

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5803746号
(P5803746)

(45) 発行日 平成27年11月4日(2015.11.4)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

| | | | |
|-------------------|-----------|------|----------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| C09D 11/30 | (2014.01) | C09D | 11/30 |
| B41M 5/00 | (2006.01) | B41M | 5/00 E |
| B41J 2/01 | (2006.01) | B41J | 2/01 501 |
| C08F 20/20 | (2006.01) | C08F | 20/20 |
| C08F 2/48 | (2006.01) | C08F | 2/48 |

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-46301 (P2012-46301)
 (22) 出願日 平成24年3月2日(2012.3.2)
 (65) 公開番号 特開2013-181114 (P2013-181114A)
 (43) 公開日 平成25年9月12日(2013.9.12)
 審査請求日 平成27年2月17日(2015.2.17)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100116481
 弁理士 岡本 利郎
 (72) 発明者 平岡 孝朗
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 審査官 吉田 邦久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性インクジェットインク、インクカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジエチレングリコールジメタクリレートを、全モノマーに対して10～95重量%含有し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して5～90重量%含有し、希釈溶媒を含まず、皮膚感さ性が陰性の非水系光重合性インクジェットインク。

【請求項2】

0.2mW/cm²の照度、1200mJ/cm²の照射光量でインクを硬化させた際の硬化塗膜の、JIS-K-5600-5-4に基づく鉛筆法による引っかかり硬度がF以上である請求項1記載の非水系光重合性インクジェットインク。

【請求項3】

その粘度が、25で5～18mPa・s、又は、60で2～20mPa・sである請求項1又は2記載の非水系光重合性インクジェットインク。

【請求項4】

前記カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して30～90重量%含有する請求項1～3のいずれかに記載の非水系光重合性インクジェットインク。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクジェットインクを収容したインクカートリッジ

【請求項 6】

請求項 5 記載のインクカートリッジを装着したインクジェット記録装置。

【請求項 7】

ジエチレングリコールジメタクリレートを、全モノマーに対して 10 ~ 95 重量% 含有し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して 5 ~ 90 重量% 含有し、希釈溶媒を含まず、25 における粘度が 2 ~ 150 mPa · s である、皮膚感さ性が陰性の非水系光重合性インク。

10

【請求項 8】

ジエチレングリコールジメタクリレートを、全モノマーに対して 10 ~ 95 重量% 含有し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して 5 ~ 90 重量% 含有し、希釈溶媒を含まず、皮膚感さ性が陰性の非水系光重合性液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性インクジェットインク及び該インクを収容したインクカートリッジ

20

に関する。

【背景技術】

【0002】

(メタ)アクリル酸エステルを使用した光重合性インクジェットインクや、更にビニルエーテルを併用した光重合性インクジェットインクは広く知られている(特許文献1など)。

しかし、従来の光重合性インクジェットインクにおいて使用されているモノマーの多くは毒性を持つ。特に安価で容易に調達可能な(メタ)アクリル酸エステルは、皮膚に触れるとアレルギーを引き起こす皮膚感さ性について、ほとんどが高い毒性を有しているが、従来技術では、この問題の解決手段は示されていない。

30

本発明者らは、これまでの検討で、皮膚感さ性に問題のない幾つかの(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミドを見出した。その一例として、特願2010-278177、特願2011-244715のように、アクリレートよりもメタクリレートの方が皮膚感さ性などについて低毒性であることに着目し、メタクリレートを主体としたインクジェットインクを提案した。しかし、更なる性能向上のため、より擦過などに対する耐久性を高め硬化塗膜の強度を向上させること、顔料や添加剤など様々な材料を配合することにより増粘してもインクジェット吐出に支障をきたさないよう低粘度化しておくことなどが求められている。なお、低粘度化は希釈溶剤を含有させれば容易に達成できるが、溶剤が揮発して大気に放出されることは環境への影響を考慮すると望ましくない。また、水を配合した光重合型水性インクジェットインクも公知であるが、後述するように非浸透性の基材に対しては浸透乾燥が望めない。その結果、プロセスの高速化や効率化のために水を蒸発させる過程が必要になり、熱源の設置などが求められることから省エネルギーの観点で望ましくない。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、皮膚感さ性について問題がなく、低粘度化と硬化塗膜の強度向上を両立させた希釈溶媒を含まない非水系光重合性インクジェットインクの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

