
インクジェット印刷用インキ組成物において、架橋性モノマーの粘度及び硬化時の収縮性を低く保つとともに、硬化性、及び、硬化物の耐擦過性を良好とすることができるものを提供する。下記一般式 (I) 及び (II) で表される構造を有するアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレート を架橋性モノマーとして用いる。(I) (II) 但し、付加したアルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示す L は $0 < L \leq 5$ であり、 m の平均値は 0 より大きく 6 以下であり、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 $L \times m$ は $0 < L \times m \leq 5$ であり、 n は 1 もしくは 2 、 o の平均値は 0 以上 5 以下であり、 m 、 n 及び o の合計値は 6 である。 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。

明 細 書

発明の名称： インクジェット印刷用インキ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット方式での印刷または塗布に適した反応性のインキ組成物に関する。特に、紫外線（UV）、電子線（EB）等の活性エネルギー線の照射により即時に硬化可能なインキ組成物に関する。

背景技術

[0002] インクジェット方式での印刷または塗布は、紙への印刷のみならず、プラスチック材や繊維材などへの印字やパターン付与にも用いられており、近年は、電子・電気デバイスの製造のための配線形成、レジストパターン形成などにも用いられている。特に、活性エネルギー線により即時に硬化可能なインキ組成物を用いる場合、硬化後のインキが、耐水性、耐溶剤性、耐擦過性などを持つようにすることができると、好ましい。

[0003] 特許文献1に記載のインクジェット印刷用インキ組成物においては、主たる硬化性成分をなす架橋性（多官能）モノマーとして、ペンタエリスリトール重合体のアルキレンオキシド付加物の末端に、反応性官能基を導入したものをを用いている。しかし、具体的な実施例によると、末端にアクリレート基を導入した架橋性モノマー（実施例1）は、25℃での粘度が580mPasと、比較的高い。また、得られた硬化物の耐擦過性は、爪（つめ）で傷つかないか、または傷つくという程度であると思われる（100～102段落）。すなわち、粘度の点、及び、硬化物の強度や堅牢性の点で、改良が望まれるものと思われる。

[0004] 特許文献2に記載のインクジェット印刷用インキ組成物は、特定の光重合開始剤と、表面調整剤としてのシリコン系化合物を含有することなどを特徴としており、例えば実施例18及び実施例23では、架橋性（多官能）モノマーとして、ジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレートをジアクリレート化合物とともに用いている（表3及び表4）。ところが、ヘキサアクリレー

トの含量が比較的少ない実施例18では、25℃での粘度が15mPasと低いものの、硬化性が「△」評価であり必ずしも充分でなかった（表8）。また、ヘキサアクリレートの内容量が実施例18の2倍以上である実施例23では、硬化性が「○」評価であり良好であるものの、粘度が29mPasと、実施例18の約2倍となっている（表9）。すなわち、粘度及び硬化性をともに良好にするための、さらなる改良が望まれると思われる。

[0005] また、特許文献3に記載のインクジェット印刷用インキ組成物は、 ϵ -カプロラクトンで変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、アリルグリコールとを含有することを特徴とするものである。架橋性モノマーをカプロラクトンで変性することで、硬化収縮を抑制しているが、カプロラクトンの鎖長が比較的大きいことから、架橋密度が低下し、硬化物の硬度、及び、耐擦過性が必ずしも充分でないと考えられる。

[0006] 一方、特許文献4には、インクジェット方式により紫外線硬化性の樹脂を塗布することで、プリント基板を製造するためのレジストパターンを設けることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-132386

特許文献2：特開2009-275175

特許文献3：特開2010-202736

特許文献4：特開2012-184411

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、インクジェット印刷用インキ組成物において、架橋性モノマーの粘度及び硬化時の収縮性を低く保つとともに、硬化性、及び、硬化物の耐擦過性を良好とすることができるものを提供することにある。

選択された1種又は2種以上を示し、付加しているアルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示す L は $0 < L \leq 5$ であり、 m の平均値は0より大きく5以下であり、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 $L \times m$ は $0 < L \times m \leq 5$ であり、 n は1もしくは2、 o の平均値は0以上6以下であり、 m 、 n 及び o の合計値は6である。一般式(II)中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。

発明の効果

[0011] 本発明のインクジェット印刷用インキ組成物であると、主成分である架橋モノマーの度について、一般に用いられているジペンタエリスリトールアクリレートよりも大幅に低く、従来技術の誘導体よりも低くできる。そのため、特に無溶剤系の反応性組成物において、低粘度化・粘度調整のために添加される単官能モノマーの含有量を低減させ、又は添加しなくてもよくなる。また、このことから、反応性組成物中の重合性官能基である(メタ)アクリロイル基濃度を向上させることが可能となる。

[0012] したがって、組成物の粘度が重要視されるインクジェット印刷用インキ組成物に配合する事で、ノズルからの吐出性を損なう事なく、インクの皮膜強度を維持する事が可能となる。さらには、架橋モノマーの光感度が、ジペンタエリスリトールアクリレートなどよりも高いので、生産性にも優れている。また、硬化時の収縮性を低く保つことができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、上記一般式(I)、(II)で表される構造を有する架橋性モノマーを含有してなり、必要に応じて、この架橋性モノマーと反応する非架橋性モノマーを含む。また、必要に応じて、着色成分としての顔料または染料、または、導電性付与などのための金属微粉末などを含み、また、顔料を用いる場合、必要に応じて顔料分散剤を含む。

[0014] 本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、好ましくは、溶剤を全く含まない。また、溶剤を含む場合も、5重量%以下、好ましくは1重量%以下である。本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、好ましくは、25℃で

