(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7098103号
(P7098103)

(45)発行日　令和4年7月11日(2022.7.11)

(24)登録日　令和4年7月1日(2022.7.1)

(51)国際特許分類
Ｃ０９Ｄ　11/328 (2014.01)

ＦＩ
Ｃ０９Ｄ　11/328

請求項の数　11　（全15頁）

(21)出願番号　特願2018-36919(P2018-36919)
(22)出願日　平成30年3月1日(2018.3.1)
(65)公開番号　特開2019-151714(P2019-151714A)
(43)公開日　令和1年9月12日(2019.9.12)
審査請求日　令和2年12月16日(2020.12.16)

(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　100116713
弁理士　酒井 正己
(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　厚田 一拓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　硬化型組成物、硬化型インク、組成物収容容器、２次元又は３次元の硬化物の製造方法、２次元又は３次元の像形成装置及び硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

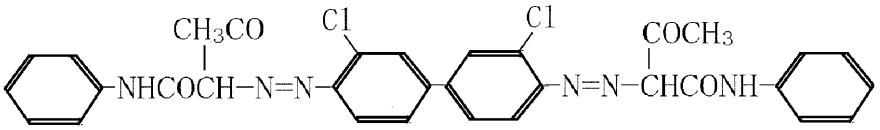
重合性化合物と、下記構造式（１）で表される化学構造を有する顔料を１質量％以上３質量％以下と、３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長に吸収を有する光重合開始剤とを含み

前記重合性化合物として、２－フェノキシエチルアクリレート又はトリメチロールプロパントリアクリレートと、トリプロピレングリコールジアクリレートと、を含み、

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である

ことを特徴とする硬化型組成物。

【化１】



構造式（1）

【請求項２】

前記硬化型組成物中における、前記重合性化合物の含有量が６６．４質量％であり、前記光重合開始剤の含有量が１３質量％である、請求項１に記載の硬化型組成物。

【請求項３】

前記光重合開始剤が２３℃で液状である請求項１又は２に記載の硬化型組成物。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の硬化型組成物からなる硬化型インク。
【請求項５】
インクジェットインクである請求項４に記載の硬化型インク。
【請求項６】
請求項１～５のいずれかに記載の硬化型組成物又は硬化型インクを収容した組成物収容容器。
【請求項７】
請求項１～５のいずれかに記載の硬化型組成物又は硬化型インクを吐出させる工程と、該吐出された硬化型組成物又は硬化型インクに３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長の光を照射する工程と、を含む２次元又は３次元の硬化物の製造方法。
【請求項８】
前記吐出工程がインクジェット記録方式により吐出させる吐出工程である請求項７に記載の２次元又は３次元の硬化物の製造方法。
【請求項９】
請求項６に記載の組成物収容容器と、該組成物収容容器に収容されている硬化型組成物又は硬化型インクを吐出させる手段と、該吐出した硬化型組成物又は硬化型インクに３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長の光を照射する手段と、を備える２次元又は３次元の像形成装置。
【請求項１０】
前記吐出手段がインクジェット記録方式により硬化型組成物又は硬化型インクを吐出させる吐出手段である請求項９に記載の２次元又は３次元の像形成装置。
【請求項１１】
請求項１～５のいずれかに記載の硬化型組成物又は硬化型インクの硬化物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、硬化型組成物、硬化型インク、組成物収容容器、２次元又は３次元の硬化物の製造方法、２次元又は３次元の像形成装置及び硬化物に関する。
【背景技術】
【０００２】
アクリル酸エステル化合物を主成分とする光重合性組成物やインクジェットインクは広く知られている（特許文献１参照）。このような光重合性インクジェットインクにおいては、通常は速乾性の観点から水や有機溶剤などの揮発性溶媒を含まない形態とすることが多く、これによりインクジェットシステムにおいては熱源などを使用する乾燥ユニットを省略し、紫外線などの光を照射する光源を設けるだけでよく、設備の小型化・低コスト化等の利点も多い。揮発性溶媒を含まないことは、インクジェットヘッドのノズル部の気液界面における揮発増粘による吐出不具合を回避することができる点も利点である。
【０００３】
しかしながら、光重合性インクジェットインクが実用される現場において、吐出不具合はよく起こることであり原因は状況によって様々だが、特に顔料を多く含む場合に不具合がおきやすいことが一般的に知られている。より濃厚なあるいはより鮮明な色調で画像形成を行うためには、インクに顔料を多く配合することが有効だが吐出性との間に相反関係を有しているため、これをより高いレベルで両立することは重要な課題である。
中でもプロセスカラーのひとつであるイエローインクについては、黄色顔料としてピグメントイエロー１５０やピグメントイエロー１５５などの顔料が使用されることが多いが、高い画像濃度を得ようとするには他のプロセスカラー、特にシアンやブラックよりも顔料配合比を多くしなければならず、イエローインクでは吐出不具合が起こりやすい。
インクジェットヘッドのノズル部の吐出の不具合としてはノズル孔からインクが出ない不

