有機残基に結合する炭素原子、式（4）における $-\text{COO}-$ に結合する炭素原子、及びアリール基を複数有する場合にはアリール基同士を結び付ける炭素原子、以外の炭素原子に置換されていてもよい。置換されている場合、アリール基1個当たりの置換数は1以上であり、好ましくは1又は2である。置換基としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1～10の直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基及びアルコキシ基、カルボキシル基、ハロ基、並びに水酸基が挙げられる。

【0043】

芳香族基含有単官能モノマーの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは30～60質量%であり、より好ましくは35～55質量%であり、さらに好ましくは、40～50質量%である。芳香族基含有単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して30質量%以上であることにより、硬化性がより向上する傾向にある。また、芳香族

10

20

30

40

50

基含有単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して60質量%以下であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0044】

芳香族基含有単官能モノマーの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは20～55質量%であり、より好ましくは25～50質量%であり、さらに好ましくは、30～45質量%である。芳香族基含有単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して20質量%以上であることにより、硬化性がより向上する傾向にある。また、芳香族基含有単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して55質量%以下であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0045】

1. 1. 1. 4. 飽和脂肪族基含有単官能モノマー

その他の単官能モノマーの一つとして飽和脂肪族基含有単官能モノマーが挙げられる。なお、本実施形態において、飽和脂肪族基含有単官能モノマーは、多環炭化水素基を有する化合物でないものとする。

【0046】

飽和脂肪族基含有単官能モノマーとしては、特に制限されないが、例えば、tertブチルシクロヘキサノールアクリレート(TBCHA)、2-(メタ)アクリル酸-1,4-ジオキサスピロ[4,5]デシ-2-イルメチル等の脂環属基含有単官能モノマー；イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(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、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の直鎖又は分岐鎖の脂肪属基含有単官能モノマー；ラクトン変性可とう性(メタ)アクリレートが挙げられる。このなかでも、脂環属基含有単官能モノマーが好ましい。このような飽和脂肪族基含有単官能モノマーを用いることにより、組成物の硬化性がより向上する傾向にある。

【0047】

飽和脂肪族基含有単官能モノマーの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは1～15質量%であり、より好ましくは2～15質量%であり、さらに好ましくは、3～10質量%である。飽和脂肪族基含有単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して1質量%以上であることにより、塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する傾向にある。また、飽和脂肪族基含有単官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して15質量%以下であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0048】

飽和脂肪族基含有単官能モノマーの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは1～12質量%であり、より好ましくは1～10質量%であり、さらに好ましくは2～7質量%である。飽和脂肪族基含有単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して1質量%以上であることにより、塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する傾向にある。また、飽和脂肪族基含有単官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して12質量%以下であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0049】

1. 1. 1. 5. その他

その他の単官能モノマーとしては、上記の他に、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸及びマレイン酸等の不飽和カルボン酸；該不飽和カルボン酸の塩；不飽和カルボン酸のエステル、ウレタン、アミド及び無水物；アクリロニトリル、スチレン、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタンを用いてもよい。

【0050】

1. 1. 2. 多官能モノマー

本実施形態の多官能モノマーとしては、例えば、ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、3官能以上の多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。なお、多官能モノマーは、上記に限定されるものではない。

【0051】

多官能モノマーの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは0.75質量%以上であり、さらに好ましくは1質量%以上である。多官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して0.5質量%以上であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。また、多官能モノマーの含有量の上限は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは7.5質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下である。多官能モノマーの含有量が重合性化合物の総量に対して10質量%以下であることにより、塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する傾向にある。

10

【0052】

また、多官能モノマーの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.5質量%以上であり、より好ましくは0.75質量%以上であり、さらに好ましくは1質量%以上である。多官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して0.5質量%以上であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。また、多官能モノマーの含有量の上限は、組成物の総量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは7.5質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下である。多官能モノマーの含有量が組成物の総量に対して10質量%以下であることにより、塗膜の柔軟性及び密着性がより向上する傾向にある。

20

【0053】

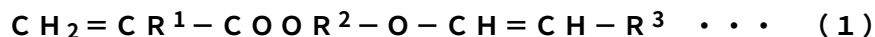
以下、多官能モノマーについて例示するが、本実施形態における多官能モノマーは以下に限定されるものではない。

【0054】

1. 1. 2. 1 ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレート

ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートとしては、特に制限されないが、例えば、下記式（1）で表される化合物が挙げられる。このようなビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートを含むことにより、組成物の粘度が低下し、吐出安定性がより向上する傾向にある。また、組成物の硬化性がより向上するとともに、硬化性の向上に伴って記録速度をより高速化することが可能となる。