の粘度が、1～50mPasであり、より好ましくは3～15mPasである。この粘度の測定は、JIS K 5600-2-3に従って行うことができる。

[0015] 本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、特に、紫外線、電子線、青色可視線、ガンマ線等の活性エネルギー線の照射により硬化可能なものである。紫外線を用いる場合、波長150～450nmの範囲内の光を含む光源を用いることができ、必要に応じて、光重合開始剤を含む。また、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等による熱の併用も可能である。本発明のインクジェット印刷用インキ組成物の顔料以外の部分の中における、エネルギー線硬化性成分、特に紫外線硬化性成分の比率は、通常70～95重量%、典型的には80～90重量%である。なお、活性エネルギー線の照射による硬化は、例えば、吐出ノズルの直後に照射ランプを配置して、塗布とほぼ同時に行うこともでき、また、塗布パターンを完成した後に、照射装置内にセットして行うこともできる。

[0016] <アルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレート>

本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、架橋性モノマーとして、上記一般式 (I)、(II) で表される構造を有するものである。式 (I) 中、AOは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{CCH}_2\text{O})-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ で表されるアルキレンオキサイド単位を示す。すなわち、エチレンオキサイド (EO) 単位、プロピレンオキサイド (PO) 単位、及びブチレンオキサイド単位のいずれかを示し、中でも粘度、光感度、重合率という点からはエチレンオキサイド単位であるのが好ましい。これらのアルキレンオキサイド単位は、1種単独で存在していても、2種以上が併存していてもよい。

[0017] ジペンタエリスリトール1モルあたりの、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 ($L \times m$) は、0を越えて5以下であり、好ましくは1以上3以下である。アルキレンオキサイドの平均付加モル数が、この範囲より小さいと、架橋モノマーの粘度を低下させる作用、及び、光感度を向上させる作用な

どが不十分となる。また、この範囲より大きいと、架橋性モノマーの粘度がかえって大きくなり、吐出性を良好にするためには、単官能性（希釈）モノマーの配合量を増やす必要がある。また、アルキレンオキサイド鎖が長くなる分だけ架橋密度も下がるため、硬化物の強度が低下する。一方、付加したアルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示す L は $0 < L \leq 5$ であり、好ましくは $1 \leq L \leq 3$ である。また、 m の平均値は0より大きく6以下であり、1以上、2以下が好ましい。残存する水酸基を示す n の平均値は0以上、6未満であり、1以上、2以下が好ましい。 o の平均値は0以上、6以下であり、0以上、4以下が好ましい。これら m 、 n 及び o の合計値は6である。

[0018] Rは一般式(II)で表される(メタ)アクリロイル基であり、一般式(II)における R^2 は水素原子またはメチル基であり、波線部は結合部を示す。

[0019] すなわち、上記の架橋モノマーは、ジペンタエリスリトールの6個の水酸基の一部又は全部が、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、又はこれらの複数種からなるスペーサーを経て、一般式(II)で表される(メタ)アクリル酸エステル基に変換された構造を有している。そして、(メタ)アクリル酸エステル基を有さない1個、ないしは2個の水酸基が親水性基として残留するため、各種基板などに対する密着性に寄与することができる。

[0020] <アルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート
の製造方法>

上記の架橋性モノマーは、例えば以下の方法により製造することができるが、その製造ルートは特に限定されず、どのような製造方法でも採用することが可能である。

[0021] ジペンタエリスリトールを原料とするアルキレンオキサイド変性方法は、任意に選択することができる。一般的な手法としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを使用した方法に加えて、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネートを使用した方法、エチレンクロ

ロヒドリンを使用した方法が挙げられる。

[0022] なお、以下に述べる製造方法において、上記の架橋性モノマーの原料として使用する（メタ）アクリル酸化合物は重合性が高いので、製造時や製品保管中に重合が進行しないよう重合禁止剤を適宜使用することができる。重合禁止剤としては、*p*-ベンゾキノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジフェニルパラベンゾキノンなどのヒドロキノン類、テトラメチルピペリジニル-N-オキシラジカル（TEMPO）などのN-オキシラジカル類、*t*-ブチルカテコールなどの置換カテコール類、フェノチアジン、ジフェニルアミン、フェニル- β -ナフチルアミンなどのアミン類、クペロン、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、分子状酸素、硫黄、塩化銅（II）などを挙げるることができる。この中でもヒドロキノン類、フェノチアジンおよびN-オキシラジカル類が汎用性かつ重合抑制効果の点で好ましい。

[0023] 重合禁止剤の添加量は、目的物である一般式（I）で示される化合物に対して、下限がおおよそ10ppm以上、好ましくは30ppm以上であり、上限が、通常5000ppm以下、好ましくは1000ppm以下である。少なすぎる場合は、十分な重合禁止効果が発現せず、製造時や製品保管中に重合が進行する危険性があり、多すぎる場合は、逆に硬化・重合反応を阻害してしまう可能性がある。その為、本発明の化合物単独、またはその重合性樹脂組成物とした際の光感度の低下、硬化物の架橋不良、力学的強度などの物性低下などを引き起こしてしまう恐れがあり、好ましくない。

[0024] 上記の架橋性モノマーを製造する上での（メタ）アクリル酸エステル基の一般的な導入方法としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の目的とする構造に対応した（メタ）アクリル酸エステルを使用したエステル交換法、（メタ）アクリル酸クロライドを用いた酸クロライド法、N, N'-ジクロヘキシルカルボジイミド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、プロパンホスホン酸無水物、カルボニルジイミダゾール（CDI）、WSCD（水溶性カルボジイミド）などの縮合剤を使用した方法