吐出や、ノズル面に対して鉛直でない異なる方向にインク滴が飛翔する曲がりや、意図した速度とは異なってインク滴が飛翔する速度異常などが存在し、いずれの不具合も基材上の意図した位置にインクが着弾しなかったり、意図しない位置にインクが着弾したりすることによって画像の乱れにつながるものであって、高精細な画像形成が求められる場合ほど吐出不具合を防ぐことがより重要となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

本発明は、高い画像濃度で画像形成可能であって、なおかつ吐出性が良好な硬化型組成物、硬化型インク、組成物収容容器、２次元又は３次元の硬化物の製造方法、２次元又は３次元の像形成装置及び硬化物の提供を目的とする。

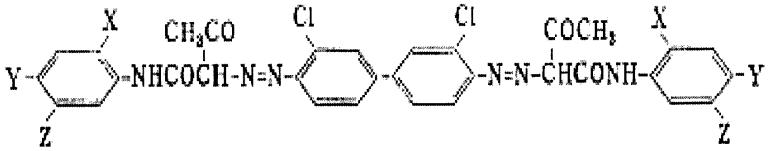
【課題を解決するための手段】

【０００５】

上記課題は、次の（１）の発明によって解決される。

（１）重合性化合物と、下記一般式で表される化学構造を有する顔料を０．５重量％以上３質量％以下と、３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長に吸収を有する光重合開始剤とを含む硬化型組成物。

【化１】



一般式（1）

（但し、Ｘ、Ｙ、Ｚは水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子のいずれかである。）

【発明の効果】

【０００６】

本発明によれば、高い画像濃度で画像形成可能であって、なおかつ吐出性が良好な硬化型組成物、硬化型インク、組成物収容容器、２次元又は３次元の硬化物の製造方法、２次元又は３次元の像形成装置及び硬化物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】本発明における像形成装置の一例を示す概略図である。

【図２】本発明における別の像形成装置の一例を示す概略図である。

【図３】本発明におけるさらに別の像形成装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

以下、上記本発明に係る硬化型組成物、２次元又は３次元の硬化物の製造方法及び２次元又は３次元の像形成装置について詳細に説明する。なお、本発明は以下に示す実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態、追加、修正、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更することができ、いずれの態様においても本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

