

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7435121号
(P7435121)

(45)発行日 令和6年2月21日(2024.2.21)

(24)登録日 令和6年2月13日(2024.2.13)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 9 D 11/30 (2014.01)	C 0 9 D	11/30	
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J	2/01	5 0 1
	B 4 1 J	2/01	1 2 9

請求項の数 10 (全21頁)

(21)出願番号	特願2020-53854(P2020-53854)	(73)特許権者	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(22)出願日	令和2年3月25日(2020.3.25)	(74)代理人	100179475 弁理士 仲井 智至
(65)公開番号	特開2021-155465(P2021-155465 A)	(74)代理人	100216253 弁理士 松岡 宏紀
(43)公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	(74)代理人	100225901 弁理士 今村 真之
審査請求日	令和5年2月16日(2023.2.16)	(72)発明者	中村 潔 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ コーエプソン株式会社内
		(72)発明者	齋藤 徹 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ コーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 放射線硬化型インクジェット組成物及びインクジェット方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合性化合物と、光重合開始剤とを含む放射線硬化型インクジェット組成物であって、前記重合性化合物が、下記一般式(I)で表わされるビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートと、多環炭化水素基を有する単官能モノマーと、を含み、

該ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートの含有量が、前記放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、15質量%以上であり、

前記多環炭化水素基を有する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、10質量%以上であり、

前記光重合開始剤が、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを含み、

前記放射線硬化型インクジェット組成物は顔料を含む、

放射線硬化型インクジェット組成物。



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

【請求項2】

前記2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量が、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、2.0質量%以上である、

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】

前記ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートの含有量が、前記放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、50質量%以下である、

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】

前記重合性化合物が、芳香族系単官能モノマーを含み、

該芳香族系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、5.0～30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 5】

前記重合性化合物が、多官能(メタ)アクリレートモノマーを含む、

請求項 1 に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

10

【請求項 6】

前記重合性化合物が、ウレタンアクリレートオリゴマーを含む、

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 7】

前記光重合開始剤が、前記 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチル以外のアシルフォスフィンオキサイド系開始剤を含む、

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 8】

2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル又はその誘導体を含む、

請求項 1 に記載の放射線硬化型インクジェット組成物。

20

【請求項 9】

蛍光増白剤を含む、

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 10】

請求項 1～9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液体噴射ヘッドで吐出して記録媒体に付着させる吐出工程と、

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、

インクジェット方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット組成物及びインクジェット方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、比較的単純な装置で、高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。その中で、放射線が照射されることにより硬化するインクジェット組成物の塗膜の硬化性等について種々の検討がなされている。例えば、特許文献 1 には、薄膜状の硬化膜及び厚膜状の硬化膜の双方において、硬化性に優れた紫外線硬化型インクジェット用インク組成物を提供することを目的として、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートと、芳香環骨格を有する単官能(メタ)アクリレートと、光重合性開始剤と、を含む紫外線硬化型インクジェット組成物が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2012-126885号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 4 】

特許文献 1 に記載のビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートは、低粘度であり、かつ硬化性に優れるという利点を有する。しかしながら、一方で、常温で固体である光重合開始剤を溶解し難いという問題があることが分かってきた。そこで、特許文献 1 に記載のように、光重合開始剤の溶解性の観点から、フェノキシエチルアクリレートなどの芳香族系モノマーを用いることが考えられる。しかしながら、このような芳香族系モノマーは比較的粘度が高く、ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートによる低粘度化の利点を損なう恐れがある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明の放射線硬化型インクジェット組成物は、重合性化合物と、光重合開始剤とを含み、重合性化合物が、下記一般式（I）で表わされるビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートを含み、ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートの含有量が、放射線硬化型インクジェット組成物の総量に対して、15質量%以上であり、光重合開始剤が、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを含む。



（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。）

【 0 0 0 6 】

また、本発明のインクジェット方法は、上記放射線硬化型インクジェット組成物を液体噴射ヘッドで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。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 7 】

【図 1】本実施形態のシリアル方式のインクジェット装置を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

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

【 0 0 0 9 】

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。

【 0 0 1 0 】

1. 放射線硬化型インクジェット組成物

本実施形態の放射線硬化型インクジェット組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）は、重合性化合物と、光重合開始剤とを含み、重合性化合物が、下記一般式（I）で表わされるビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートを含み、ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートの含有量が、組成物の総量に対して、15質量%以上であり、光重合開始剤が、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを含む。