、酸触媒の存在下で（メタ）アクリル酸と共沸・脱水する脱水エステル化法等が挙げられる。以下に代表的なアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールのエステル化反応について、製造上可能な条件を記載する。

[0025] 反応は、（メタ）アクリル酸とアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールを酸触媒の存在下、生成する水を留去しながら行うことができる。使用される酸としては、通常のエステル化反応に用いられる酸であれば特に制限なく使用できる。例えば、硫酸や、塩酸などの無機酸、p-トルエンスルホン酸やメタンスルホン酸、カンファースルホン酸などの有機スルホン酸、酸型イオン交換樹脂、フッ素化ホウ素・エーテル錯体などのルイス酸、ランタニドトリフレートなどの水溶性のルイス酸等が挙げられる。これらの酸は1種単独でも、任意の酸を2種以上混合して用いてもよい。

[0026] 酸の使用量は、基質であるアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールに対して下限が0.1モル当量以上、好ましくは0.5モル当量以上である。一方、上限は制限がないが、通常は20モル等量以下、好ましくは10モル等量以下である。酸触媒量が少なすぎる場合は、反応の進行が遅かったり停止したりするため好ましくなく、また、多すぎる場合には、製品着色や、触媒の残存等の問題が生じたり、マイケル付加物の生成等の好ましくない副反応が起きたりする傾向にある。

[0027] 反応は、溶媒系、無溶媒系のどちらでも行うことができるが、副生物の生成、工程上のハンドリング面から溶剤系が好ましい。溶媒を使用する場合は、特に使用する溶媒に制限はないが、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、モノエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒などが好適に用いられる。これらの溶媒は1種を単独で用いることもでき、任意の複数の溶媒を混合して使用することもできる。

[0028] 溶媒を使用する場合、その量は原料であるアルキレンオキサイド変性ジペ

ンタエリスリトールの濃度を、通常は1質量%以上、好ましくは20質量%以上とし、上限は特に制限はないが、通常は80質量%以下、好ましくは70質量%以下とする。反応は、通常は使用する溶媒の沸点以上で行い、生成する水を留去しながら行う。ただし、上記(メタ)アクリル酸クロライドや縮合剤を使用した反応を行う際は、溶剤の沸点以下、もしくは氷冷下で反応を行うことがある。反応時間は任意に選択されるが、生成する水の量、系内の酸価を測定することにより反応の終点を認知することができる。

[0029] 反応時間は、下限が通常は30分間以上、好ましくは60分間以上であり、上限は特に限定はされないが通常は20時間以下、好ましくは10時間以下である。

[0030] <精製方法>

上記の反応により製造された一般式(I)で表される化合物は、従来から用いられている精製方法で特に制限なく精製することができる。例えば、蒸留法、再結晶法、抽出洗浄法、吸着処理法などである。蒸留を行う場合は、その形態としては、単蒸留、精密蒸留、薄膜蒸留、分子蒸留などを任意に選択することができる。

[0031] <(メタ)アクリル酸エステルモノマーの保存方法>

上記の架橋性モノマーは、重合性を有しているため、冷暗所に保存することが望ましい。また、重合を防止するために上記した重合禁止剤を上記した量使用して保存することも可能である。

[0032] <顔料、染料または金属微粉末など>

本発明のインクジェット印刷用インキ組成物には、着色剤として、顔料または染料を配合することができる。耐候性を得るためには、顔料が好ましく、無機顔料、有機顔料のいずれかまたは両方を使用することができる。また、黒色顔料として、または遮蔽の目的でコンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを配合することができる。さらに、導電性付与のために、各種金属粉末または黒鉛粉末などを配合することができる。

[0033] 無機顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、アルミナ、炭酸カルシウム、群青、グラファイト及びチタンブラック等が挙げられる。有機顔料としては、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系等の溶性アゾ顔料、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系等の不溶性アゾ顔料、銅フタロシニンプルー、ハロゲン化銅フタロシアニンプルー、スルホン化銅フタロシアニンプルー、金属フリーフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、イソシンドリノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ペリノン系及びペリレン系等の多環式又は複素環式化合物が挙げられる。また、黒色顔料としてのカーボンブラックとしては、三菱化学社製のHCF#2650、HCF#2600、HCF#2350、HCF#2300、MCF#1000、MCF#980、MCF#970、MCF#960、MCF88、LFFMA7、MA8、MA11、MA77、MA100、及びデグサ・ヒュルス社製のプリンテックス95、プリンテックス85、プリンテックス75、プリンテックス55、プリンテックス45などが挙げられる。さらに、導電性付与のための金属粉末としては、アルミの微粉末などが挙げられる。

[0034] 顔料などの粒子径（重量平均粒子径）は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ である。顔料などの配合量は、インクジェット印刷用インキ組成物中、1～60重量%、好ましくは5～40重量%である。顔料を配合する場合、顔料分散剤または顔料誘導体とともに配合するのが好ましく、顔料分散剤としては、具体的には、例えば、イオン性または非イオン性の界面活性剤や、アニオン性、カチオン性またはノニオン性の高分子化合物などが挙げられる。これらの中でも、分散安定性の点から、カチオン性基またはアニオン性基を含む高分子化合物が好ましい。例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリアクリル酸、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エス

テルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステル、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテートを用いることができる。市場で入手可能な顔料分散剤としては、ルーブリゾール社製のSOLSPERSE、ビックケミー社製のDISPERBYK、エフカアディティブズ社製のEFKAなどが挙げられる。顔料誘導体としては、具体的には、例えば、ジアルキルアミノアルキル基を有する顔料誘導体、ジアルキルアミノアルキルスルホン酸アミド基を有する顔料誘導体などが挙げられる。顔料分散剤などの配合量は、好ましくは、インクジェット印刷用インキ組成物中、0.05～5重量%である。