【０００９】

なお、本発明は上記（１）に記載の硬化型組成物に係るものであるが、下記（２）～（１１）を発明の実施形態として含むのでこれらの実施形態についても合わせて説明する。

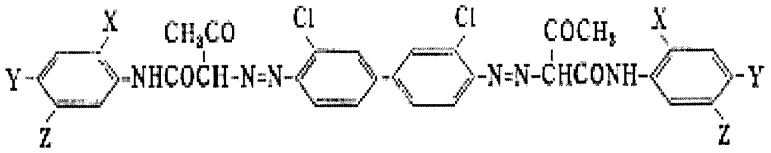
（２）前記光重合開始剤が２３℃で液状である上記（１）に記載の硬化型組成物。

（３）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である上記（２）に記載の硬化型組成物。

（４）上記（１）～（３）のいずれかに記載の硬化型組成物からなる硬化型インク。

（５）インクジェットインクである上記（４）に記載の硬化型インク。

（６）上記（１）～（５）のいずれかに記載の硬化型組成物又は硬化型インクを収容した組成物収容容器。
（７）上記（１）～（５）のいずれかに記載の硬化型組成物又は硬化型インクを吐出させる工程と、該吐出された硬化型組成物又は硬化型インクに３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長の光を照射する工程と、を含む２次元又は３次元の硬化物の製造方法。
（８）前記吐出工程がインクジェット記録方式により吐出させる吐出工程である上記（７）に記載の２次元又は３次元の硬化物の製造方法。
（９）上記（６）に記載の組成物収容容器と、該組成物収容容器に収容されている硬化型組成物又は硬化型インクを吐出させる手段と、該吐出した硬化型組成物又は硬化型インクに３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長の光を照射する手段と、を備える２次元又は３次元の像形成装置。
（１０）前記吐出手段がインクジェット記録方式により硬化型組成物又は硬化型インクを吐出させる吐出手段である上記（９）に記載の２次元又は３次元の像形成装置。
（１１）上記（１）～（５）のいずれかに記載の硬化型組成物又は硬化型インクの硬化物。
【００１０】
（顔料）
イエローインクに使用可能な黄色顔料として前述のピグメントイエロー１５０やピグメントイエロー１５５は顔料が耐光性に優れる点から多用されるが、用途によっては他の顔料を用いることも可能であり、着色力が強く、より少ない顔料配合でも十分な画像濃度を得ることができる黄色顔料を使用し、より少ない顔料配合比でイエローインクを作成することで、高い画像濃度と良好な吐出性を両立できる。
【００１１】
本発明においては着色力が強く、より少ない顔料配合でも十分な画像濃度を得ることができるイエローインクに使用可能な黄色顔料として下記の一般式（１）で表される化学構造を有する顔料を使用する。
【化１】



一般式（１）

（但し、Ｘ、Ｙ、Ｚは水素原子、メチル基、メトキシ基、塩素原子のいずれかである。）
【００１２】
上記一般式（１）で表される顔料としては、ピグメントイエロー１２（前記一般式においてＸがＨ、ＹがＨ、ＺがＨ）、ピグメントイエロー１３（前記一般式においてＸがCH_3、ＹがCH_3、ＺがＨである。）、ピグメントイエロー８３（前記一般式においてＸがOCH_3、ＹがＣｌ、ＺがOCH_3である。）などが挙げられる。
【００１３】
上記一般式（１）で表される顔料は、耐光性は良好ではないが、３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の長波長の紫外線であれば、インクの硬化に必要最低限の照度・光量の紫外線を照射しても劣化がない。また、この顔料は着色が濃いため、インクへの顔料の配合量を１質量％以上３質量％以下と減らすことができる。このため、インクの吐出性も良好となる。
【００１４】
（重合性化合物）
重合性成分としては例えば、２－フェノキシエチルアクリレート（ＰＥＡ）、テトラヒドロフルフリルアクリレート（ＴＨＦＡ）、イソボルニルアクリレート（ＩＢＸＡ）、ビニロキシエトキシエチルアクリレート（ＶＥＥＡ）、イソデシルアクリレート（ＩＤＡ）、Ｎ－ビニルカプロラクタム（ＮＶＣ）、トリプロピレングリコールジアクリレート（ＴＰＧＤＡ）、トリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）等を挙げることがで

きる。

【００１５】

また、上記のような重合性化合物に加えて以下のような（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニル化合物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、γ－ブチロラクトンアクリレート、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アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート〔CH_2＝ＣＨ－ＣＯ－（OC_2H_4）ｎ－ＯＣＯＣＨ＝CH_2（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レート〔CH_2＝Ｃ（CH_3）－ＣＯ－（OC_3H_6）ｎ－ＯＣＯＣ（CH_3）＝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－ヘキサンジオールジ（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、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、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、（メタ）アクリロイルモルホリン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、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、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリウレタントリ（メタ）アクリレート、ポリウレタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリウレタンペンタ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、トリシクロデカンビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、エチルオキセタンメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなど。

【００１６】

（光重合開始剤）

光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を挙げることができる。光重合開始剤は常温（２３℃）で液体状態であるものが好ましい。固体状態のものは溶解度の制約から多量配合しても均一溶解が難しいが、液体状態であることによりインクへの溶解性が向上し、多量に配合しても安定した溶解性が維持できる。

【００１７】

前記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）ブタノン－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、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、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、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）フェニル〕フェニルメタノンなどが挙げられる。

また、前記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。

好ましい光重合開始剤は、室温で液体であってインクへの溶解性が良好で、長波長の光にも感度が良好であるものが好ましく、特に好ましいものとしては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挙げることができる。これらは、３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長での硬化の観点においても顔料との相性においても好ましい。