30



（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。）

【0055】

上記式（1）において、 R^2 で表される炭素数2～20の2価の有機残基としては、炭素数2～20の直鎖状、分枝状又は環状の、置換されていてもよいアルキレン基、構造中にエーテル結合及び／又はエステル結合による酸素原子を有する、置換されていてもよい炭素数2～20のアルキレン基、炭素数6～11の、置換されていてもよい2価の芳香族基が挙げられる。これらの中でも、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、及びブチレン基などの炭素数2～6のアルキレン基、オキシエチレン基、オキシ*n*-プロピレン基、オキシイソプロピレン基、及びオキシブチレン基などの構造中にエーテル結合による酸素原子を有する炭素数2～9のアルキレン基が好ましい。さらに、組成物をより低粘度化でき、かつ、組成物の硬化性をさらに良好にする観点から、 R^2 が、オキシエチレン基、オキシ*n*-プロピレン基、オキシイソプロピレン基、及びオキシブチレン基などの構造中にエーテル結合による酸素原子を有する炭素数2～9のアルキレン基となっている、グリコールエーテル鎖を有する化合物がより好ましい。

40

【0056】

上記式（1）において、 R^3 で表される炭素数1～11の1価の有機残基としては、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状の、置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～

50

11の、置換されていてもよい芳香族基が好適である。これらの中でも、メチル基又はエチル基である炭素数1～2のアルキル基、フェニル基及びベンジル基などの炭素数6～8の芳香族基が好適に用いられる。

【0057】

上記の各有機残基が置換されていてもよい基である場合、その置換基は、炭素原子を含む基及び炭素原子を含まない基に分けられる。まず、上記置換基が炭素原子を含む基である場合、当該炭素原子は有機残基の炭素数にカウントされる。炭素原子を含む基として、以下に限定されないが、例えばカルボキシ基、アルコキシ基が挙げられる。次に、炭素原子を含まない基として、以下に限定されないが、例えば水酸基、ハロ基が挙げられる。

【0058】

式(1)の化合物の具体例としては、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ヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-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p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸m-ビニロキシメチルフェニルメチル、メタアクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、及び(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテルが挙げられる。これらの具体例のうち、組成物の硬化性、粘度のバランスがとりやすい点で、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルが特に好ましい。なお、本実施形態において、アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルは、VEEAということもある。

【0059】

10

20

30

40

50

ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは0.5～10質量%であり、より好ましくは0.75～7.5質量%であり、さらに好ましくは0.75～5質量%である。重合性化合物の総量に対するビニルエーテル基含有（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、組成物の粘度が低下し、吐出安定性がより向上する傾向にある。

【0060】

ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.5～10質量%であり、より好ましくは0.75～7.5質量%であり、さらに好ましくは0.75～5質量%である。組成物の総量に対するビニルエーテル基含有（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、組成物の粘度が低下し、吐出安定性がより向上する傾向にある。

【0061】

1. 1. 2. 2 2官能（メタ）アクリレート

2官能（メタ）アクリレートとしては、特に制限されないが、例えば、ジプロピレングリコールジアクリレート（DPGDA）、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジメタアクリレート、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）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、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのEO（エチレンオキシド）付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのPO（プロピレンオキシド）付加物ジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、及びポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0062】

2官能（メタ）アクリレートの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは0.5～7.5質量%であり、より好ましくは0.75～5質量%であり、さらに好ましくは0.75～3質量%である。

【0063】

2官能（メタ）アクリレートの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.5～7.5質量%であり、より好ましくは0.75～5質量%であり、さらに好ましくは0.75～3質量%である。

【0064】

1. 1. 2. 3 3官能以上の多官能（メタ）アクリレート

3官能以上の多官能（メタ）アクリレートとしては、特に制限されないが、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO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、ペンタエリスリトールテトラ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（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エトキシテトラ（メタ）アクリレート、及びカプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0065】

1. 2. 3. オリゴマー

本実施形態のオリゴマーは、重合性化合物を構成成分とした、ダイマー、トリマーなど多量体であって、1又は複数の重合性官能基を有する化合物をいう。なお、ここでいう、重合性化合物は、上記した単官能モノマー及び多官能モノマーに限られない。本実施形態では、分子量が1000以上のものをオリゴマーとし、分子量が1000未満のものをモ