[0035] <他のエネルギー線重合性モノマー>

上記の架橋性モノマーとともに、他の架橋性モノマーを用いることもでき、このような架橋性モノマーとともに、非架橋性モノマーを用いることができる。このように併用する場合、エネルギー線重合性モノマー中における上記の架橋性モノマーの比率を55～90重量%、好ましくは、65～80重量%とすることができる。このように併用するモノマーとしては、エネルギー線の照射時に、共に重合反応を行うものであれば、いずれでも使用可能である。具体的には、炭素数4～30の(メタ)アクリレート類、炭素数5～35の(メタ)アクリルアミド類、炭素数5～35の芳香族ビニル類、炭素数2～20のビニルエーテル類及びその他のラジカル重合性化合物等が挙げられる。この中でも、(メタ)アクリレートまたは(メタ)アクリルアミドが好ましい。なお、本明細書中において、「アクリレート」、「メタクリレート」の双方あるいはいずれかを指す場合「(メタ)アクリレート」という。

[0036] 非架橋性(単官能)の(メタ)アクリレートとしては、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、tert-オクチル(メタ)アクリレート、イソアミル(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、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-クロロエチル (メタ) アクリレート、4-ブromoブチル (メタ) アクリレート、シアノエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ブトキシメチル (メタ) アクリレート、メトキシプロピレンモノアクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、アルコキシメチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール (メタ) アクリレート、アルコキシエチル (メタ) アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチル (メタ) アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル (メタ) アクリレート、4-ブチルフェニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、2, 4, 5-テトラメチルフェニル (メタ) アクリレート、4-クロロフェニル (メタ) アクリレート、フェノキシメチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジロキシブチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシプロピル (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、ヒドロキシアルキル (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、3-ヒドロキシプロピル (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、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、トリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリ

レート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、オリゴエチレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、オリゴプロピレンオキサイドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、2-メタクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフロロエチル（メタ）アクリレート、パーフロロオクチルエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、EO変性フェノール（メタ）アクリレート、EO変性クレゾール（メタ）アクリレート、EO変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、PO変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、EO変性-2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0037] 炭素数5～35の（メタ）アクリルアミド類としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-t-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリンが挙げられる。

[0038] <重合開始剤>

重合開始剤としては、ラジカル重合又はカチオン重合のエネルギー線重合

開始剤が挙げられ、例えば、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物及び活性エステル化合物を有する化合物等が挙げられる。

[0039] 例えば、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、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、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、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、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-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, 4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、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、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、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)等を挙げることができる。

[0040] なお、活性エネルギー線による重合開始剤の市販品としては、例えば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製 商品名: イルガキュア 184、369、651、500、819、907、784、2959、CG11700、CG11750、CG11850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、BASF社製 商品名: ルシリン TPO、UCB社製 商品名: ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製 商品名

: エザキュアー KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等を挙げることができる。

[0041] 活性エネルギー線による重合開始剤の使用量は、公知の重合反応に準じて選択すればよい。例えば、ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線重合性モノマーの総量に対して、通常は0.0001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部使用するのが適当である。硬化反応の際の温度は、下限が通常0℃以上、好ましくは10℃以上であり、一方上限は、通常は200℃以下、好ましくは100℃以下である。

[0042] 本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、必要に応じて、5～10重量%の密着性付与剤（シランカップリング剤等）や増感剤、または1～5重量%の溶剤等を含有することができる。更に、使用目的に合わせて、無機微粒子、分散剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤、スリップ剤、難燃剤、帯電防止剤、酸化防止剤及び紫外線吸収剤等を含有することができる。密着性付与剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム及びアセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。増感剤としては、ケトクマリン、フルオレン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アントラキノン、ナフチアゾリン、ピアセチル、ベンジル及びこれらの誘導体、ペリレン並びに置換アントラセン等が挙げられる。

[0043] また、溶剤としては、グリコールエーテル類（エチレングリコールモノアルキルエーテル及びプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びシクロヘキサノン等）、エステル類（エチルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート及びプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン、メ

シチレン及びリモネン等)、アルコール類(メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ゲラニオール、リナロール及びシトロネロール等)及びエーテル類(テトラヒドロフラン及び1,8-シネオール等)が挙げられる。これらは、単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

[0044] 本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、場合によっては、インクジェット方式以外の方式にて印刷または塗布を行うのに用いることができる。例えば、スピコート、ロールコート、スプレーコート等の公知のコーティング法並びに平版印刷、カルトン印刷、金属印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷及びグラビア印刷などに用いることができる。

実施例

[0045] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない範囲内において、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、特にことわらない限り、「%」は質量%、「部」は質量基準とする。

[0046] <液体クロマトグラフ質量分析(以下、LC-MS分析と略す)条件>

実施例・比較例のLC-MS分析は次の条件で行った。

[LC部分] Agilent Technologies製 1100シリーズ カラム: Inertsil ODS-2 (4.6mmφ×250mm, 5μm)、 溶離液: 水80.0%→30min→0.0%、メタノール20.0%→30min→100.0%、

カラム温度: 40℃、

流量: 1mL/min、注入量: 5μL (200 ppmメタノール溶液)、

検出器: UV、RI

[MS部分] JMS T100LP (日本電子製)