（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。）

【 0 0 1 1 】

また、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、上記以外の重合性化合物と、上記以外の光重合開始剤、重合禁止剤、増感剤、蛍光増白剤、レベリング剤、色材などを含んでもよい。

【0012】

ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートは、低粘度かつ硬化性に優れるという利点を有する一方で、常温で固体である光重合開始剤を溶解し難いという問題があることが分かってきた。そこで、従来のビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートを含む放射線硬化型インクジェット組成物においては、光重合開始剤の溶解性の観点から、フェノキシエチルアクリレートなどの芳香族系モノマーが併用されていた。

【0013】

しかしながら、このような芳香族系モノマーは、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートよりも粘度が高いため、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートによる低粘度化と相反し得る。さらに、光重合開始剤の溶解性の観点から芳香族系モノマーの使用量を比較的多くすると、相対的に他のモノマーの使用量を少なくする必要があり、インク塗膜の所望の物性を達成するために必要なモノマー組成を実現し難いという問題がある。

【0014】

これに対して、本実施形態においては、常温で液体の重合開始剤である2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを用いる。これにより、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートが光重合開始剤の溶解性に劣るという問題や、芳香族系モノマーによって光重合開始剤を溶解させるという制限を解消することができる。また、その結果として、本実施形態においては放射線硬化型インクジェット組成物の粘度をより低下させることが可能となり、かつ、モノマー設計の自由度を確保できるため、得られるインク塗膜の物性をより向上させることができる。

【0015】

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、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。

【0016】

また、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、電子線、赤外線、可視光線、エックス線、活性エネルギー線等が挙げられる。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。

【0017】

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、及び製造方法について説明する。

【0018】

1.1. 重合性化合物

本実施形態においては、放射線を照射することにより硬化する化合物を総じて重合性化合物という。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。

【0019】

本実施形態の組成物は、重合性化合物として、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレートを含み、必要に応じて他の重合性化合物を含んでもよい。他の重合性化合物としては、特に制限されないが、例えば、単官能モノマー、ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレート以外のその他の多官能モノマー、ウレタンオリゴマーなどのオリゴマーなどが挙げ

10

20

30

40

50

られる。

【 0 0 2 0 】

1 . 1 . 1 . ビニルエーテル基含有 (メタ) アクリレート

下記式 (I) 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も可能となる。



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

10

【 0 0 2 1 】

上記式 (I) 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。

20

【 0 0 2 2 】

上記式 (I) 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 ~ 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。

【 0 0 2 3 】

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、以下に制限されないが、例えば、カルボキシル基、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、以下に制限されないが、例えば水酸基、ハロ基が挙げられる。

30

【 0 0 2 4 】

式 (I) の化合物の具体例としては、特に制限されないが、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 *o* - 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

40

50

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 - (ビニロキシエト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 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 2 - (イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ) エチル、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、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、V E E A ということもある。

【 0 0 2 5 】

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 6 5 質量 % 以下であり、より好ましくは 5 5 質量 % 以下であり、さらに好ましくは 5 0 質量 % 以下であり、特に好ましくは 4 5 質量 % 以下である。また、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、1 5 質量 % 以上であり、好ましくは 2 0 質量 % 以上であり、より好ましくは 2 5 質量 % 以上であり、さらに好ましくは 3 0 質量 % 以上である、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 1 5 質量 % 以上であることにより、硬化性がより向上し、組成物の粘度が低下し、吐出安定性がより向上する。また、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 6 5 質量 % 以下であることにより、塗膜の密着性がより向上する傾向にある。

【 0 0 2 6 】

1 . 1 . 2 . 単官能モノマー

単官能モノマーとしては、特に制限されないが、例えば、芳香族系単官能モノマー、窒素含有単官能モノマー、多環炭化水素基を有する単官能モノマーが挙げられる。このようなモノマーを用いることにより、組成物の硬化性、塗膜の耐擦性、延伸性、及び密着性がより向上する傾向にある。

【 0 0 2 7 】

1 . 1 . 1 . 1 . 芳香族系単官能モノマー

芳香族系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 E O 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。

【 0 0 2 8 】

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。このような芳香族系単官能モノマーを用いることにより、固体の光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。そのため、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルに加えて、常温で固体のアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤やチオキサントン系光重合開始剤を併用する場合にその溶解性が良好となる傾向にある。