【００１８】

また、これらと一部共通の分子構造を有しながら高分子量化したものも使用できる。これらの光重合開始剤は紫外線に反応性を有するものであり、電子線やα、β、γ線、Ｘ線などの高エネルギーな光源を使用する場合においては、前記した光重合開始剤を使用せずとも光重合反応を進めることができるが、これは従前より一般的に公知のことであり、設備が非常に高額であるため、本発明では特に詳細説明しない。

以下では「硬化型組成物」を「活性エネルギー線硬化型組成物」ともいう。

【００１９】

＜有機溶媒＞

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、有機溶媒を含んでもよいが、可能であれば含まない方が好ましい。有機溶媒、特に揮発性の有機溶媒を含まない（ＶＯＣ（Volatile Organic Compounds）フリー）組成物であれば、当該組成物を扱う場所の安全性がより高まり、環境汚染防止を図ることも可能となる。なお、「有機溶媒」とは、例えば、エーテル、ケトン、キシレン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、トルエンなどの一般的な非反応性の有機溶媒を意味するものであり、反応性モノマーとは区別すべきものである。また、有機溶媒を「含まない」とは、実質的に含まないことを意味し、０．１質量％未満であることが好ましい。

【００２０】

（重合禁止剤）

本発明の硬化型組成物には、必要に応じて、重合禁止剤を配合することができる。

重合禁止剤としては、４－メトキシ－１－ナフトール、メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ｔ－ブチルハイドロキノン、ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、メトキノン、２，２′－ジヒドロキシ－３，３′－ジ（α－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を挙げることができる。

【００２１】

（界面活性剤）

本発明の硬化型組成物には、必要に応じて、界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、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を挙げることができる。

【００２２】

＜組成物収容容器＞

本発明の組成物収容容器は、活性エネルギー線硬化型組成物が収容された状態の容器を意味し、上記のような用途に供する際に好適である。例えば、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物がインク用途である場合において、当該インクが収容された容器は、インクカートリッジやインクボトルとして使用することができ、これにより、インク搬送やインク交換等の作業において、インクに直接触れる必要がなくなり、手指や着衣の汚れを防ぐことができる。また、インクへのごみ等の異物の混入を防止することができる。また、容器それ自体の形状や大きさ、材質等は、用途や使い方に適したものとすればよく、特に限定されないが、その材質は光を透過しない遮光性材料であるか、または容器が遮光性シート等で覆われていることが望ましい。

【００２３】

＜像の形成方法、形成装置＞

本発明の像の形成方法は、少なくとも、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させるために、活性エネルギー線を照射する照射工程を有し、本発明の像の形成装置は、活性エネルギー線を照射するための照射手段と、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を収容するための収容部と、を備え、該収容部には前記容器を収容してもよい。さらに、活性エネルギー線硬化型組成物を吐出する吐出工程、吐出手段を有していてもよい。吐出させる方法は特に限定されないが、連続噴射型、オンデマンド型等が挙げられる。オンデマンド型としてはピエゾ方式、サーマル方式、静電方式等が挙げられる。

図１は、インクジェット吐出手段を備えた像形成装置の一例である。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色活性エネルギー線硬化型インクのインクカートリッジと吐出ヘッドを備える各色印刷ユニット２３ａ、２３ｂ、２３ｃ、２３ｄにより、供給ロール２１から供給された被記録媒体２２にインクが吐出される。その後、インクを硬化させるための光源２４ａ、２４ｂ、２４ｃ、２４ｄから、活性エネルギー線を照射して硬化させ、カラー画像を形成する。その後、被記録媒体２２は、加工ユニット２５、印刷物巻取りロール２６へと搬送される。各印刷ユニット２３ａ、２３ｂ、２３ｃ、２３ｄには、インク吐出部でインクが液状化するように、加温機構を設けてもよい。また必要に応じて、接触又は非接触により記録媒体を室温程度まで冷却する機構を設けてもよい。また、インクジェット記録方式としては、吐出ヘッド幅に応じて間欠的に移動する記録媒体に対し、ヘッドを移動させて記録媒体上にインクを吐出するシリアル方式や、連続的に記録媒体を移動させ、一定の位置に保持されたヘッドから記録媒体上にインクを吐出するライン方式のいずれであっても適用することができる。

被記録媒体２２は、特に限定されないが、紙、フィルム、金属、これらの複合材料等が挙げられ、シート状であってもよい。また片面印刷のみを可能とする構成であっても、両面印刷も可能とする構成であってもよい。