10

20

30

40

50

ノマーと定義する。

【0066】

このようなオリゴマーとしては、特に制限されないが、例えば、繰り返し構造がウレタンであるウレタンアクリレートオリゴマー、繰り返し構造がエステルであるポリエステルアクリレートオリゴマー、繰り返し構造がエポキシであるエポキシアクリレートオリゴマーなどが挙げられる。

【0067】

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く、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー、芳香族ウレタンアクリレートオリゴマーがより好ましく、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーがさらに好ましい。また、ウレタンアクリレートオリゴマーは、4官能以下の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、2官能のウレタンアクリレートオリゴマーであることがより好ましい。

【0068】

このようなオリゴマーを用いることにより、組成物の保存安定性がより向上し、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0069】

オリゴマーの含有量は、重合性化合物の総量に対して、好ましくは0.5～10質量%であり、より好ましくは1～7.5質量%であり、さらに好ましくは1.5～5質量%である。重合性化合物の総量に対するオリゴマーの含有量が上記範囲内であることにより、組成物の保存安定性がより向上し、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0070】

オリゴマーの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.5～10質量%であり、より好ましくは1～7.5質量%であり、さらに好ましくは1.5～5質量%である。組成物の総量に対するオリゴマーの含有量が上記範囲内であることにより、組成物の保存安定性がより向上し、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0071】

1.2. 重合開始剤

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、放射線を照射することにより、活性種を生じる重合開始剤を含有することが好ましい。重合開始剤は、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。

【0072】

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤、アルキルフェノン系重合開始剤、チタノセン系重合開始剤、チオキサントン系重合開始剤等の公知の重合開始剤が挙げられる。これらの中でも、アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤が好ましい。このような重合開始剤を用いることにより、組成物の硬化性がより向上し、特にUV-LEDの光による硬化プロセスによる硬化性がより向上する傾向にある。

【0073】

アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0074】

このようなアシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤の市販品としては、例えば、IRGACURE 819 (ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド)、IRGACURE 1800 (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サイドと、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトンの質量比25:75の混合物)、IRGACURE TPO (2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド) (以上全てBA

10

20

30

40

50

S F 社製) 等が挙げられる。

【0075】

重合開始剤の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは3～15質量%であり、さらに好ましくは5～10質量%であり、特に好ましくは7～9質量%である。重合開始剤の含有量が上記範囲内であることにより、組成物の硬化性及び重合開始剤の溶解性がより向上する傾向にある。

【0076】

1.3. その他の添加剤

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、必要に応じて、色材、分散剤、重合禁止剤、スリップ剤、光増感剤、重合禁止剤等の添加剤をさらに含んでもよい。

【0077】

1.3.1. 色材

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、色材をさらに含んでもよい。本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物が色材を含むことにより、着色された放射線硬化型インクジェット組成物として使用することができる。色材は、顔料及び染料のうち少なくとも一方を用いることができる。

【0078】

色材の合計の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは2～15質量%であり、さらに好ましくは2～10質量%である。なお、本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、色材を含まない、若しくは、着色することを目的としない程度に色材を含有する（例えば0.1質量%以下）、クリアインクとしてもよい。

【0079】

1.3.1.1. 顔料

色材として顔料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の耐光性を向上させることができる。顔料としては、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用することができる。顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0080】

無機顔料としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック（C. I. (Colour Index Generic Name) ピグメントブラック7）類、酸化鉄、酸化チタンを使用することができる。

【0081】

有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサニン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、染色レーキ（塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料が挙げられる。

【0082】

更に詳しく言えば、ブラックに使用されるカーボンブラックとしては、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等（以上、三菱化学社（Mitsubishi Chemical Corporation）製）、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等（以上、コロンビアカーボン（Carbon Columbia）社製）、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等（キャボット社（CABOT JAPAN K. K.）製）、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW

10

20

30

40

50

2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140 U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4（以上、デグッサ（Degussa）社製）が挙げられる。

【0083】

ホワイトに使用される顔料としては、C.I. ピグメントホワイト 6、18、21が挙げられる。

【0084】

イエローに使用される顔料としては、C.I. ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、16、17、24、34、35、37、53、55、65、73、74、75、81、83、93、94、95、97、98、99、108、109、110、113、114、117、120、124、128、129、133、138、139、147、151、153、154、155、167、172、180が挙げられる。