【 0 0 2 9 】

芳香族系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0質量%超過であり、より好ましくは5.0質量%以上であり、さらに好ましくは10質量%以上であり、さらにより好ましくは15質量%以上である。また、芳香族系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50質量%以下であり、より好ましくは35質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下であり、よりさらに好ましくは28質量%以下であり、さらにより好ましくは25質量%以下である。なお、芳香族系単官能モノマーは、検出限界以下又は含まれないようにしてもよい。本実施形態においては、後述する2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを用いることにより、従来の固体光重合開始剤の溶解性の問題を解消することができる。そのため、光重合開始剤の溶解性を目的とする芳香族系単官能モノマーの添加量を低減することが可能となり、それによって、組成物の重合性化合物の組成をより柔軟に設計することができる。その結果として、塗膜の密着性や耐擦性がより向上する傾向にある。また、芳香族系単官能モノマーの含有量を上記範囲で含むことにより、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルに加えて、固体の光重合開始剤を併用する場合にその溶解性が向上する傾向にある。

【 0 0 3 0 】

1. 1. 1. 2. 窒素含有単官能モノマー

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。

【 0 0 3 1 】

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い。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、塗膜の耐擦性、柔軟性、及び密着性がより向上する傾向にある。

【 0 0 3 2 】

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3.0~17質量%であり、より好ましくは5.0~15質量%であり、さらに好ましくは7.0~12質量%である。組成物の総量に対する窒素含有単官能モノマーの含有量が上記範囲内であることにより、組成物の粘度を低く抑えつつ、塗膜の密着性及び耐擦性がより向上する傾向にある。

【 0 0 3 3 】

1. 1. 1. 1. 多環炭化水素基を有する単官能モノマー

多環炭化水素基を有する単官能モノマーとしては、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

10

20

30

40

50

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、多環炭化水素基を有するアクリレートが好ましく、イソボルニルアクリレートがより好ましい。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。

【0034】

多環炭化水素基を有する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5～40質量%であり、より好ましくは10～40質量%であり、さらに好ましくは15～35質量%である。組成物の総量に対する多環炭化水素基を有する単官能モノマーの含有量が上記範囲内であることにより、塗膜の耐擦過性がより向上する傾向にある。

【0035】

1.1.3. その他の多官能モノマー

ビニルエーテル基含有(メタ)アクリレート以外の多官能モノマーとしては、特に制限されないが、例えば、多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0036】

その他の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5.0～35質量%であり、より好ましくは7.0～30質量%であり、さらに好ましくは10～27質量%である。組成物の総量に対するその他の多官能モノマーの含有量が上記範囲内であることにより、塗膜の耐擦性、延伸性、及び密着性がより向上する傾向にある。

【0037】

以下、その他の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制限されるものではない。

【0038】

1.1.4.1. 多官能(メタ)アクリレート

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、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(DPGDA)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(TPGDA)、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、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、及びポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリレート;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(DPHA)、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)アクリレート等の3官能以上の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0039】

このなかでも、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(DPGDA)、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(TPGDA)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(DPHA)がより好ましく、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(DPGDA)がさらに好ましい。このような多官能(メタ)アクリレートを用いることにより、硬化性がより向上し、粘度がより低下する傾向にある。

【0040】

10

20

30

40

50

多官能(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5.0~35質量%であり、より好ましくは7.0~30質量%であり、さらに好ましくは10~27質量%である。組成物の総量に対する多官能(メタ)アクリレートの含有量が上記範囲内であることにより、硬化性がより向上し、粘度がより低下する傾向にある。

【0041】

1.1.4.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以下のものをモノマーと定義する。

10

【0042】

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。

【0043】

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官能以下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。このようなオリゴマーを用いることにより、粘度がより低下し、硬化性及び密着性がより向上する傾向にある。

20

【0044】

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1.0~15質量%であり、より好ましくは1.0~10質量%であり、さらに好ましくは2.0~7.0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、粘度がより低下し、硬化性及び密着性がより向上する傾向にある。

【0045】

1.2. 光重合開始剤

光重合開始剤としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを用い、必要に応じて、その他の光重合開始剤を用いてもよい。常温で液体である2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを用いることにより、常温で固体である光重合開始剤の溶解性に関する問題を根本から解決することができる。なお、以下において、単に「アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤」という時は、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチル以外のアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を意味するものとする。