更に、光源２４ａ、２４ｂ、２４ｃからの活性エネルギー線照射を微弱にするか又は省略し、複数色を印刷した後に、光源２４ｄから活性エネルギー線を照射してもよい。これにより、省エネ、低コスト化を図ることができる。

本発明のインクにより記録される記録物としては、通常の紙や樹脂フィルムなどの平滑面に印刷されたものだけでなく、凹凸を有する被印刷面に印刷されたものや、金属やセラミックなどの種々の材料からなる被印刷面に印刷されたものも含む。また、２次元の画像を積層することで、一部に立体感のある画像（２次元と３次元からなる像）や立体物を形成することもできる。

図２は、本発明に係る別の像形成装置（３次元立体像の形成装置）の一例を示す概略図である。図２の像形成装置３９は、インクジェットヘッドを配列したヘッドユニット（ＡＢ方向に可動）を用いて、造形物用吐出ヘッドユニット３０から第一の活性エネルギー線硬化型組成物を、支持体用吐出ヘッドユニット３１、３２から第一の活性エネルギー線硬化型組成物とは組成が異なる第二の活性エネルギー線硬化型組成物を吐出し、隣接した紫外線照射手段３３、３４でこれら各組成物を硬化しながら積層するものである。より具体的には、例えば、造形物支持基板３７上に、第二の活性エネルギー線硬化型組成物を支持体用吐出ヘッドユニット３１、３２から吐出し、活性エネルギー線を照射して固化させて溜部を有する第一の支持体層を形成した後、当該溜部に第一の活性エネルギー線硬化型組成物を造形物用吐出ヘッドユニット３０から吐出し、活性エネルギー線を照射して固化させて第一の造形物層を形成する工程を、積層回数に合わせて、上下方向に可動なステージ３８を下げながら複数回繰り返すことで、支持体層と造形物層を積層して立体造形物３５を製作する。その後、必要に応じて支持体積層部３６は除去される。なお、図２では、造形物用吐出ヘッドユニット３０は１つしか設けていないが、２つ以上設けることもできる。

【実施例】

【００２４】

以下、実施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。

以下の記載では、「部」及び「％」は、特に断りの無い限り「質量部」及び「質量％」を示す。

【００２５】

［顔料分散液の作製］

（顔料分散液１）

黄色顔料として、クラリアント社製Graphtol Yellow 3GPであるピグメントイエロー１５５を用いた。

この赤色顔料を１５部、ルーブリゾール社製顔料分散剤Ｓｏｌｓｐｅｒｓｅ３２０００を８重量部とＳｏｌｓｐｅｒｓｅ２２０００を１部、東京化成製試薬フェノキシエチルアクリレート７６部を攪拌混合して予備分散液を作成した。次いでシンマルエンタープライズ社製ビーズミルＤｙｎｏＭｉｌｌＭｕｌｔｉｌａｂｏの３００ｍＬ容器内に直径０．５ｍｍのジルコニアビーズをかさ体積として２４０ｍＬ充填し、残分を前記予備分散液で容器内を満たし、攪拌翼の周速８ｍ／ｓにて３０分分散処理した後に３ミクロン孔径のフィルタにて加圧ろ過して顔料分散液１を作成した。