50

上記課題は、次の1)の発明によって解決される。

1) ジエチレングリコールジメタクリレートと、全モノマーに対して10～95重量%含有し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して5～90重量%含有し、希釈溶媒を含まず、皮膚感さ性が陰性の非水系光重合性インクジェットインク。

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、皮膚感さ性について問題がなく、低粘度化と硬化塗膜の強度向上を両立させた希釈溶媒を含まない非水系光重合性インクジェットインクを提供できる。

また、本発明のインクは臭気が微弱なため取扱いが容易であり、このインクを用いて得られる塗工物は、仮に未硬化のモノマー成分が少量残存したとしても、皮膚感さ性において問題がなく、手指等で触れたとしても皮膚感さを引き起こすものではないため、高い安全性を確保できる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】インクカートリッジのインク袋の一例を示す概略図。

【図2】インク袋を収容したインクカートリッジの一例を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、上記本発明1)について詳しく説明する。なお、本発明の実施の形態には、次の2)～8)も含まれるので、これについても併せて説明する。

2) 0.2 mW/cm²の照度、1200 mJ/cm²の照射光量でインクを硬化させた際の硬化塗膜の、JIS-K-5600-5-4に基づく鉛筆法による引っかき硬度がF以上である1)記載の非水系光重合性インクジェットインク。

3) その粘度が、25で5～18 mPa·s、又は、60で2～20 mPa·sである1)又は2)記載の非水系光重合性インクジェットインク。

4) 前記カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して30～90重量%含有する1)～3)のいずれかに記載の非水系光重合性インクジェットインク。

5) 1)～4)のいずれかに記載のインクジェットインクを収容したインクカートリッジ。

6) 5)記載のインクカートリッジを装着したインクジェット記録装置。

7) ジエチレングリコールジメタクリレートと、全モノマーに対して10～95重量%含有し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して5～90重量%含有し、希釈溶媒を含まず、25における粘度が2～150 mPa·sである、皮膚感さ性が陰性の非水系光重合性インク。

8) ジエチレングリコールジメタクリレートと、全モノマーに対して10～95重量%含有し、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、全モノマーに対して5～90重量%含有し、希釈溶媒を含まず、皮膚感さ性が陰性の非水系光重合性液体組成物。

【0008】

本発明者は、光重合性インクジェットインク(以下、インクということもある)として、インクジェット吐出可能な粘度範囲にあり、皮膚感さ性が陰性である光重合性モノマーとして、特願2010-278177で開示したメタクリレートよりも感さ性の程度を示すSI値が1.1と非常に小さい、ジエチレングリコールジメタクリレートを見出した。そして、この二官能モノマーに対して、三官能以上の多官能モノマーを適切な配合割合で

10

20

30

40

50

加えることにより、インクジェット吐出可能で、適切な光照射により強固な硬化塗膜が得られることを見出した。なお、S I 値についての詳細は後述する。

【0009】

また、皮膚感さ性が陰性で三官能以上の多官能モノマーである、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートの少なくとも一方を、ジエチレングリコールジメタクリレートに対し特定の配合割合で加えることにより、硬化時に照射する光の光量が少なくても一定の強度の塗膜を得ることができ、同じ光量であれば、より強度の高い塗膜を得ることができた。

【0010】

上記皮膚感さ性が陰性である光重合性モノマーとは、次の(1)~(2)の少なくとも一つに該当する化合物を言う。

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

(2) MSDS(化学物質安全性データシート)において、「皮膚感さ性陰性」又は「皮膚感さ性なし」と評価された化合物

(1)については、例えば「機能材料」2005年9月号、Vol.25、No.9、P55にも示されるように、SI値が3未満の場合に皮膚感さ性が陰性であると判断される。SI値が低いほど皮膚感さ性が低いことになるから、本発明ではSI値がなるべく低いモノマーを用いることが好ましく、3未満、好ましくは2以下、更に好ましくは1.6以下のものを用いる。