30

【0046】

2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量は、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1.0質量%以上であり、さらに好ましくは2.0質量%以上であり、よりさらに好ましくは2.5質量%以上であり、さらに好ましくは3.0質量%以上である。組成物の総量に対する2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量が0.5質量%以上であることにより、組成物の硬化性がより向上し、また、他の光重合開始剤を用いるとした場合においても他の光重合開始剤の使用量が相対的に減少するため、光重合開始剤の溶解性がより向上する傾向にある。

40

【0047】

また、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは17.5質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、さらに好ましくは12.5質量%以下であり、よりさらに好ましくは10質量%以下であり、さらに好ましくは7.5質量%以下である。組成物の総量に対する

50

2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量が 17.5 質量% 以下であることにより、組成物の粘度がより低下する傾向にある。

【0048】

さらに、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量は、光重合開始剤の総量に対して、好ましくは 10 ~ 100 質量% であり、より好ましくは 20 ~ 80 質量% であり、さらに好ましくは 30 ~ 60 質量% である。光重合開始剤の総量に対する 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルの含有量が上記範囲内であることにより、組成物の硬化性がより向上し、また、他の光重合開始剤を用いるとした場合においても他の光重合開始剤の使用量が相対的に減少するため、光重合開始剤の溶解性がより向上する傾向にある。また、組成物の粘度もより低下する傾向にある。

10

【0049】

その他の光重合開始剤としては、放射線を照射することにより活性種を生じるものであれば特に制限されないが、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アルキルフェノン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤等の公知の光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光重合開始剤及びチオキサントン系光重合開始剤が好ましく、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤がより好ましい。このような光重合開始剤を用いることにより、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。光重合開始剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0050】

その他の光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 1.0 ~ 10.0 質量% であり、より好ましくは 1.0 ~ 8.0 質量% であり、さらに好ましくは 2.0 ~ 7.0 質量% である。その他の光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光重合開始剤の溶解性がより向上する傾向にある。

【0051】

また、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを含む光重合開始剤の総含有量は、好ましくは 5.0 ~ 19 質量% であり、より好ましくは 7.0 ~ 17 質量% であり、さらに好ましくは 10 ~ 15 質量% である。光重合開始剤の総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光重合開始剤の溶解性がより向上する傾向にある。

30

【0052】

アシルフォスフィンオキサイド系光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。

【0053】

このようなアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤の市販品としては、例えば、例えば、Omni rad 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) 等が挙げられる。

40

【0054】

アシルフォスフィンオキサイド系光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 2.0 質量% 以上であり、より好ましくは 2.0 ~ 15 質量% であり、さらに好ましくは 2.0 ~ 12 質量% である。アシルフォスフィンオキサイド系光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光重合開始剤の溶解性がより向

50

上する傾向にある。

【 0 0 5 5 】

チオキサントン系光重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、及び2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン - 9 - オン、カルボキシメトキシチオキサントンとポリテトラメチレングリコールのジエステル、1 , 3 - ジ ({ - [1 - クロロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 4 - イル] オキシ } アセチルポリ [オキシ (1 - メチルエチレン)]) オキシ) - 2 , 2 - ビス ({ - [1 - クロロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントン - 4 - イル] オキシ } アセチルポリ [オキシ (1 - メチルエチレン)]) オキシメチルプロパンが挙げられる。

10

【 0 0 5 6 】

アルキルフェノン系光重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、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 - メチルプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 , 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンが挙げられる。

【 0 0 5 7 】

ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノンが挙げられる。

20

【 0 0 5 8 】

1 . 3 . 蛍光増白剤

蛍光増白剤は、特に制限されないが、例えば、3 0 0 ~ 4 5 0 n m 付近の波長の光を吸収し、4 0 0 ~ 5 0 0 n m 付近の波長の光を発光することができる。このような蛍光増白剤としては、特に制限されないが、例えば、ナフタレンベンゾオキサゾリル誘導体、チオフェンベンゾオキサゾリル誘導体、スチルベンベンゾオキサゾリル誘導体、クマリン誘導体、スチレンピフェニル誘導体、ピラゾロン誘導体、スチルベン誘導体、ベンゼン及びピフェニルのスチリル誘導体、ビス (ベンザゾール - 2 - イル) 誘導体、カルボスチリル、ナフタルイミド、ジベンゾチオフェン - 5 , 5 ' - ジオキシドの誘導体、ピレン誘導体、及びピリドトリアゾールが挙げられる。これらは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