リングレンズ電圧: 10V、イオン化法: APC I+、脱溶媒室温度: 350℃、 ニードル電圧: 2500V、オリフィス1温度: 80℃、オリフ

イス1電圧：60V、イオンガイドピーク間電圧：1000V、オリフィス2電圧：5V

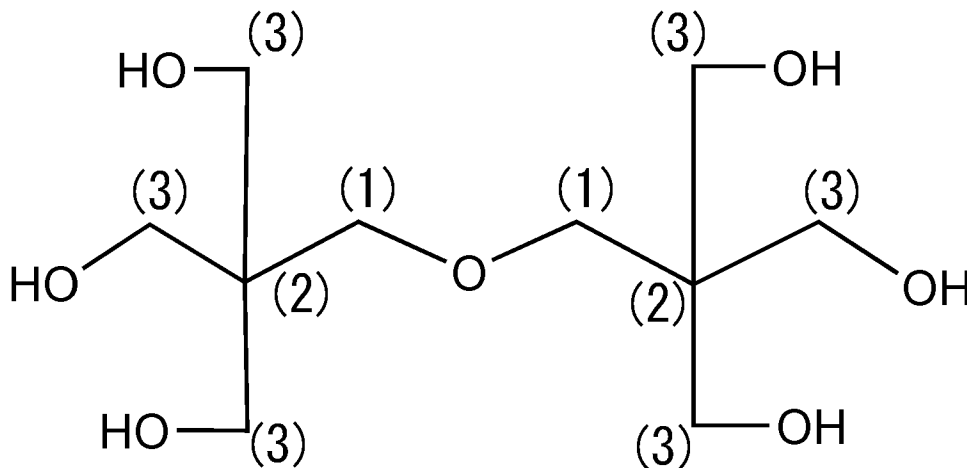
[0047] <水酸基価（OH価）測定条件>

酢酸とピリジンを重量比1：9で混合し、アセチル化試薬とした。サンプルをフラスコに秤量し、アセチル化試薬を加え、80℃で2時間加熱した。反応後、フェノールフタレインを指示薬とし、1mol/l水酸化カリウム水溶液で滴定を行った。

[0048] <NMR分析>

NMR分析の結果は、各ピークの帰属を次式に記載する番号（(1)～(3)）で示す。

[化3]



[0049] [実施例1]（ジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレート含有組成物）

<ジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートの合成>

攪拌装置を備えた容量1Lのオートクレーブ内に、ジペンタエリスリトール（広栄化学工業株式会社製、OH価1324）254g（1.0mol）、トルエン127g、KOH 3gを仕込み、90℃まで昇温、攪拌し、スラリー状の液体とした。次いで130℃に加熱し、エチレンオキサイド176g（4mol）を徐々にオートクレーブ内に導入し反応せしめた。エチレンオキサイドの導入とともに、オートクレーブ内温度は上昇した。随時冷却を加え、反応温度は

140℃以下に保つようにした。反応後、140℃にて水銀柱10mmHg以下にて減圧する事で、過剰のエチレンオキサイド、副生するエチレングリコールの重合体を除去した。その後、酢酸にて中和を行い、pH6~7に調整した。得られたジペンタエリスリトール3EO付加体のOH価は897であった。

[0050] 得られたエチレングリコール変性ジペンタエリスリトール(OH価897)375g(1mol)、アクリル酸562g(7.8mol)、パラトルエンスルホン酸46g、トルエン900g、ヒドロキノン0.9gをガラス製四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら加熱反応を行った。反応で生じた水はトルエンと共沸する事で系外に随時除去した。反応温度は100~110℃であり、反応終了時に系外へ除去された反応水量は112gであった。反応後、アルカリ水洗、水洗を行い、上層のトルエン層を分離し、トルエンを減圧留去し、一般式(I)、(II)で表される、ジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートを615g(収率88%)得た

[0051] これにつき、水酸基価の測定、並びに¹H-NMR、¹³C-NMR、HPLC、及びLC-MS、水酸基価による分析を実施したところ、水酸基含有ジペンタエリスリトール2EO付加体アクリレートであることが明らかとなった。以下に、NMR分析、及びLC-MS分析の結果を示し、NMRのピークの帰属は上記番号で示す。

[0052] <3EO付加体アクリレートの¹³C-NMR分析(400MHz), in CDCl₃>
45ppm:(2)由来、60ppm:(3)由来、61~63ppm:エチレンオキサイドが付加した(3)由来、68~73ppm:(3)に付加したエチレンオキサイド由来、77~79ppm:重クロロホルム由来、128~131ppm:エステル結合したアクリル酸由来、165~167ppm:エステル結合部

[0053] <3EO付加体アクリレートの¹H-NMR分析(400MHz), in CDCl₃>
3.3~4.1ppm(16H):(1)、(3)由来、3.6~4.4ppm(8H):(3)のOHに付加したエチレンオキサイド由来、5.7~6.4ppm(18H):アクリル酸エステルの2重結合由来、7.3p

p m : 重クロロホルム由来

[0054] <3 E O付加体アクリレートのLC-MS分析>

8. 8~11. 5分: エチレンオキサイド重合体ジアクリレート、14~16分: ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性モノアクリレート、16~20分: ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性ヘキサアクリレート

[0055] <顔料分散液の調製>

酸化チタン [石原産業社製「タイペークR-930」] 50部、顔料分散剤 [ルーブリゾール社製「ソルスパーズ32000」] 5部、N, N-ジエチルアクリルアミド45部 [興人(株)製「DEAA」] からなる混合物を、ボールミルを用いて4時間混練することにより顔料濃度50重量%の顔料分散剤液を調製した。