【0085】

マゼンタに使用される顔料としては、C.I. ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48（Ca）、48（Mn）、57（Ca）、57：1、88、112、114、122、123、144、146、149、150、166、168、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、209、219、224、245、又はC.I. ピグメントヴァイオレット 19、23、32、33、36、38、43、50が挙げられる。

【0086】

シアンに使用される顔料としては、C.I. ピグメントブルー 1、2、3、15、15：1、15：2、15：3、15：34、15：4、16、18、22、25、60、65、66、C.I. バットブルー 4、60が挙げられる。

【0087】

また、マゼンタ、シアン、及びイエロー以外の顔料としては、例えば、C.I. ピグメントグリーン 7、10、C.I. ピグメントブラウン 3、5、25、26、C.I. ピグメントオレンジ 1、2、5、7、13、14、15、16、24、34、36、38、40、43、63が挙げられる。

【0088】

顔料としては、カーボンブラックや有機顔料の非金属顔料を用いると、保存安定性が良好で好ましい。

【0089】

顔料の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは1～20質量%であり、より好ましくは2～15質量%であり、さらに好ましくは2～10質量%である。

【0090】

1. 3. 1. 2. 染料

色材として染料を用いることができる。染料としては、特に限定されことなく、酸性染料、直接染料、反応性染料、及び塩基性染料が使用可能である。染料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0091】

染料としては、特に制限されないが、例えば、C.I. アシッドイエロー17、23、42、44、79、142、C.I. アシッドレッド52、80、82、249、254、289、C.I. アシッドブルー9、45、249、C.I. アシッドブラック1、2、24、94、C.I. フードブラック1、2、C.I. ダイレクトイエロー1、12、

10

20

30

40

50

24、33、50、55、58、86、132、142、144、173、C.I.ダイレクトレッド1、4、9、80、81、225、227、C.I.ダイレクトブルー1、2、15、71、86、87、98、165、199、202、C.I.ダイレクトブラック19、38、51、71、154、168、171、195、C.I.リアクティブレッド14、32、55、79、249、C.I.リアクティブブラック3、4、35が挙げられる。

【0092】

1.3.2. 分散剤

放射線硬化型インクジェット組成物が顔料を含む場合、顔料分散性をより良好なものとするため、分散剤をさらに含んでもよい。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。

10

【0093】

分散剤としては、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。

【0094】

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、アベシア(Avecia)社やノベオン(Noveon)社から入手可能なソルスパーズシリーズ(Solspers 36000等)、BYK Additives & Instruments社製のディスパービックシリーズ、楠本化成社製のディスパロンシリーズが挙げられる。

20

【0095】

分散剤の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.1～2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0.1～0.5質量%である。

【0096】

1.3.3. 重合禁止剤

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、重合禁止剤をさらに含んでもよい。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。

30

【0097】

重合禁止剤としては、以下に限定されないが、例えば、p-メトキシフェノール、ヒドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド、ヒドロキノン、クレゾール、t-ブチルカテコール、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシトルエン、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-t-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)、ヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

【0098】

重合禁止剤の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.05～1質量%であり、より好ましくは0.05～0.5質量%である。

40

【0099】

1.3.4. スリッパ剤

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、スリッパ剤をさらに含んでもよい。スリッパ剤は、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。

【0100】

スリッパ剤としては、シリコン系界面活性剤が好ましく、ポリエステル変性シリコンまたはポリエーテル変性シリコンであることがより好ましい。ポリエーテル変性シリコンとしては、BYK-378、3455、BYK-UV3500、3510、353

50

0（以上、BYK Additives & Instruments社製）等が挙げられ、ポリエステル変性シリコンとしては、BYK-3570（BYK Additives & Instruments社製）等が挙げられる。

【0101】

スリップ剤の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0.01～2質量%であり、より好ましくは0.05～1質量%である。

【0102】

1.3.5. 光増感剤

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物は、光増感剤をさらに含んでもよい。光増感剤としては、アミン化合物（脂肪族アミン、芳香族基を含むアミン、ピペリジン、エポキシ樹脂とアミンの反応生成物、トリエタノールアミントリアクリレートなど）、尿素化合物（アリルチオ尿素、*o*-トリルチオ尿素など）、イオウ化合物（ナトリウムジエチルジチオフォスフェート、芳香族スルフィン酸の可溶性塩など）、ニトリル系化合物（N,N-ジエチル-p-アミノベンゾニトリルなど）、リン化合物（トリ-n-ブチルフォスフィン、ナトリウムジエチルジチオフォスファイドなど）、窒素化合物（ミヒラーケトン、N-ニトリソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ-1,3-オキサジン化合物、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとジアミンの縮合物など）、塩素化合物（四塩化炭素、ヘキサクロロエタンなど）等が挙げられる。