【0011】

皮膚感さ性が陰性であって、安価で容易に調達可能な二官能モノマーであるジエチレングリコールジメタクリレートを化合物(a)とし、同じく皮膚感さ性が陰性であり、安価で容易に調達可能な三官能以上の多官能モノマーであるカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレートを化合物群(b)として、(a)の配合割合は、全モノマーに対して10~95重量%とする必要があり、好ましくは10~70重量%である。また、(b)の配合割合は、全モノマーに対して5~90重量%とする必要があり、好ましくは30~90重量%である。

【0012】

また、皮膚感さ性が陰性のものに加えて、単体では皮膚感さ性に多少問題があったり、皮膚感さ性が未確認の化合物でも、インクとして問題が生じない範囲ならば、以下のような(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドを併用することもできる。

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、 β -ブチロラクトンアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ホルマール化トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、ジエチレングリコールジアクリレート、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[$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - (\text{OC}_2\text{H}_4)_n - \text{OCOCH} = \text{CH}_2 (n = 4)$]、同(n=9)、同(n=14)、同(n=23)]、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート[$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO} - (\text{OC}_3\text{H}_6)_n - \text{OCC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2 (n = 7)$]、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、

10

20

30

40

50

ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、プロピレンオキサイド変性テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセリルトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエステルトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルペンタ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、ポリアウレタンジ(メタ)アクリレート、ポリアウレタントリ(メタ)アクリレート、ポリアウレタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリアウレタンペンタ(メタ)アクリレート、ポリアウレタンポリ(メタ)アクリレートなど。

【0013】

本発明のインクには光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。該光ラジカル重合開始剤としては皮膚感さ性が陰性であるものを用いることが更に好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリルアミドは、イオン重合性も有することが知られているが、イオン重合開始剤は一般に高価であるだけでなく、光を照射しない状態においても僅かに強酸・強アルカリを発生させるため、インクジェット塗工システム内のインク供給経路において耐酸・耐アルカリ性を持たせるなどの特別な配慮が必要となる。そのため、インクジェット塗工システムを構成する部材の選定に制約が生じる。

これに対し本発明のインクでは、安価で強酸・強アルカリを発生しない光ラジカル重合開始剤を使用することができるので、インクを安価に製造することができ、インクジェット塗工システムの部材選定も容易となる。なお、電子線や、 γ 線、X線などの高エネルギーな光源を使用する場合には、重合開始剤を使用しなくても重合反応を進めることができるが、これは従来公知のことであり、本発明では特に説明しない。

【0014】

光ラジカル重合開始剤としては、分子開裂型光重合開始剤や水素引抜き型光重合開始剤がある。

分子開裂型光重合開始剤の例としては、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシックアシッドメチルエステル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、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、2,4,6-トリメチルベンゾイルフォスフィンオキサイド、1,2-オクタンジオン-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、[4-(メチルフェニルチオ)フ

エニル〕フェニルメタノンなどが挙げられる。

【0015】

水素引抜き型光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエイト、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルサルファイド、フェニルベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物や、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物が挙げられる。

【0016】

また重合促進剤としてアミンを併用することもできる。

その例としては、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-ジメチルアミノ安息香酸メチル、安息香酸-2-ジメチルアミノエチル、p-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチルなどが挙げられる。

10

【0017】

インクは着色剤を含まないクリアインクとしてもよいし、必要に応じて着色剤を含有させてもよいが、無色透明であることが望まれるクリアインクとする場合は、前述した重合開始剤などの材料及び後述する着色剤以外の材料の中でも、着色の少ないものを用いることが望ましい。

インクを着色する場合の着色剤としては、公知の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

ブラック顔料としては、ファーネス法又はチャンネル法で製造されたカーボンブラック等

20

【0018】

イエロー顔料としては、Pig. Yellow系の顔料、例えばピグメントイエロー-1、ピグメントイエロー-2、ピグメントイエロー-3、ピグメントイエロー-12、ピグメントイエロー-13、ピグメントイエロー-14、ピグメントイエロー-16、ピグメントイエロー-17、ピグメントイエロー-73、ピグメントイエロー-74、ピグメントイエロー-75、ピグメントイエロー-83、ピグメントイエロー-93、ピグメントイエロー-95、ピグメントイエロー-97、ピグメントイエロー-98、ピグメントイエロー-114、ピグメントイエロー-120、ピグメントイエロー-128、ピグメントイエロー-129、ピグメントイエロー-138、ピグメントイエロー-150、ピグメントイエロー-151、ピグメントイエロー-154、ピグメントイエロー-155、ピグメントイエロー-180等が使用できる。