【 0 0 5 9 】

蛍光増白剤の市販品としては、例えば、TELALUX OB、TELALUX KCB等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

蛍光増白剤の含有量は、組成物の総量に対して、好ましくは0 . 1 ~ 1 質量%であり、より好ましくは0 . 1 ~ 0 . 5 質量%である。蛍光増白剤の含有量が上記範囲内であることにより、組成物の硬化性がより向上する傾向にある。

40

【 0 0 6 1 】

1 . 4 . 重合禁止剤

重合禁止剤としては、以下に制限されないが、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 - オキシル、ヒドロキノン、クレゾール、t - プチルカテコール、3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシトルエン、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t - プチルフェノール)、2 , 2 ' - メチレンビス (4 - エチル - 6 - プチルフェノール)、及び4 , 4 ' - チオビス (3 - メチル - 6 - t - プチルフェノール)、ヒンダードアミン化合物、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル (TEMPO)

50

、または 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシルの誘導体などが挙げられる。

【0062】

このなかでも、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル又はその誘導体が好ましい。このような重合禁止剤を含むことにより、組成物の常温及び低温における保存安定性がより向上する傾向にある。2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシルの誘導体としては、特に制限されないが、例えば、4 - アセトアミド - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - アミノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - カルボキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - (2 - クロロアセトアミド) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - シアノ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - ヒドロキシベンゾエート - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - (2 - ヨードアセトアミド) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - イソチオシアネート - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル、4 - (2 - プロピニルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシルが挙げられる。このなかでも、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシルがより好ましい。このような重合禁止剤を用いることにより、組成物の保存安定性がより向上する傾向にある。

【0063】

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 0.1 ~ 0.5 質量%であり、より好ましくは 0.1 ~ 0.3 質量%である。重合禁止剤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する傾向にある。

【0064】

1.5. レベリング剤

レベリング剤としては、特に制限されないが、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、及びシリコン系界面活性剤が挙げられる。

【0065】

アセチレングリコール系界面活性剤としては、特に制限されないが、例えば、2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール及び 2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオールのアルキレンオキサイド付加物、並びに 2, 4 - ジメチル - 5 - デシン - 4 - オール及び 2, 4 - ジメチル - 5 - デシン - 4 - オールのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

が挙げられる。

【0066】

フッ素系界面活性剤としては、特に制限されないが、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミンオキサイド化合物が挙げられる。

【0067】

シリコン系界面活性剤としては、ポリシロキサン系化合物、ポリエステル変性シリコンまたはポリエーテル変性オルガノシロキサン等が挙げられる。ポリエステル変性シリコンとしては、BYK - 347、348、BYK - UV3500、3510、3530 (以上、BYK Additives&Instruments社製)等が挙げられ、ポリエー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。

【0068】

レベリング剤の含有量は、組成物の総質量に対し、好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量%で

10

20

30

40

50

あり、より好ましくは0.2～0.8質量%である。レベリング剤の含有量が上記範囲内であることにより、組成物の濡れ性がより向上する傾向にある。

【0069】

1.6. その他の成分

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、顔料や染料などの色材、顔料等の分散剤等の添加剤をさらに含んでもよい。

【0070】

1.7. 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に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。

【0071】

2. インクジェット方法

本実施形態に係るインクジェット方法は、所定の液体噴射ヘッドを用いて、上記放射線硬化型インクジェット組成物を、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。

【0072】

2.1. 吐出工程

吐出工程では、加熱した組成物を液体噴射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、液体噴射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。

【0073】

吐出工程において用いる液体噴射ヘッド10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。

【0074】

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液体噴射ヘッドをインクジェット装置に固定する。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液体噴射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。

【0075】

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液体噴射ヘッドを搭載する。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。

【0076】

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、光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、光重合開始剤と接触することによって光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

10

20

30

40

50

とができる。

【0077】

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、液体噴射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、紫外線発光ダイオードが挙げられる。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。紫外線源としての紫外線発光ダイオードは、小型であるため、インクジェット装置内に取り付けることができる。

【0078】

例えば、紫外線発光ダイオードは、放射線硬化型インクジェット組成物を吐出する液体噴射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。