[0056] <顔料を含有するインク組成物の調製>

前記顔料分散剤液40部、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキシド [チバジャパン社製「Irgacure TPO」] 3部、ジエチルチオキサントン [日本化薬(株)製「カヤキュアDET-X-S」] 3部、上記で得られた3 E O付加体アクリレート54部をボールミルを用いて25℃で4時間混練して本発明のインクジェット印刷用インク組成物を製造した。

[0057] [実施例2] (ジペンタエリスリトール4 E O付加体アクリレート含有組成物)

<ジペンタエリスリトール4 E O付加体アクリレートの合成>

攪拌装置を備えた容量1Lのオートクレーブ内に、ジペンタエリスリトール (広栄化学工業株式会社製、OH価1324) 254g (1.0mol)、トルエン127g、KOH 3gを仕込み、90℃まで昇温、攪拌し、スラリー状の液体とした。次いで130℃に加熱し、エチレンオキサイド220g (5mol) を徐々にオートクレーブ内に導入し反応せしめた。エチレンオキサイドの導入とともに、オートクレーブ内温度は上昇した。随時冷却を加え、反応温度は

140°C以下に保つようにした。反応後、140°Cにて水銀柱10mmHg以下にて減圧する事で、過剰のエチレンオキサイド、副生するエチレングリコールの重合体を除去した。その後、酢酸にて中和を行い、pH6~7に調整した。得られたジペンタエリスリトール4EO付加体のOH価は765であった。

[0058] 得られたエチレングリコール変性ジペンタエリスリトール(OH価765)440g(1mol)、アクリル酸562g(7.8mol)、パラトルエンスルホン酸50g、トルエン900g、ヒドロキノン1gをガラス製四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら加熱反応を行った。反応で生じた水はトルエンと共沸する事で系外に随時除去した。反応温度は100~110°Cであり、反応終了時に系外へ除去された反応水量は113gであった。反応後、アルカリ水洗、水洗を行い、上層のトルエン層を分離し、トルエンを減圧留去し、一般式(I)、(II)で表される、ジペンタエリスリトール4EO付加体アクリレートを665g(収率87%)得た。

[0059] これにつき、水酸基価の測定、並びに¹H-NMR、¹³C-NMR、HPLC、及びLC-MS、水酸基価による分析を実施したところ、水酸基含有ジペンタエリスリトール4EO付加体アクリレートであることが明らかとなった。以下に、NMR分析、及びLC-MS分析の結果を示し、NMRのピークの帰属は上記番号で示す。

[0060] <4EO付加体アクリレートの¹³C-NMR分析(400MHz), in CDCl₃>

45ppm:(2)由来、60ppm:(3)由来、61~63ppm:エチレンオキサイドが付加した(3)由来、68~73ppm:(3)に付加したエチレンオキサイド由来、77~79ppm:重クロロホルム由来、128~131ppm:エステル結合したアクリル酸由来、165~167ppm:エステル結合部

[0061] <4EO付加体アクリレートの¹H-NMR分析(400MHz), in CDCl₃>

3.3~4.1ppm(16H):(1)、(3)由来、3.6~4.4ppm(16H):(3)のOHに付加したエチレンオキサイド由来、5.7~6.4ppm(18H):アクリル酸エステルの2重結合由来、7.3

p p m : 重クロロホルム由来

[0062] <4 E O付加体アクリレートのLC-MS分析>

8. 8~11. 5分: エチレンオキサイド重合体ジアクリレート、14~16分: ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性モノアクリレート、16~20分: ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性ヘキサアクリレート

[0063] <顔料分散液の調製、及び、顔料を含有するインク組成物の調製>

上記の3 E O付加体アクリレートに代えて、得られた4 E O付加体アクリレートを用いた他は、実施例1と全く同様に行った。

[0064] [実施例3] (ジペンタエリスリトール5 E O付加体アクリレート含有組成物)

<ジペンタエリスリトール5 E O付加体アクリレートの合成>

攪拌装置を備えた容量1Lのオートクレーブ内に、ジペンタエリスリトール(広栄化学工業株式会社製、OH価1324) 254g (1.0mol)、蒸留水36g、KOH 3gを仕込み、90℃まで昇温、攪拌し、スラリー状の液体とした。次いで130℃に加熱し、エチレンオキサイド264g (6mol)を徐々にオートクレーブ内に導入し反応せしめた。エチレンオキサイドの導入とともに、オートクレーブ内温度は上昇した。随時冷却を加え、反応温度は140℃以下に保つようにした。反応後、140℃にて水銀柱10mmHg以下にて減圧する事で、過剰のエチレンオキサイド、副生するエチレングリコールの重合体を除去した。その後、酢酸にて中和を行い、pH6~7に調整した。得られたジペンタエリスリトール5 E O付加体のOH価は706であった。

[0065] 得られたエチレングリコール変性ジペンタエリスリトール(OH価706) 477g (1mol)、アクリル酸562g (7.8mol)、パラトルエンスルホン酸52g、トルエン900g、ヒドロキノン1gをガラス製四つ口フラスコに仕込み、空気を吹き込みながら加熱反応を行った。反応で生じた水はトルエンと共沸する事で系外に随時除去した。反応温度は100~110℃であり、反応終了時に系外へ除去された反応水量は113gであった。反応後、ア

ルカリ水洗、水洗を行い、上層のトルエン層を分離し、トルエンを減圧留去し、一般式(I)、(II)で表される、ジペンタエリスリトール5EO付加体アクリレートを697g(収率87%)得た。

[0066] これにつき、水酸基価の測定、並びに $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、HPLC、及びLC-MSによる分析を実施したところ、水酸基含有ジペンタエリスリトール5EO付加体アクリレートであることが明らかとなった。以下に、NMR分析、及びLC-MS分析、水酸基価測定の結果を示し、NMRのピークの帰属は上記番号で示す。