30

【0019】

マゼンタ顔料としては、Pig. Red系の顔料、例えばピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48(Ca)、ピグメントレッド48(Mn)、ピグメントレッド57(Ca)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド184、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19等が使用できる。

シアン顔料としては、Pig. Blue系の顔料、例えばピグメントブルー-1、ピグメントブルー-2、ピグメントブルー-3、ピグメントブルー-15、ピグメントブルー-15:3、ピグメントブルー-15:4、ピグメントブルー-16、ピグメントブルー-22、ピグメントブルー-60、バットブルー-4、バットブルー-60等が使用できる。

40

【0020】

白色顔料、又は物性改質のための無色の充填剤としては、硫酸バリウム等のアルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、微粉ケイ酸、合成ケイ酸塩等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等が使用できる。

また、物理特性などを考慮して必要に応じて種々の無機顔料や有機顔料が使用できる。

【0021】

更に、必要に応じて、4-メトキシ-1-ナフトール、メチルヒドロキノン、ハイド

50

ロキノン、*t*-ブチルヒドロキノン、ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、メトキノン、2,2-ジヒドロキシ-3,3-ジ(メチルシクロヘキシル)-5,5-ジメチルジフェニルメタン、*p*-ベンゾキノン、ジ-*t*-ブチルジフェニルアミン、9,10-ジ-*n*-ブトキシシアントラセン、4,4-[1,10-ジオキソ-1,10-デカンジイルビス(オキシ)]ビス[2,2,6,6-テトラメチル]-1-ピペリジニルオキシなどの重合禁止剤や、ポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有する高級脂肪酸エステル、側鎖あるいは末端にポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有するポリジメチルシロキサン化合物、ポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有するフルオロアルキル化合物などの界面活性剤、極性基含有高分子顔料分散剤などを用いることができる。

10

【0022】

本発明のインクは容器に収容してインクカートリッジとして用いることができる。これにより、インク交換などの作業において、インクに直接接触する必要がなく、手指や着衣の汚れなどの心配がなく、またインクへのごみ等の異物混入を防止できる。

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

【0023】

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

20

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

本発明のインクカートリッジは、インクジェット記録装置に着脱可能とすることが好ましい。これにより、インクの補充や交換を簡素化でき作業性を向上させることができる。

30

【0024】

被塗工基材としては、紙、プラスチック、金属、セラミック、ガラス又はこれらの複合材料等が用いられるが、上質紙などの吸収性の基材は浸透乾燥の効果が望めるため、速乾性のない水性インクや油性インクの使用も可能である。これに対して、グロスコート紙、プラスチックフィルム、プラスチック成型物、セラミック、ガラス、金属など非浸透性の基材は速乾性を得られるインクを使用することがより実用的である。

本発明のインクは特に基材を限定するものではないが、光照射により直ちに硬化するので、前述のような非浸透性の基材に対して特に好適であり、中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンや、その他のポリエステル、ポリアミド、ビニル系の材料、あるいはこれらを複合した材料からなるプラスチックフィルムやプラスチック成型物に適する。

40

【実施例】

【0025】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0026】

<SI値の評価方法>

上記SI値はLLNA法(Local Lymph Node Assay)による皮膚感さ性試験に従い、以下のようにして測定した。

[試験材料]

50

《陽性対照物質》

陽性対照物質としては、 α -ヘキシルシナナムアルデヒド（HCA；和光純薬工業社製）を使用した。

《媒体》

媒体としては、アセトン（和光純薬工業社製）とオリーブ油（フチミ製薬所製）を、体積比4：1で混合した混合液を使用した。

《使用動物》

被検物質、陽性対照、媒体対照のそれぞれについて、マウスの雌に対し6日間の検疫を含む8日間の馴化を行った。検疫、馴化期間中、全ての動物に異常は認められなかった。感さ開始2日前に測定した体重を用いて、体重層別無作為抽出法で、個体の体重が全体の平均体重 \pm 20%以内となるように2群（4匹/群）に群分けした。感さ開始時の動物の週齢は8～9週齢であった。群分けにより外れた動物は試験から除外した。