【0079】

3. インクジェット装置

本実施形態のインクジェット装置は、組成物を吐出するノズルと、組成物が供給される圧力室と、を備える液体噴射ヘッドと、組成物に対して放射線を照射する放射線源と、を備え、組成物として上記放射線硬化型インクジェット組成物を用いる。また、液体噴射ヘッド内またはインク流路内、あるいは記録媒体上の組成物を加熱する加熱部を有していてもよい。

【0080】

インクジェット装置の一例として、図1に、シリアルプリンタの斜視図を示す。図1に示すように、シリアルプリンタ20は、搬送部220と、記録部230とを備えている。搬送部220は、シリアルプリンタに給送された記録媒体Fを記録部230へと搬送し、記録後の記録媒体をシリアルプリンタの外に排出する。具体的には、搬送部220は、各送りローラを有し、送られた記録媒体Fを副走査方向T1へ搬送する。

【0081】

また、記録部230は、搬送部220から送られた記録媒体Fに対して組成物を吐出するインクジェットヘッド231と、付着した組成物に対して放射線を照射する放射線源232と、これらを搭載するキャリッジ234と、キャリッジ234を記録媒体Fの主走査方向S1、S2に移動させるキャリッジ移動機構235を備える。

【0082】

シリアルプリンタの場合には、インクジェットヘッド131として記録媒体の幅より小さい長さであるヘッドを備え、ヘッドが移動し、複数パス（マルチパス）で記録が行われる。また、シリアルプリンタでは、所定の方向に移動するキャリッジ234にヘッド231と放射線源232が搭載されており、キャリッジの移動に伴ってヘッドが移動することにより記録媒体上に組成物を吐出する。これにより、2パス以上（マルチパス）で記録が行われる。なお、パスを主走査ともいう。パスとパスの間には記録媒体を搬送する副走査を行う。つまり主走査と副走査を交互に行う。

【0083】

なお、図1においては放射線源がキャリッジに搭載される態様を示されているが、これに限らず、キャリッジに搭載されない放射線源を有していてもよい。

【0084】

また、本実施形態のインクジェット装置は、上記シリアル方式のプリンタに限定されず、上述したライン方式のプリンタであってもよい。

【0085】

4. 記録物

10

20

30

40

50

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延伸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。

【0086】

記録媒体の素材としては、特に制限されないが、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

【実施例】

【0087】

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

【0088】

1. インクジェット組成物の調製

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、光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5 μ m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。表中の各例に示す各成分の数値は質量%を表す。また、図1に示すようなインクジェットプリンターを用い、表1に示した各インクジェット組成物をポリカーボネートフィルムに記録したところ、良好に記録できたことを確認した。

20

【0089】

<色材>

・Pigment Blue 15:3

30

<分散剤>

・Solsperser 36000 (Lubrizol社製、高分子分散剤)

<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)

・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 (大阪祐久化学工業カピ株式会社製、イソボルニルアクリレート)

<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)

40

・TPGDA (商品名「ビスコート#310HP」、大阪有機化学工業株式会社製、トリプロピレングリコールジアクリレート)

・DPHA (商品名「A-DPH」、新中村化学工業社製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)

<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)

<光重合開始剤>

・Omnirad 819 (IGM Resins B.V.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サイド)

50

- ・ T P O (商品名「IRGACURE T P O」、B A S F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サイド)
- ・ T P O - L (L A M B S O N製、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチル)
- ・ O m n i r a d 1 2 7 (I G M R e s i n s B . V .製、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 - メチルプロパン - 1 - オン)
- ・ S S - P I 7 0 1 (三洋貿易株式会社製、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン)
- ・ O M N I P O L T X (I G M R e s i n製、カルボキシメトキシチオキサントンとポリテトラメチレングリコールのジエステル)
- ・ S p e e r c u r e 7 0 1 0 (L A M B S O N製、1, 3 - ジ({ - [1 - クロロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントエン - 4 - イル]オキシ}アセチルポリ[オキシ(1 - メチルエチレン)])オキシ) - 2, 2 - ビス({ - [1 - クロロ - 9 - オキソ - 9 H - チオキサントエン - 4 - イル]オキシ}アセチルポリ[オキシ(1 - メチルエチレン)])オキシメチルプロパン)
- ・ D E T X (商品名「Speedcure DETX」、L A M B S O N社製、2, 4 - ジエチルチオキサントエン - 9 - オン)