【００２６】

（顔料分散液２）

黄色顔料として大日精化社製ジスアゾイエローであるピグメントイエロー１２を用いた以外は顔料分散液１の作製と同様にして顔料分散液２を作製した。

【００２７】

（顔料分散液３）

黄色顔料として大日精化社製ジスアゾイエローであるピグメントイエロー１３を用いた以外は顔料分散液１の作製と同様にして顔料分散液３を作製した。

【００２８】

（顔料分散液４）

黄色顔料として大日精化社製ジスアゾイエローであるピグメントイエロー８３を用いた以外は顔料分散液１の作製と同様にして顔料分散液４を作製した。

いずれの顔料分散液も、日機装社製粒度分布計ＵＰＡ－ＥＸ１５０で測定した９０％積分

平均粒径が１５０～３００ｎｍと良好な分散性を有していた。
【００２９】
（イエローインクの作製）
上記で得た顔料分散液１～４と、次の（Ａ）～（Ｃ）の材料を、表１に示す配合割合（数値は質量部）で撹拌混合して溶解成分を均一溶解させた後に１ミクロン孔径のフィルタにてろ過して実施例１～１１及び比較例１、２インクを得た。
（Ａ）モノマー
（Ｂ）光重合開始剤および増感剤
（Ｃ）重合禁止剤
表１におけるＡ１～Ａ８、Ｂ１～Ｂ６、Ｃ１の詳細は次のとおりである。
【００３０】
（モノマー）
Ａ１：２－フェノキシエチルアクリレート　東京化成製試薬
Ａ２：テトラヒドロフルフリルアクリレート　東京化成製試薬
Ａ３：イソボルニルアクリレート　東京化成製試薬
Ａ４：ビニロキシエトキシエチルアクリレート　日本触媒製「ＶＥＥＡ」
Ａ５：イソデシルアクリレート　東京化成製試薬
Ａ６：Ｎ－ビニルカプロラクタム　東京化成製試薬
Ａ７：トリプロピレングリコールジアクリレート　東京化成製試薬
Ａ８：トリメチロールプロパントリアクリレート　東京化成製試薬
【００３１】
（光重合開始剤）
Ｂ１：２，４，６－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
［ＩＧＭ社製「ＯｍｎｉｒａｄＴＰＯ 」　２３℃にて固体（粉末状）］
Ｂ２：２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチル
ＩＧＭ社製「ＯｍｎｉｒａｄＴＰＯ－Ｌ」　２３℃にて液体（黄色液体）
Ｂ３：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
［ＩＧＭ社製「Ｏｍｎｉｒａｄ８１９」　２３℃にて固体（粉末状）］
Ｂ４：ポリエチレングリコール（２００）ジ（β－４［４－（２－ジメチルアミノ－２－ベンジル）ブタノニルフェニル］ピペラジン）プロピオネート
［ＩＧＭ社製「Ｏｍｎｉｐｏｌ９１０」　２３℃にて液体（黄色粘稠液体）］
（増感剤）
Ｂ５：２－（２－（１－（２－（（２－（９－オキソチオキサンテン－２－イル）オキシアセチル）アミノ）－３－（１－（２－（２－プロペノイロキシエトキシ）エトキシ）エトキシ）－２－（１－（２－（２－プロペノイロキシエトキシ）エトキシ）エトキシメチル）プロポキシ）エトキシ）エトキシ）エチルプロペノエート
［ＩＧＭ社製「Ｏｍｎｉｐｏｌ３ＴＸ」　２３℃にて液体（黄色液体）］
Ｂ６：２，４－ジエチルチオキサントン
［東京化成製試薬２３℃にて固体（粉末状）］
（重合禁止剤）
Ｃ１：ｐ－メトキシフェノール（通称：ＭＥＨＱ）　東京化成製試薬
【００３２】
実施例及び比較例の各インクについて、以下の評価を行った。
各インクの評価結果を表２に示す。
【００３３】
［画像の形成］
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製ＭＨ５４２０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３ｃｍ×１０ｃｍのベタ画像を作製した。なお、インク滴の打ち込み量を塗膜厚さ約１５ミクロンとなるように調整した。

【００３４】

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。吐出ヘッドは多くのメーカーから様々なもの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２～１５０ｍＰａ・ｓであることが望ましく、２５℃で吐出することを考えるとさらに好ましくは５～１８ｍＰａ・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、６０℃の粘度は２～２０ｍＰａ・ｓであることが望ましく、さらに好ましくは５～１８ｍＰａ・ｓである。しかし、省エネルギー化や運転準備時間短縮などの観点から、より低温で吐出できることがより望ましい。比較例と実施例においては、吐出温度３０～６０℃においてインク粘度が８～１５ｍＰａ・ｓであった。

【００３５】

［硬化性の評価］

（評価方法）

インクによって画像を形成する基材には汎用的なフィルム材料として、市販のポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡製コスモシャイン／厚さ１８８ミクロン）を使用し、該フィルムにインクジェット吐出して約１５ミクロン厚さのベタ画像を作成し、高圧水銀ランプ（ヘレウス社製ＬｉｇｈｔＨａｍｍｅｒ６）もしくは３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下にて発光するＬＥＤ（ヘレウス社製）を光源として所定の照度と積算光量で光照射した。照射条件（照度及び積算光量）は次のＡ、Ｂの二通りとした。