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

《飼育環境》

使用動物は、検疫、馴化期間中を含む全飼育期間を通して、温度21～25℃、相対湿度40～70%、換気回数10～15回/時間、明暗サイクル12時間感覚（7時点灯～19時消灯）に設定したバリアーシステムの飼育室で飼育した。

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

飼料は、実験動物用固形飼料MF（オリエンタル酵母工業社製）を使用し、使用動物に自由摂取させた。飲料水は、塩素濃度が略5ppmとなるように次亜塩素酸ナトリウム（ピューラックス、オーヤラックス社製）を添加した水道水を、給水びんにより、使用動物に自由摂取させた。床敷はサンフレーク（モミ材、電気かんな削りくず、日本チャールス・リバー社製）を使用した。飼料及び飼育用器材は、オートクレーブ滅菌（121℃、30分間）したものをそれぞれ使用した。

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

【0027】

[試験方法]

《群構成》

SI値の測定試験で使用した群構成を、表1に示す。

【表1】

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

【0028】

[調製]

《被験物質》

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

【表 2】

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

《陽性対照物質》

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

10

《BrdU》

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

《調製時期及び保管期間》

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

【0029】

20

[感さ及び BrdU 投与]

《感さ》

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

《BrdU の投与》

最終感さの略 48 時間後に 1 回、BrdU 調製液を動物 1 匹あたり 0.5 mL、腹腔内投与した。

【0030】

[観察及び検査]

30

《一般状態》

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

《体重測定》

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

《耳介リンパ節の採取及び重量測定》

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

40

《BrdU 取り込み量の測定》

耳介リンパ節を室温に戻した後、生理食塩液を加えながらすり潰し、懸濁させた。この懸濁液を濾過した後、個体ごとに 3 well ずつ、96 well マイクロプレートに分注し、ELISA 法により BrdU 取り込み量の測定を行った。試薬は、市販のキット（Cell Proliferation ELISA、BrdU colorimetric、Cat. No. 1647229、ロシュ・ダイアグノスティックス社製）を使用し、マルチプレートリーダー（FLUOstar OPTIMA、BMG LABTECH 社製）より得られた各個体の吸光度（OD_{370nm} OD_{492nm}、BrdU 取り込み

50

量)について、3wellの平均値を各個体のBrdU測定値とした。

【0031】

[結果の評価]

《Stimulation Index (SI)の算出》

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

【数1】

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

10

【0032】

次の(a)～(c)の材料を、表3の実施例の各欄に示す配合割合(数値は重量部)で混合してインクを得た。

(a)皮膚感さ性が陰性の二官能モノマーである、ジエチレングリコールジメタクリレート

(b)皮膚感さ性が陰性の多官能モノマーである、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート

20

(c)皮膚感さ性が陰性である光ラジカル重合開始剤

【0033】

表3中の、a、b1～b2の詳細は次のとおりである。末尾の()内の数値は前記(1)のLLNA試験におけるSI値であり、「陰性」又は「なし」は、前述した(2)のMSDS(化学物質安全性データシート)において「皮膚感さ性陰性」又は「皮膚感さ性なし」と評価されたものである。

SI値の評価方法の詳細は後述する。

【0034】

a : ジエチレングリコールジメタクリレート 新中村化学社製「2G」(1.1)

30

b1 : カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
日本化薬社製「DPCA60」(陰性)

(試験方法: OECDテストガイドライン406)

b2 : エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート
新中村化学社製「TMPT-3EO」(1.0)

【0035】

c1 : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン (なし) MSDSでの評価
(試験方法: OECDテストガイドライン406)

c2 : 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) ブタン - 1 - オン (なし) MSDSでの評価
(試験方法: OECDテストガイドライン406)

40

c3 : 2, 4 - ジエチルチオキサントン(1.4)とp - ジメチルアミノ安息香酸 - 2 - エチルヘキシル(なし) MSDSでの評価
(試験方法: OECDテストガイドライン406)、の等モル混合物

【0036】

各インクについて25、45、60 粘度(mPa・s)と塗膜強度を測定した。その結果を表3に示す。

粘度は、東機産業社製コーンプレート型回転粘度計により、恒温循環水の温度を25、45、60 に設定して測定した。25 という温度は一般的な室温を想定したものであり、45、60 という温度は、例えばリコープリンティングシステムズ社製GE