10

<重合禁止剤>

- ・ M E H Q (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)
- ・ L A - 7 R D (商品名「アデカスタブ LA - 7 R D」、A D E K A社製、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシル)

20

<蛍光増白剤>

- ・ T E L A L U X K C B (クラリアントジャパン社製、1, 4 - ビス(2 - ベンゾオキサゾリル)ナフタレン)

<レベリング剤>

- ・ B Y K - U V 3 5 0 0 (B Y K A d d i t i v e s & I n s t r u m e n t s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)

【0090】

30

2. 評価方法

2.1. 粘度の評価

回転粘度計(製品名「レオメーターMCR - 301」、アントンパール社製)を用いて、20 の環境下で、各放射線硬化型インクジェット組成物の粘度を測定した。評価基準は下記のとおりである。

(評価基準)

- A: 粘度が10 m P a · s 未満
- B: 粘度が10 m P a · s 以上、15 m P a · s 未満
- C: 粘度が15 m P a · s 以上

【0091】

40

2.2. 硬化性の評価

綿棒加重タック性評価を行った。具体的にはポリ塩化ビニルメディアにバーコーターでインクジェット組成物の塗布厚が10 μ mになるように各放射線硬化型インクジェット組成物を塗布し、所定の照射強度で0.04 s e c / c mの速度で、紫外線を照射した。その際、光源としては、395 n mにピーク波長を有するL E D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エネルギー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。

(評価基準)

- A: 照射エネルギーが200 m J / c m²未満
- B: 照射エネルギーが200 m J / c m²以上350 m J / c m²未満

50

C：照射エネルギーが 350 mJ/cm^2 以上

【0092】

2.3. 密着性の評価

上記延伸性の評価と同様にして、ポリ塩化ビニル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 K 5600 - 5 - 6に準じてクロスカット試験の評価を行った。

【0093】

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 1 mm のマス目を入れて、 10×10 マスの格子を作った。格子に、約 75 mm の長さの透明付着テープ（幅 25 mm ）を貼り付け、硬化膜が透けて見えるように十分に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、 $0.5 \sim 1.0$ 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：格子の 10% 未満に硬化膜の剥離が認められた。

B：格子の 10% 以上 35% 未満に硬化膜の剥離が認められた。

C：格子の 35% 以上に硬化膜の剥離が認められた。

【0094】

2.4. 耐擦性の評価

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ポリ塩化ビニルフィルム（JT 5829R、Mactac社製）上に、厚さ $10\ \mu\text{m}$ になるよう塗布した。次いで、メタルハイドランプ（アイグラフィックス社製）を用いて、 400 mJ/cm^2 のエネルギーで硬化させて塗膜を形成した。その後、JIS K 5701（ISO 11628）（平版印刷に用いられるインク、展色試料、及び印刷物を試験する方法について規定。）に準じて、学振式摩擦堅牢度試験機（テスター産業社（TESTER SANGYO CO., LTD.）製）を用いて、耐擦性の評価を行った。具体的には、塗膜の表面に金巾を乗せ、荷重 500 g をかけて50回擦り、擦った後の、上記記録物の硬化面の剥離を目視にて比較した。評価基準は下記のとおりである。

（評価基準）

A：金巾の汚れおよび画像面の剥離やキズは見られなかった。

B：金巾の汚れ、画像面の剥離やキズのうち少なくとも一方が見られた。

【0095】

2.5. 保存安定性

各放射線硬化型インクジェット組成物をガラス瓶に充填し、 60° で14日間保管した。その保管前後の粘度を測定することで、保管前後の粘度変化を確認した。評価基準を以下に示す。

（評価基準）

A：増粘率が 10% 未満

B：増粘率が 10% 以上

【0096】

2.6. 低温保存性

各放射線硬化型インクジェット組成物をガラス瓶に充填し、 -20° で7日間保管した。その保管前後の放射線硬化型インクジェット組成物の性状を目視にて確認した。評価基準を以下に示す。