照射条件Ａ　：　３Ｗ／ｃｍ^2、３Ｊ／ｃｍ^2

照射条件Ｂ　：　３Ｗ／ｃｍ^2、１Ｊ／ｃｍ^2

（評価基準）

塗膜を指触して粘着感のない状態に達したものを「硬化」と判定した。未硬化あるいは半硬化のものは「未硬化」と判定した。

【００３６】

［画像濃度の評価］

上記で得たベタ画像の赤色濃度は　リコー製ＰＰＣ用紙「マイペーパー」を５０枚重ねた上に画像形成済みフィルムをおいてＸＲＩＴＥ社製ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ９６２にてＯＤ値を測定した。

【００３７】

［吐出性の評価］

吐出性はリコー製ＭＨ５４２０ヘッドを所定の周波数で駆動した際のインク的の飛翔状態を、端部一列の３２０ノズルについて１分間連続で高速度カメラにて観察し、前記した不吐出、曲がり、速度異常などの吐出不具合が発生しているノズル数を計数した。耐寒溶解安定性は－３０℃に設定した冷凍庫にインク密栓した１３ｍＬ褐色瓶を１０日間保管し、その後取り出してすぐに１０ミクロン孔径のテフロン（登録商標）メンブレンフィルターでインクをろ過し、フィルタ上に残った固形残分が視認できない場合に○とし、固形残分が視認できた場合は×とした。

【００３８】

【表１】

		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	実施例11
顔料分散液	顔料分散液１（顔料配合%）	30%（4.5%）												
	顔料分散液２（顔料配合%）		20%（3.0%）	6.7%（1.0%）	3.3%（0.5%）	2%（0.3%）			20%（3.0%）	20%（3.0%）	20%（3.0%）	20%（3.0%）	20%（3.0%）	20%（3.0%）
	顔料分散液３（顔料配合%）						20%（3.0%）							
	顔料分散液４（顔料配合%）							20%（3.0%）						
重合性化合物	Ａ１（ＰＥＡ）	13.4%	23.4%	36.7%	40.1%	41.4%	23.4%	23.4%	16.4%	16.4%	16.4%	61.4%		10%
	Ａ２（ＴＨＦＡ）													10%
	Ａ３（ＩＢＸＡ）													5%
	Ａ４（ＶＥＥＡ）													10%
	Ａ５（ＩＤＡ）													5%
	Ａ６（ＮＶＣ）													5%
	Ａ７（ＴＰＧＤＡ）	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	5%	56.4%	10%
	Ａ８（ＴＭＰＴＡ）												10%	10%
光重合開始剤	Ｂ１（Omniirad TPO）23℃にて個体	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	8%					2%
	Ｂ２（Omniirad TPO-L）23℃にて液体										13%	13%	13%	6%
	Ｂ３（Omniirad 819）23℃にて個体	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	5%					1%
	Ｂ４（Omnipol 910）23℃にて液体									13.5%				2%
増感剤	Ｂ５（Omnipol 3TX）23℃にて液体													3%
	Ｂ６（DETX）23℃にて個体	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%		0.5%	0.5%	0.5%	1%
重合禁止剤	Ｃ１（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%	

【００３９】

【表２】

評価項目		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	実施例１１
吐出性（320ノズルのうち不具合吐出ノズル数）	１０ｋＨｚ／３０ｋＨｚ	31/45	0/2	0/1	0/0	0/0	0/2	0/2	0/1	0/2	0/1	0/2	0/2	0/3
照射条件Ａ 照射後の硬化性（照射量3W/cm2、3J/cm2、）及び硬化後の画像濃度	高圧水銀灯（UVA:315～400nm）	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
	画像濃度（OD値）	1.1	1.21	1.01	0.85	0.78	1.23	1.35	1.2	1.2	1.23	1.25	1.24	1.22
	385nmLED	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
	画像濃度（OD値）	1.16	1.57	1.32	1.02	0.99	1.58	1.57	1.59	1.58	1.61	1.6	1.61	1.61
	395nmLED	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	未硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
	画像濃度（OD値）	1.15	1.56	1.33	1.01	0.98	1.59	1.58	1.6	※１	1.62	1.61	1.65	1.59
照射条件Ｂ 照射後の硬化性（照射量3W/cm2、1J/cm2、）及び硬化後の画像濃度	385nmLEDで	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
	画像濃度（OD値）	※１	※１	※１	※１	※１	※１	※１	1.61	1.61	1.63	1.63	1.61	1.58
	395nmLED	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	未硬化	硬化	未硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
	画像濃度（OD値）	※１	※１	※１	※１	※１	※１	※１	1.62	※１	1.62	1.62	1.62	1.61
耐寒溶解安定性	-30℃10日間後の均一溶解状態	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○