[0067] <5EO付加体アクリレートの $^{13}\text{C-NMR}$ 分析(400MHz), in CDCl_3 >

45ppm:(2)由来、60ppm:(3)由来、61~63ppm:エチレンオキサイドが付加した(3)由来、68~73ppm:(3)に付加したエチレンオキサイド由来、77~79ppm:重クロロホルム由来、128~131ppm:エステル結合したアクリル酸由来、165~167ppm:エステル結合部

[0068] <5EO付加体アクリレートの $^1\text{H-NMR}$ 分析(400MHz), in CDCl_3 >

3.3~4.1ppm(16H):(1)、(3)由来、3.6~4.4ppm(24H):(3)のOHに付加したエチレンオキサイド由来、5.7~6.4ppm(18H):アクリル酸エステルの2重結合由来、7.3ppm:重クロロホルム由来

[0069] <5EO付加体アクリレートのLC-MS分析>

8.8~11.5分:エチレンオキサイド重合体ジアクリレート、14~16分:ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性モノアクリレート、16~20分:ジペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性ヘキサアクリレート

[0070] <顔料分散液の調製、及び、顔料を含有するインク組成物の調製>

上記の3EO付加体アクリレートに代えて、得られた5EO付加体アクリレートをを用いた他は、実施例1と全く同様に行った。

[0071] [比較例1] (ジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレート含有組成物)

上記のジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートに代えて、ジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製KAYARAD DPHA)を用いた他は、実施例1と全く同様に行った。

[0072] [比較例2] (トリメチロールプロパンアクリレート含有組成物)

上記のジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートに代えて、トリメチロールプロパンアクリレート(サートマー社製SR351S)を用いた他は、実施例1と全く同様に行った。

[0073] [比較例3] (EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート含有組成物)

上記のジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートに代えて、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(サートマー社製SR454)を用いた他は、実施例1と全く同様に行った。

[0074] [比較例4] (カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールアクリレート含有組成物)

上記のジペンタエリスリトール3EO付加体アクリレートに代えて、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールアクリレート(日本化薬株式会社製KAYARAD DPCA-60)を用いた他は、実施例1と全く同様に行った。

[0075] 上記の実施例1~3、及び比較例1~4のインク組成物についての評価を下記のとおりに行った。

[0076] [硬化性] 実施例1~3、及び比較例1~4のインク組成物を、易接着処理PETフィルム(東レ株式会社製ルミラーT-60)の易接着処理面にバーコーターを用いて乾燥膜厚10 μ mにて塗布した。そして、ベルトコンベア式UV照射装置UV照射装置(GSユアサ UVシステム CSN2-40)、及び、スポット式UV照射装置(USHIO Optical Modulex SX-UID500H)にて、積算照度200mj/cm²にて硬化を行った。硬化性の確認は、紫外線照射時にステップタブレット(25段、Riston社製)にて遮光し、タックフリーとなる段数を記載した。段数が高い事は遮光度が高いと言う事を示している。即ち、低い露光量でも硬化可能であり、インク組成物の光感度が高く、生産性に優れると言える。

[0077] [耐スチールウール性] 易接着処理PETフィルム(東レ株式会社製ルミラーT-60)に、上記硬化性の評価と同様の手法で硬化皮膜を作成した。そして、00番のスチールウールで500gの荷重を掛けて100回研磨した際の塗膜の状態を目視にて観察し、次の基準で評価した。;

○：傷なし、△：試験片に10本前後の傷が確認できる、×：多数の傷が確認できる。

[0078] [カール性] 易接着処理PETフィルム(東レ株式会社製ルミラーT-60)に硬化性の項目と同様の手法で硬化皮膜を作成し、硬化性の項目と同様の手法で硬化皮膜を作成した。平坦な面にフィルムの4隅の一点を固定し、その時の残りの3点の高さを測定し、その平均値をカール性とした。

[0079] [吐出性] 吐出性評価装置(「インクジェット描画・塗布装置」;マイクロジェット社製NanoPrinter-300)を用いて、吐出性の評価を行った。この評価装置は、ピエゾ素子方式の複数のノズルにより、ヘッド1スキャン分の描画を行うものである。なお、測定室の雰囲気温度は25℃であった。;

ノズル詰まり無し：○、ノズル詰まり有り：×。

[0080] [表1]

	硬化性	耐スチールウール性	カール性(mm)	吐出性
実施例1	12	○	5	○
実施例2	14	○	2	○
実施例3	14	△	4	○
比較例1	4	○	12	×
比較例2	5	△	6	○
比較例3	8	×	4	○
比較例4	9	△	3	○

[0081] 表1に示された結果から知られるように、本発明の実施例1~3のインキ組成物であると、ジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレートを用いた比較例1に比べて吐出性を改良することができた。これは、適度のエチレンオキシド変性により、架橋性モノマーそのものの粘度を小さくできたためであると考えられた。なお、具体的なデータは示さないが、ジペンタエリスリトール

ルに12モルのエチレンオキシドを付加した同様のアクリレート（ジペンタエリスリトール12EO付加体アクリレート）に比べても、吐出性は大きく改善されていた。また、ジペンタエリスリトールに8モルのエチレンオキシドを付加した同様のアクリレート（ジペンタエリスリトール8EO付加体アクリレート）に比べても、かなりの改善が見られた。