50

N4など、加温可能な市販のインクジェット吐出ヘッドの仕様を想定したものである。

なお、加温しなくても十分に低粘度の場合には、45 または60 での粘度測定を省略した。

塗膜強度は、市販のポリカーボネートフィルム（三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンE - 2000 100ミクロン厚さ）上にインクをインクジェット吐出し、フュージョンシステムズジャパン社製UV照射機LH6により、 $0.2 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の照度で光照射して硬化させたベタ塗膜に対して、JIS - K - 5600 - 5 - 4に示される鉛筆法による引っかき硬度を評価した。鉛筆硬度は、硬い方から順に、H、F、HB、Bである。

【0037】

まず、インクの取り扱いとしては、図1に示す形状のアルミ製パウチ袋に気泡が入らないようにインクを密封し、図2に示すようなプラスチック製カートリッジにインクを密封した前記のパウチ袋を収納し、このカートリッジが収納できるようにした筐体において、カートリッジからリコープリンティングシステムズ社製GEN4ヘッドに達するまでインク流路を設置し、これによりインクジェット吐出してベタ塗膜を作製した。なお、インク滴の打ち込み量をベタ塗膜が厚さ約30ミクロンとなるように調整した。

作製したベタ状の印刷塗膜に対して、UVA領域に相当する波長域において、400、800、1200 (mJ / cm^2)のそれぞれの光量条件で硬化させ、これを塗膜強度評価に供した。

【0038】

なお、インクの物性としては、使用するインクジェット吐出ヘッドの要求仕様に合致していることが望ましい。多くのメーカーから様々な吐出ヘッドが市販されているが、その中には、高粘度インクにも対応できる吐出力の大きいものや、幅広い温調機能を持ち合わせたものも存在する。そのような状況を踏まえると、インクの粘度としては25 で2 ~ 150 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることが望ましく、25 で吐出することを考えると更に好ましくは5 ~ 18 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。しかし、前記のように吐出ヘッドが有する温調機能を使用することも可能であり、25 で粘度が高すぎる場合には、必要に応じてヘッドを加温してインクを低粘度化すればよく、これを想定した場合、仮に加温条件を60 とするならば、60 の粘度は2 ~ 20 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であることが望ましく、更に好ましくは5 ~ 18 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。

【0039】

10

20

30

【表 3】

| 材料 | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例2 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| a | 100 | 95 | 80 | 50 | 8 | 70 | 10 | 50 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | | 5 | 20 | 50 | 92 | 10 | | | 20 | 20 | 20 | 20 |
| b | | | | | | 20 | 90 | 50 | | | | |
| | | | | | | | | | | | | |
| c | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | | 10 | | 10 |
| | | | | | | | | | 20 | | 20 | |
| | | | | | | | | | | 10 | | 10 |
| カーボンブラック※1 | | | | | | | | | | | 2 | 2 |
| 25°C粘度 | 7 | 8 | 16 | 60 | 700 | 16 | 18 | 16 | 22 | 18 | 25 | 21 |
| 45°C粘度 | ※2 | ※2 | 8 | 24 | 200 | 8 | 15 | 8 | 10 | 9 | 11 | 10 |
| 60°C粘度 | ※2 | ※2 | ※2 | 15 | 80 | ※2 | 9 | ※2 | ※2 | ※2 | ※2 | ※2 |
| 吐出ヘッド設定温度 | 25°C | 25°C | 45°C | 60°C | 60°C | 45°C | 60°C | 45°C | 45°C | 45°C | 45°C | 45°C |
| 塗膜強度(400mJ/cm ²) | ※3 | ※3 | ※3 | HB | ※4 | ※3 | B | ※3 | B | ※3 | ※3 | ※3 |
| 塗膜強度(800mJ/cm ²) | ※3 | ※3 | HB | F | ※4 | H | H | H | F | HB | B | ※3 |
| 塗膜強度(1200mJ/cm ²) | ※3 | F | F | H | ※4 | H | H | H | H | F | HB | B |

- 1 : 三菱化学社製カーボンブラック「#10」と日本ルーブリゾール社製分散剤「Solisperse 32000」を3:1の重量比となるように配合した。
- 2 : 当該温度よりも低温で吐出できるため粘度測定実施せず。
- 3 : 未硬化(液状残分又はタック感あり)