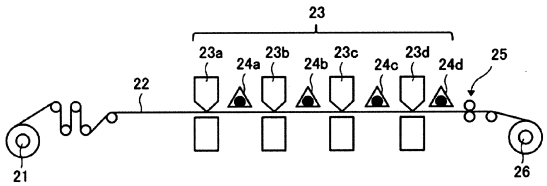
※１：硬化せず評価不能

【００４０】
実施例１、４、５と比較例１から、３６０ｎｍ以上４００ｎｍ以下の波長で発光する光源で硬化させて場合において、前記構造式で表される赤色顔料を使用することで、比較例と同等もしくはそれ以上の画像濃度と、比較例よりも優れた吐出性とが得られることが分かった。
実施例２～３において、さらに顔料配合比を低減していくことで、吐出性をさらに向上できることが分かった。しかし、実施例３と比較例２から、顔料配合比０．５％の時点で吐出性は十分良好であり、さらなる顔料配合比低減は画像濃度の低下をもたらすのみで、利点を見いだせなかった。

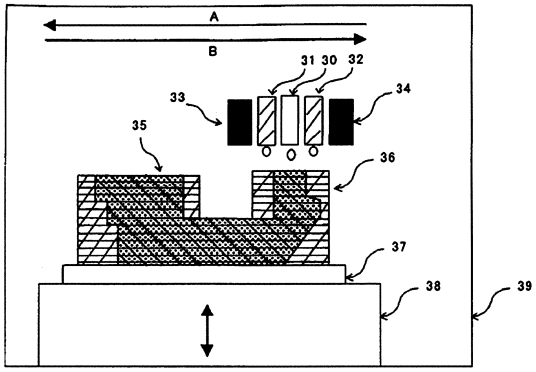
実施例６のように、重合開始剤の配合比を増加させることでさらに硬化性を改善することができる。しかし、耐寒溶解安定性は低下するため、寒冷地使用を避けるなど配慮して使用すればよい。
実施例７、８のように、室温液体の開始剤を使用することで、硬化性改善と耐寒溶解安定性を両立でき、実施例８のように２，４，６－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルを使用することがさらに望ましい。実施例９～１１のように、使用あるいは併用するモノマーや開始剤の配合比や種類が異なる場合や重合禁止剤を含まない場合にも同様となることがわかったため、用途に応じて適宜適当な材料を選定すればよい。
【符号の説明】
【００４１】
１　貯留プール（収容部）
３　可動ステージ
４　活性エネルギー線
５　活性エネルギー線硬化型組成物
６　硬化層
２１　供給ロール
２２　被記録媒体
２３ａ、２３ｂ、２３ｃ、２３ｄ　印刷ユニット
２４ａ、２４ｂ、２４ｃ、２４ｄ　光源
２５　加工ユニット
２６　印刷物巻取りロール
３０　造形物用吐出ヘッドユニット
３１、３２　支持体用吐出ヘッドユニット
３３、３４　紫外線照射手段
３５　立体造形物
３６　支持体積層部
３７　造形物支持基板
３８　ステージ
３９　像形成装置
【先行技術文献】
【特許文献】
【００４２】
【文献】特表２００４－５２６８２０号公報

【図面】

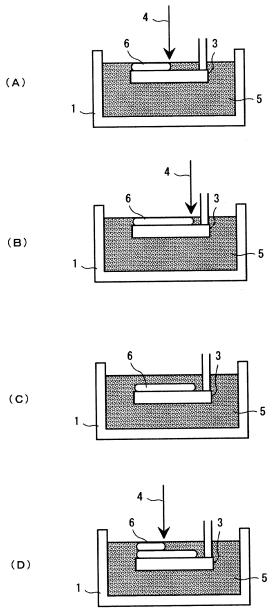
【図１】


23
23a
24a
23b
24b
23c
24c
23d
24d
25
22
21
26

【図２】


A
B
31 30 32
33
34
35
36
37
38
39

【図３】


(A)
(B)
(C)
(D)
1
3
4
5
6

フロントページの続き

(56)参考文献　特開２０１６－１３５８７５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０７１７７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１１７０２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２１６８１０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１５３８５３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－２３７７６０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０２５９１０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０７７１５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０８１３６５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０１３５９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ
Ｂ２９Ｃ
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）