【0103】

1.4. 物性

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物の20℃における粘度は、好ましくは25mPa・s以下であり、より好ましくは5mPa・s～25mPa・sである。組成物の20℃における粘度が上記範囲内であることにより、ノズルから組成物が適量吐出され、組成物の飛行曲がりや飛散を一層低減することができるため、インクジェット記録装置に好適に使用することができる。なお、粘度の測定は、粘弾性試験機MCR-300（Physica社製）を用いて、20℃の環境下で、Shear Rateを10～1000に上げていき、Shear Rate 200時の粘度を読み取ることにより測定することができる。

【0104】

本実施形態に係る放射線硬化型インクジェット組成物の20℃における表面張力は、好ましくは20mN/m以上、40mN/m以下である。放射線硬化型インクジェット組成物の20℃における表面張力がこの範囲にあると、組成物が撥液処理されたノズル面へ濡れにくくなる。これにより、ノズルから組成物が正常かつ適量吐出され、組成物の飛行曲がりや飛散を一層低減することができるため、インクジェット記録装置に好適に使用することができる。なお、表面張力の測定は、自動表面張力計CBVP-Z（協和界面科学社製）を用いて、20℃の環境下で白金プレートを放射線硬化型インクジェット組成物で濡らしたときの表面張力を確認することにより測定することができる。

【0105】

1.5. 組成物の製造方法

放射線硬化型インクジェット組成物の製造（調製）は、組成物に含有する各成分を混合し、成分が充分均一に混合するよう攪拌することにより行う。本実施形態において、放射線硬化型インクジェット組成物の調製は、調製の過程において、重合開始剤とモノマーの少なくとも一部とを混合した混合物に対して、超音波処理と加温処理の少なくとも何れかを施す工程を有することが好ましい。これにより、調製後の組成物の溶存酸素量を低減することができる。上記混合物は、少なくとも上記の成分を含むものであればよく、放射線硬化型インクジェット組成物に含む他の成分を更に含むものでも良いし、放射線硬化型インクジェット組成物に含む全ての成分を含むものでもよい。混合物に含むモノマーは、放射線硬化型インクジェット組成物に含むモノマーの少なくとも一部であればよい。

【0106】

2. インクジェット記録方法

本実施形態に係るインクジェット記録方法は、記放射線硬化型インクジェット組成物を、インクジェットヘッドから吐出して記録媒体に付着させる吐出工程と、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に対して、放射線を照射する照射工程と、を有する。これにより、記録媒体上の放射線硬化型インクジェット組成物が塗布された箇所に塗膜を形成することができる。以下、各工程に詳細について記載する。

【0107】

2. 1. 吐出工程

吐出工程では、組成物をインクジェットヘッドから吐出して記録媒体に付着させる。より具体的には、圧力発生手段を駆動させて、インクジェットヘッドの圧力発生室内に充填された組成物をノズルから吐出させる。このような吐出方法をインクジェット法ともいう。

【0108】

吐出工程において用いるインクジェットヘッドとしては、ライン方式により記録を行うラインヘッドと、シリアル方式により記録を行うシリアルヘッドが挙げられる。

【0109】

ラインヘッドを用いたライン方式では、例えば、記録媒体の記録幅以上の幅を有するインクジェットヘッドを記録装置に固定する。そして、記録媒体を副走査方向（記録媒体の縦方向、搬送方向）に沿って移動させ、この移動に連動してインクジェットヘッドのノズルからインク滴を吐出させることにより、記録媒体上に画像を記録する。

【0110】

シリアルヘッドを用いたシリアル方式では、例えば、記録媒体の幅方向に移動可能なキャリッジにインクジェットヘッドを搭載する。そして、キャリッジを主走査方向（記録媒体の横方向、幅方向）に沿って移動させ、この移動に連動してヘッドのノズル開口からインク滴を吐出させることにより、記録媒体上に画像を記録することができる。

【0111】

2. 2. 照射工程

照射工程では、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に対して、放射線を照射する。放射線が照射されると、モノマーの重合反応が開始することで組成物が硬化し、塗膜が形成される。このとき、重合開始剤が存在すると、ラジカル、酸、及び塩基などの活性種（開始種）を発生し、モノマーの重合反応が、その開始種の機能によって促進される。また、光増感剤が存在すると、放射線を吸収して励起状態となり、重合開始剤と接触することによって重合開始剤の分解を促進し、より硬化反応を達成させることができる。