10

20

30

40

50

4：吐出不能につき未評価

【0040】

実施例1～3から、二官能モノマーaと、高粘度であるが6官能で重合反応し易いと考えられるモノマーb1を併用することで、 1200 mJ/cm^2 の光照射によって十分な強度（鉛筆硬度F又はH）を持つ塗膜が得られることを確認できた。しかし、比較例1のように、三官能以上の多官能モノマーを併用しない場合には、今回の評価条件では十分に硬化した塗膜を得られなかった。

また、b1の配合割合を調節することにより、より少ない光量で一定の強度の塗膜が得られること、及び同じ光量でより強度の高い塗膜が得られることを確認できた。

しかし、比較例2のように、b1を過剰に配合してしまうと、インクジェット吐出できない程度にまでインクが高粘度になってしまうことが確認できた。

実施例4～6から、二官能モノマーaと、b群の多官能モノマーの配合割合を調整することにより、更に 1200 mJ/cm^2 の光量において鉛筆硬度Hをもつ塗膜を実施例3よりも低粘度なインクで達成できることが確認できた。インクが低粘度であれば、加温条件を緩和できるなどの可能性があり、省エネルギー化などの点で好ましい。また、 800 mJ/cm^2 の光量においても、他の実施例よりも強固な鉛筆硬度Hの塗膜が得られることも確認できた。

【0041】

実施例2、7、8から、異なる種類の光ラジカル重合開始剤を使用できることが確認できた。光ラジカル重合開始剤は、種類によって溶解性、着色の程度、価格などが様々であるため、必要に応じて適宜選択をすればよいことがわかった。

実施例2、9、10から、着色剤を含まない場合と比較すると劣るものの、着色剤を含む場合でも、使用する光ラジカル重合開始剤の種類を適切に選択すれば、一定の強度の塗膜が得られることを確認できた。

なお、全ての実施例と比較例のインクの臭気は微弱であり、取扱いに特段の配慮を要するものではなかった。

【0042】

また、表3に示した例は、 0.2 mW/cm^2 の照度で光照射した結果であるが、例えば実施例1において、 2 mW/cm^2 の照度で 1200 mJ/cm^2 の照射光量とした場合には未硬化であった。また、実施例3において、 2 mW/cm^2 の照度で 1200 mJ/cm^2 の照射光量とした場合には鉛筆硬度H、 800 mJ/cm^2 の照射光量とした場合には鉛筆硬度HBの塗膜強度が得られ、差が見られなかったが、 400 mJ/cm^2 の照射光量とした場合には、鉛筆硬度6B未満の塗膜強度であった。また、実施例4において、 2 mW/cm^2 の照度で 1200 mJ/cm^2 の照射光量とした場合には、鉛筆硬度HB、 800 mJ/cm^2 の照射光量とした場合には鉛筆硬度Bの塗膜強度であった。

このように、より少ない光量でも一定の強度の塗膜を、あるいは同じ光量でより強度の高い塗膜を得るには、低照度で光照射する方が効果的であることを確認できた。

【符号の説明】

【0043】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0044】

【特許文献1】特表2004-526820号公報

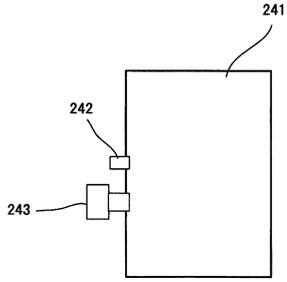
10

20

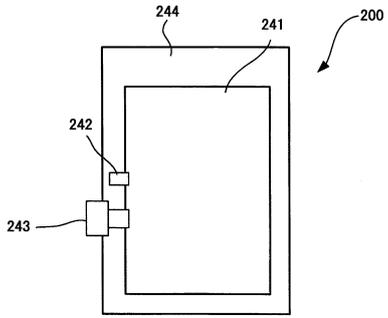
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-285161(JP,A)
特開2009-040955(JP,A)
特表2004-526820(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|------|-------|
| C09D | 11/30 |
| B41J | 2/01 |
| B41M | 5/00 |
| C08F | 2/48 |
| C08F | 20/20 |