(19)日本国特許庁(JP)　　(12)公開特許公報(A)　　(11)公開番号
特開2023-85222
(P2023-85222A)
(43)公開日　令和5年6月20日(2023.6.20)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
Ｂ４１Ｍ	*5/36*	*(2006.01)*	Ｂ４１Ｍ	5/36		２Ｈ１１１
Ｂ４１Ｍ	*3/06*	*(2006.01)*	Ｂ４１Ｍ	3/06	Ｃ	２Ｈ１１３
Ｂ４１Ｍ	*5/00*	*(2006.01)*	Ｂ４１Ｍ	3/06	Ｆ	２Ｈ１８６
Ｂ４１Ｍ	*5/52*	*(2006.01)*	Ｂ４１Ｍ	5/00	１３２	
			Ｂ４１Ｍ	5/52	１１０	

審査請求　未請求　請求項の数　4　ＯＬ　（全16頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-192051(P2022-192051)
(22)出願日　令和4年11月30日(2022.11.30)
(31)優先権主張番号　特願2021-199589(P2021-199589)
(32)優先日　令和3年12月8日(2021.12.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100098707
弁理士　近藤 利英子
(74)代理人　100135987
弁理士　菅野 重慶
(74)代理人　100168033
弁理士　竹山 圭太
(72)発明者　田中 考利
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
キヤノン株式会社内
(72)発明者　ヘルランバン オリフィア
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　立体画像を有する記録物の製造方法

(57)【要約】
【課題】工程数が少ないながらも、凹凸均一性に優れた立体画像を容易に形成することが可能な立体画像を有する記録物の製造方法を提供する。
【解決手段】発泡層を有する記録媒体に発泡促進・抑制成分を含有する第１の液体組成物を付与する工程と、インクを記録媒体に付与する工程と、発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない第２の液体組成物を記録媒体に付与する工程と、記録媒体を加熱して立体画像を形成する工程と、を有する立体画像を有する記録物の製造方法である。記録媒体のインクを付与した領域が、インクの付与量が異なる第１の領域及び第２の領域を含み、第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９５質量%以上１０５質量%以下である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材、並びに前記基材上に設けられた、加熱により発泡する発泡粒子及びバインダー樹脂を含有する発泡層を有する記録媒体に、前記発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分を含有する第１の液体組成物を付与する工程と、
色材を含有するインクを前記記録媒体に付与する工程と、
発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない第２の液体組成物を前記記録媒体に付与する工程と、
前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物が付与された前記記録媒体を加熱して立体画像を形成する工程と、を有する立体画像を有する記録物の製造方法であって、
前記記録媒体の前記インクを付与した領域が、前記インクの付与量が異なる第１の領域及び第２の領域を含むとともに、前記第１の領域の前記インクの付与量が、前記第２の領域の前記インクの付与量よりも多く、
前記第１の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、前記第２の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９５質量％以上１０５質量％以下であることを特徴とする立体画像を有する記録物の製造方法。
【請求項２】
前記第１の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、前記第２の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９８質量％以上１０２質量％以下である請求項１に記載の立体画像を有する記録物の製造方法。
【請求項３】
前記発泡粒子が、樹脂を含むシェル層、及び前記シェル層内に封入された揮発性材料を有する熱膨張性発泡剤であり、
前記揮発性材料が、分子量１２０以下の低分子量炭化水素である請求項１又は２に記載の立体画像を有する記録物の製造方法。
【請求項４】
前記第２の液体組成物が、クリアインクである請求項１又は２に記載の立体画像を有する記録物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、立体画像を有する記録物の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、壁紙や点字などの立体画像は、ＵＶインクによる重ね塗り方式、エンボスなどの物理的な押し出し方式、３Ｄプリンター、及び熱膨張性プラスチック発泡体などを用いる印刷方法により形成されている。なかでも、熱膨張性プラスチック発泡体は、発泡体の素材や形成される気泡の状態などに応じて、遮熱性、断熱性、遮音性、吸音性、防振性、及び軽量化などの機能を発現することが知られている。
【０００３】
壁紙の分野では、アゾジカルボンアミド（ＡＤＣＡ）などのアゾ化合物を発泡剤として使用し、このような発泡剤とポリ塩化ビニルなどの樹脂とを含む発泡層を発泡させて凹凸構造を形成する技術が知られている。なお、凹凸構造については、簡便に形成しうること、及びモノクロ画像のみならずカラー画像であっても十分な凹凸高さに調整が可能であることなどが要求される。