【0112】

ここで、放射線としては、紫外線、赤外線、可視光線、エックス線等が挙げられる。放射線源は、インクジェットヘッドの下流に設けられた放射線源によって、組成物に対して照射する。放射線源としては、特に制限されないが、例えば、UV-LEDが挙げられる。このような放射線源を使用することで、装置の小型化やコストの低下を実現できる。紫外線源としてのUV-LEDは、小型であるため、インクジェット記録装置内に取り付けることができる。

【0113】

例えば、放射線硬化型インクジェット組成物を吐出するインクジェットヘッドが搭載されているキャリッジ（媒体幅方向に沿った両端及び／又は媒体搬送方向側）に取り付けることができる。さらに、上述の放射線硬化型インクジェット組成物の組成に起因して低エネルギーかつ高速での硬化を実現できる。照射エネルギーは、照射時間に照射強度を乗じて算出される。そのため、照射時間を短縮することができ、印刷速度が増大する。一方、照射強度を減少させることもできる。これにより、印刷物の温度上昇を低減できるので、硬化膜の低臭気化にも繋がる。

【0114】

3. 記録物

本実施形態の記録物は、記録媒体上に上記放射線硬化型インクジェット組成物が付着し、硬化したものである。上記組成物が良好な柔軟性と密着性を有することにより、切り出しや折り曲げ等の後加工を施した際に塗膜のひび割れや欠けを抑制することができる。そのため、本実施形態の記録物は、サイン用途などに好適に用いることができる。

【0115】

記録媒体の素材としては、特に限定されないが、例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のプラスチック類及びこれらの表面が加工処理されているもの、ガラス、紙、金属、木材等が挙げられる。

10

【0116】

またその記録媒体の形態も、特に限定されるものではない。例えばフィルム、ボード、布等が挙げられる。

【実施例】

【0117】

以下、本発明を、実施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。

【0118】

1. インクジェット組成物の調製

20

まず、色材、分散剤、各モノマーの一部を秤量して顔料分散用のタンクに入れ、タンクに直径1mmのセラミック製ビーズミルを入れて攪拌することにより、色材をモノマー中に分散させた顔料分散液を得た。次いで、表1に記載の組成となるように、ステンレス製容器である混合物用タンクに、残りのモノマー、重合開始剤及び重合禁止剤を入れ、混合攪拌して完全に溶解させた後、上記で得られた顔料分散液を投入して、さらに常温で1時間混合攪拌し、さらに5μmのメンブランフィルターでろ過することにより各例の放射線硬化型インクジェット組成物を得た。なお、表中の各例に示す各成分の数値は特段記載のない限り質量%を表す。

【0119】

30

40

50

【表 1】

	組成 (質量%)	Tg (℃)	実施例												比較例						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4		
	単官能モノマー	PEA	-22	42.2	40.2	38.2	35.9	37.2	34.2	35.2	38.2	32.2	37.7	34.5	36.2	34.5	38.5	44.3	47.2	46.2	
		NVC	90	0.0	0.0	0.0	0.0	9.0	12.0	0.0	0.0	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	13.7	20.0	24.0	0.0	
		ACMO	145	12.0	12.0	12.0	12.0	10.0	0.0	0.0	0.0	20.0	0.0	13.5	0.0	12.0	0.0	23.0	22.9	10.0	0.0
		IBXA	94	22.0	22.0	20.0	0.0	14.0	15.0	20.0	0.0	0.0	0.0	30.0	28.7	22.0	28.7	0.0	0.0	0.0	20.0
		DOPA	110	5.0	7.0	11.0	25.7	11.0	20.0	26.0	15.0	21.0	0.0	18.0	8.0	18.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.0
		TBCHA	38	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0	3.0	3.0	11.0	6.0	3.0	3.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	3.0	3.0
		VEEA	39	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	7.0	0.0	10.0	0.0	1.0	1.0	
		DPGDA	104	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		オリゴマー	27	2.0	2.0	2.0	5.6	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.0	2.0	2.0
		重合開始剤	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	物性	重合禁止剤	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		スリップ剤	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		BYK-UV3500	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		カーボンブラック	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		顔料	-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		酸化チタン	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		solspense36000	-	96.6	96.6	96.6	90.1	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6	89.7	96.6	86.2	100.0	96.6	96.6
		単官能モノマーの重合性化合物に対する割合 (質量%)	-	42	45	48	49	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	32	31	31
		ガラス転移温度の加重平均温度 (℃)	-	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	C	A	C	B	B
		硬化性	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	評価項目	保存安定性	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	A	A	A	A
		柔軟性	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	D	A	A	A
		密着性	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	D	A	A	A
		耐擦過性	-	C	C	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	D	D	D