[0082] 比較例2～4では、低粘度であり吐出性に優れた架橋性（多官能）モノマーを用いた結果、吐出性及びカール性では良好であったが、硬化性及び耐スチールウール性が低かった。これと比較した場合、本願各実施例のインキ組成物であると、エチレンオキサイド付加モル数を最低限必要な量にコントロールする事で、耐スチールウール性を維持しつつ、被印刷体上のインキ組成物の硬化収縮による印刷物の変形を抑制する事が可能である事が判った。また、硬化性に関しても、ジペンタエリスリトール・ヘキサアクリレートを用いた比較例1に比べて大きく向上した。硬化性が向上したのは、エチレンオキサイド変性により、末端アクリロイル基の運動性及び自由度が向上するからであると考えられる。なお、具体的なデータは示さないが、ジペンタエリスリトールに12モルのエチレンオキシドを付加した同様のアクリレート（ジペンタエリスリトール12EO付加体アクリレート）に比べても、硬化性及び耐スチールウール性が大きく改善されていた。また、ジペンタエリスリトールに8モルのエチレンオキシドを付加した同様のアクリレート（ジペンタエリスリトール8EO付加体アクリレート）に比べても、かなりの改善が見られた。

産業上の利用可能性

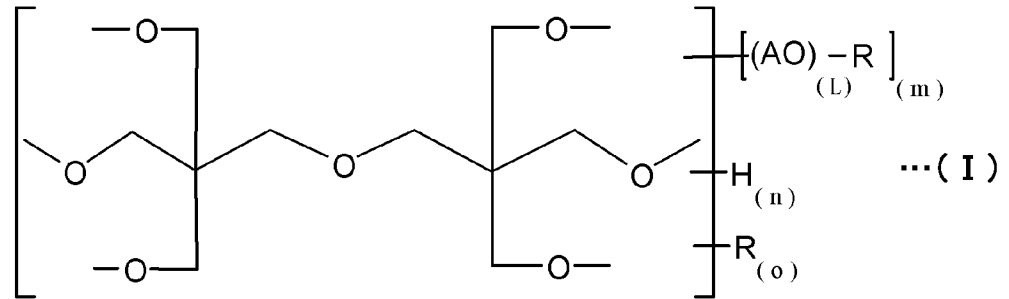
[0083] 以上説明した通り、上記一般式（I）及び（II）で示される、アルキレンオキサイド（AO）付加モル数を最適化したアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートを架橋性モノマーとして有する本発明のインクジェット印刷用インキ組成物は、吐出性を良好とする低粘度、良好な光感度及び硬化性、並びに低収縮性を示し、かつ硬化物は良好な耐擦過性を有している。従って、耐水性や堅牢性などが要求される印刷や塗布のため

めのインクジェット印刷用インキ組成物として好適に用いることができる。
また、特には、プリント配線基板などの電気回路製品の製造に好適に用いる
ことができ、例えば配線形成後の所定の箇所での絶縁膜の形成や、蒸着・ス
パッタリングなどのためのレジストパターンの形成などに用いることができ
る。

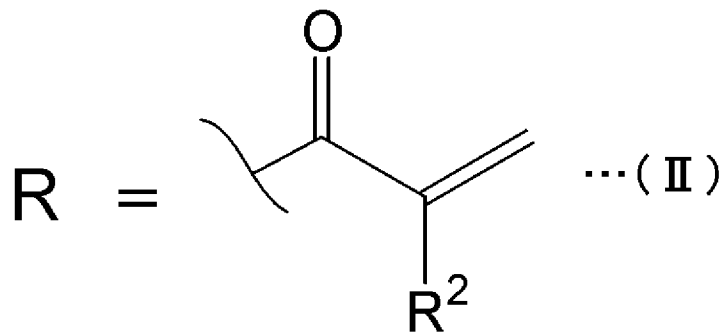
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I) 及び (II) で表される構造を有するアルキレンオキサイド変性ジペンタエリスリトール (メタ) アクリレートを含むことを特徴とするインクジェット印刷用インキ組成物。

[化1]



[化2]



但し、一般式 (I) 中、Rは一般式 (II) で表される置換基を表し、AOは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}-$ で表されるアルキレンオキサイド単位の中から選択された1種又は2種以上を示し、付加したアルキレンオキサイド鎖の平均重合度を示すLは $0 < L \leq 5$ であり、mの平均値は0より大きく5以下であり、アルキレンオキサイドの平均付加モル数 $L \times m$ は $0 < L \times m \leq 5$ であり、nは1もしくは2、oの平均値は0以上6以下であり、m、n及びoの合計値は6である。一般式 (II) 中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示す。

[請求項2] ジペンタエリスリトール1モルあたりのアルキレンオキサイドの平均付加モル数 ($L \times m$) が3~5であることを特徴とする請求項1に

記載のインクジェット印刷用インキ組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/30(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00-11/54, B41J2/01, B41M5/00, C07C69/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-084844 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 May 1984 (16.05.1984), claims; page 2, upper right column, lines 1 to 17 (Family: none)	1-2
X	JP 04-089872 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 24 March 1992 (24.03.1992), claims; page 2, lower right column, lines 2 to 4; synthesis example 2; example 2 (Family: none)	1-2
P,X	WO 2013/129173 A1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), (Family: none)	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2014 (14.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D11/30(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09D11/00-11/54, B41J2/01, B41M5/00, C07C69/54		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 59-084844 A（日本化薬株式会社）1984. 05. 16 特許請求の範囲、第2頁右上欄第1-17行 （ファミリーなし）	1-2
X	JP 04-089872 A（東洋インキ製造株式会社）1992. 03. 24 特許請求の範囲、第2頁右下欄第2-4行、合成例2、実施例2 （ファミリーなし）	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 05. 2014	国際調査報告の発送日 27. 05. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 牟田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 3343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	WO 2013/129173 A1 (第一工業製薬株式会社) 2013.09.06 (ファミリーなし)	1-2