（評価基準）

A：異物の発生が認められなかった。

B：異物の発生が認められた。

【0097】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例											比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	
色材	Pigment Blue 15:3	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
分散剤	Solsperse36000	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
多官能モノマー	VEEA	15.0	15.0	40.0	15.0	15.0	30.0	30.0	30.0	30.0	50.0	60.0	15.0	40.0	15.0	10.0	
	DPGDA	20.0	10.0	15.0	15.0	10.0	10.0	10.0	11.5	10.0	16.4	6.4	20.0	46.4	20.0	20.0	
	TPGDA			10.0	10.0												
	DPHA									5.0	3.0						
単官能モノマー	PEA	47.4	30.0	0.0	30.0	30.0	30.0	30.0	25.0	25.0	20.0	20.0	47.4		47.4	47.4	
	ACMO								10.0		10.0						
	IBXA		33.4	21.4	16.2	33.6	18.5	9.6	10.0	9.2				4.0	4.0	5.0	
オリゴマー	CN991				5.0												
光重合開始剤	Omnirad 819	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	6.0		3.0	5.0	5.0	4.0	6.0		4.0	
	TPO												10.0		10.0	10.0	
	TPO-L	10.0	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	1.0	15.0	3.0	5.0	5.0					
	DETX	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2		0.1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	Omnirad 127										1.0						
	SB-PI 701										1.0						
	OMNIPOL TX										0.5						
	Speercure7010										0.5						
禁止剤	MEHQ	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	
	LA-7RD	0.1	0.1	0.1		0.1	0.0	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
蛍光増白剤	KCB	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
レベリング剤	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	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
評価項目	インク粘度	B	B	A	B	B	A	B	A	A	A	A	C	B	B	C	
	硬化性	A	A	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	C	C	C	
	密着性	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	C	A	C	A	B	
	耐擦性	B	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	B	A	B	B	
	保存性	A	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A	B	A	B	B	
	低温保存性	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	B	B	B	A	

10

20

30

【 0 0 9 8 】

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、ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレートと 2，4，6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを含む、実施例 1 から実施例 11 の放射線硬化型インクジェット組成物は、粘度が低く、硬化性に優れるとともに、耐擦性、密着性、保存安定性及び低温安定性にも優れることが分かる。

40

【 0 0 9 9 】

詳しくは各実施例と比較例 4 とを比較すると、所定量の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、粘度が低下し、硬化性がより向上することがわかる。

【 0 1 0 0 】

また、各実施例と比較例 1，3 とを比較すると、常温で固体の光重合開始剤を溶解するためにフェノキシエチルアクリレートを多量に使用した場合には、組成物の重合性化合物の自由度が低下し、粘度が上昇したり硬化性が低下したりすることが分かる。

【 0 1 0 1 】

50

さらに、各実施例と比較例 2 とを対比すると、フェノキシエチルアクリレートを用いない場合には、粘度は問題ないものの、光重合開始剤の溶解性が十分とは言えず、硬化性や密着性に劣ることが分かる。アクリレートを含むことにより、硬化性と耐擦性がより向上することが分かる。

【符号の説明】

【 0 1 0 2 】

2 0 ... シリアルプリンタ、2 2 0 ... 搬送部、2 3 0 ... 記録部、2 3 1 ... インクジェットヘッド、2 3 2、2 3 3 ... 光源、2 3 4 ... キャリッジ、2 3 5 ... キャリッジ移動機構、F ... 記録媒体、S 1 , S 2 ... 主走査方向、T 1 ... 副走査方向

10

20

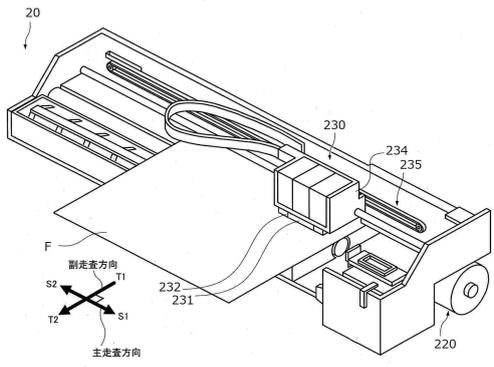
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 餘田 敏行
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- (72)発明者 小池 直樹
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
- 審査官 高崎 久子
- (56)参考文献 欧州特許出願公開第02682273 (EP, A1)
欧州特許出願公開第03222684 (EP, A1)
国際公開第2019/071428 (WO, A1)
特開2012-162688 (JP, A)
特開2015-203051 (JP, A)
特開2014-070135 (JP, A)
特開2019-081867 (JP, A)
特開2019-151714 (JP, A)
特開2019-151703 (JP, A)
特開2018-127527 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D11/00 - 13/00
B41M5/00 ; 5/50 - 5/52
B41J2/01 ; 2/165 - 2/20 ; 2/21 - 2/215