【0120】

表 1 中で使用した略号や製品の成分は、以下の通りである。

【0121】

<単官能モノマー>

- ・PEA (商品名「ビスコート#192、大阪有機化学工業株式会社製、フェノキシエチルアクリレート」)
- ・NVC (ISP ジャパン株式会社製、N-ビニルカプロラクタム)
- ・ACMO (KJ ケミカルズ株式会社製、アクリロイルモルフォリン)
- ・IBXA (大阪有機化学工業株式会社製、イソボルニルアクリレート)

- ・DCPA（日立化成社製、ジシクロペンテニルアクリレート）
- ・TBCHA（商品名「SR217」、サートマー株式会社製、tertブチルシクロヘキサノールアクリレート）

<多官能モノマー>

- ・VEEA（株式会社日本触媒製、アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル）
- ・DPGDA（商品名「SR508」、サートマー株式会社製、ジプロピレングリコールジアクリレート）

<オリゴマー>

- ・CN991（サートマー株式会社製、2官能ウレタンアクリレートオリゴマー）

<重合開始剤>

- ・Irg. 819（商品名「IRGACURE 819」BASF社製、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド）
- ・TPO（商品名「IRGACURE TPO」、BASF社製、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド）

<重合禁止剤>

- ・MEHQ（商品名「p-メトキシフェノール」、関東化学株式会社製、ヒドロキノンモノメチルエーテル）

<スリップ剤>

- ・BYK-UV3500（BYK Additives & Instruments社製、アクリロイル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン）

<色材（顔料）>

- ・カーボンブラック（商品名「MA-100」、三菱化学株式会社製）

<分散剤>

- ・Solsperser 36000（Lubrizol社製、高分子分散剤）。

【0122】

表1中、「単官能モノマー割合」は、重合性化合物の総量に対する、単官能モノマーの含有量を表す。重合性化合物として、具体的には、表1中の単官能モノマー、多官能モノマー、2官能ウレタンアクリレートを指す。

【0123】

表1中、物性欄の、「ガラス転移温度」は、重合性化合物の含有質量比を重みとする、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均を表す。

【0124】

2. 評価方法

2.1. 硬化性

綿棒加重タック性評価を行った。具体的にはPVCメディアにバーコーターでインク組成物の塗布厚が10 μmになるようにインク組成物を塗布し、所定の照射強度で0.04 sec/cmの速度で、紫外線を照射した。その際、光源としては、395 nmにピーク波長を有するLEDを用いた。そして、塗膜表面を綿棒で擦り、綿棒が着色しない照射強度を基準に硬化性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

- A：照射強度が0.5 W/cm²未満
- B：照射強度が0.5 W/cm²以上1.1 W/cm²未満
- C：照射強度が1.1 W/cm²以上2.5 W/cm²未満
- D：照射強度が2.5 W/cm²以上

【0125】

2.2. 保存安定性の評価

インク組成物をサンプル瓶に入れ、室温25℃で1週間放置し、放置前後の組成物の状態を目視にて確認し、保存安定性を評価した。評価基準を以下に示す。

（評価基準）

- A：沈降は認められない。
- B：沈降が認められた。

10

20

30

40

50

【0126】

2.3. 柔軟性の評価

バーコーターで、各放射線硬化型インクジェット組成物を塩ビフィルム（JT5829R、MACtac社製）上に、厚さ10 μ mになるよう塗布した。次いで、メタルハライドランプ（アイグラフィックス社製）を用いて、400mJ/cm²のエネルギーで硬化させて塗膜を形成した。上記塗膜を形成した塩ビフィルムの剥離紙を剥がし、幅1cm、長さ8cmの短冊状に切り出して試験片を作製した。各試験片について、引張試験機（TENSILON、ORIENTEC社製）を用いて柔軟性としての伸び率を測定した。伸び率は、5mm/minで引っ張った時、クラックが発生した時点での数値とした。その数値は{(クラック時の長さ-延伸前の長さ)/延伸前の長さ×100}より算出した。

10

評価基準を以下に示す。

(評価基準)

- A：300%以上
- B：250%以上300%未満
- C：200%以上250%未満
- D：200%未満

【0127】

2.3. 密着性の評価

記録媒体としてポリプロピレンボード（Corplast社製）及びポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製）をそれぞれ用いたこと以外は、上記柔軟性の評価と同様にして、それぞれのフィルム上に硬化後の塗膜を作製した。得られた塗膜に対して、JIS K5600-5-6に準じてクロスカット試験の評価を行った。

20

【0128】

より具体的には、カッターで、塗膜に対して垂直になるように切込み工具の刃を当てて、切込み間の距離が1mmのマス目を入れて、10×10マスの格子を作った。格子に、約75mmの長さの透明付着テープ（幅25mm）を貼り付け、硬化膜が透けて見えるように十分指でテープを擦った。次に、テープを貼り付けて5分以内に、60°に近い角度で、0.5～1.0秒で確実にテープを硬化膜から引き剥がして、格子の状態を目視にて観察した。評価基準は下記のとおりである。

(評価基準)

- A：ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルムともに、格子に硬化膜の剥離は認められなかった。
- B：ポリプロピレンフィルム又はポリエチレンテレフタレートフィルムの一方において、格子の50%未満に硬化膜の剥離が認められた。
- C：ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルムともに、格子の50%未満に硬化膜の剥離が認められた。
- D：ポリプロピレンフィルム又はポリエチレンテレフタレートフィルムの一方において、格子の50%以上に硬化膜の剥離が認められた。
- E：ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンテレフタレートフィルムともに、格子の50%以上に硬化膜の剥離が認められた。

30

【0129】

2.4. 耐擦過性の評価

上記柔軟性の評価において作製した、硬化後の塗膜に対して、JIS R3255に準じてマイクロスクラッチ試験の評価を行った。測定には超薄膜スクラッチ試験機（CSR-5000、ナノテック社製）を用いて耐擦過性としての耐荷重を測定した。耐荷重は荷重をかけながらマイクロスクラッチを行い、触針がメディア面に達した時の荷重とした。耐荷重が大きい程、耐擦性に優れる。測定は触針スタイラス径：15 μ m、振幅：100 μ m、スクラッチ速度：10 μ m/secで行った。評価基準は下記のとおりである。

40

(評価基準)

- A：30mN/cm²以上

50

B : 25 mN / cm² 以上 30 mN / cm² 未満

C : 20 mN / cm² 以上 25 mN / cm² 未満

D : 20 mN / cm² 未満

【0130】

各放射線硬化型インクジェット組成物をインクジェットプリンターPX-G930（セイコーエプソン社）に充填して記録を行った。各放射線硬化型インクジェット組成物について、インクジェット吐出が可能であり、画像形成が可能であることを確認した。

【0131】

3. 評価結果

表1に、各例で用いた放射線硬化型インクジェット組成物の組成、並びに評価結果を示した。表1から、単官能モノマーを重合性化合物の総量に対して、87質量%以上含み、単官能モノマーが、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを含み、各重合性化合物の含有質量比を重みとする、各重合性化合物のホモポリマーのガラス転移温度の加重平均が、42℃以上である実施例1から実施例13の放射線硬化型インクジェット組成物は、柔軟性と、密着性と、耐擦過性とがいずれもC以上となり、良好であった。

【0132】

詳しくは、各実施例と比較例1とを比較すると、単官能モノマーの割合が重合性化合物全体に対して87質量%以上であることにより、柔軟性と密着性とが向上することがわかる。また、各実施例と比較例2とを比較すると、多環炭化水素基を有する単官能アクリレートを用いることにより、耐擦過性が向上することが分かる。さらに、各実施例と比較例3～4とを比較すると、ガラス転移温度の加重平均が42℃以上であることにより、耐擦過性が向上することが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

コーエブソン株式会社内

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特表2015-533897 (JP, A)
特開2008-214395 (JP, A)
特開2008-189887 (JP, A)
特開2009-215461 (JP, A)
特開2017-155181 (JP, A)
特開2011-168735 (JP, A)
特開2013-237834 (JP, A)
特開2015-224340 (JP, A)
特開2017-149825 (JP, A)
特開2013-227515 (JP, A)
特開2017-141381 (JP, A)
特開2011-168685 (JP, A)
特開2017-019939 (JP, A)
特開2016-196134 (JP, A)
特開2014-148673 (JP, A)
特開2017-095531 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D 11/38
B41J 2/01
B41M 5/00