【０００４】
例えば、発泡性シートの表面に平面画像を記録するとともに、発泡性シートの基材層の表面に立体形状を表現した距離画像データに基づく濃淡画像（光吸収性パターン）を形成する。そして、基材層側から光を照射して画像の濃淡に応じた熱を発生させ、発泡性シートを距離画像データに応じて膨張させる方法が提案されている（特許文献１）。
【０００５】
また、発泡樹脂層を有する記録媒体を用いる立体画像形成方法が提案されている（特許文献２）。この立体画像形成方法では、まず、記録媒体の発泡樹脂層の表面に剥離フィルム及び熱吸収インク層を設けた後、膨らませたい領域に熱吸収インクを付与する。次いで、輻射熱の放射により所望とする領域を熱膨張させて盛り上げた後、剥離フィルム及び熱吸収インク層を同時に剥離することで、目的とする立体画像を形成することができる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００１－１５０８１２号公報
【特許文献２】特許第６４４７５４６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、特許文献１で提案された方法の場合、発泡層に光吸収性パターンを直接形成していないため、十分に発泡させることが困難であった。また、発泡層に画像を記録した後、立体形状を表現した距離画像データに基づく濃淡画像の光吸収性パターンを裏面側に記録する必要がある。このため、凹凸高さは揃いやすい一方で、画像記録の工程が多くなるとともに、裏面側に残った光吸収性パターンを消去する必要があった。
【０００８】
また、特許文献２で提案された立体画像形成方法では、所望とする領域を熱膨張させた後に、剥離フィルム及び熱吸収インク層を剥離する手間があった。さらに、剥離した剥離フィルム及び熱吸収インク層が廃棄物となるので、廃棄に手間がかかるといった課題が生じていた。
【０００９】
したがって、本発明の目的は、工程数が少ないながらも、凹凸均一性に優れた立体画像を容易に形成することが可能な立体画像を有する記録物の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
すなわち、本発明によれば、基材、並びに前記基材上に設けられた、加熱により発泡する発泡粒子及びバインダー樹脂を含有する発泡層を有する記録媒体に、前記発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分を含有する第１の液体組成物を付与する工程と、色材を含有するインクを前記記録媒体に付与する工程と、発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない第２の液体組成物を前記記録媒体に付与する工程と、前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物が付与された前記記録媒体を加熱して立体画像を形成する工程と、を有する立体画像を有する記録物の製造方法であって、前記記録媒体の前記インクを付与した領域が、前記インクの付与量が異なる第１の領域及び第２の領域を含むとともに、前記第１の領域の前記インクの付与量が、前記第２の領域の前記インクの付与量よりも多く、前記第１の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、前記第２の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９５質量％以上１０５質量％以下であることを特徴とする立体画像を有する記録物の製造方法が提供される。
【発明の効果】

【００１１】
本発明によれば、工程数が少ないながらも、凹凸均一性に優れた立体画像を容易に形成することが可能な立体画像を有する記録物の製造方法を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
＜立体画像を有する記録物の製造方法＞
以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。物性値は、特に断りのない限り、常温（２５℃）における値である。第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる「揮発性溶媒」とは、常圧（１気圧）条件下での沸点が１５０℃以下の溶媒を意味する。
【００１３】
本発明の立体画像を有する記録物の製造方法（以下、単に「記録物の製造方法」とも記す）は、記録媒体に第１の液体組成物を付与する工程と、色材を含有するインクを記録媒体に付与する工程と、第２の液体組成物を記録媒体に付与する工程と、を有する。本発明の記録物の製造方法は、さらに、第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物が付与された記録媒体を加熱して立体画像を形成する工程を有する。記録媒体は、基材、並びに基材上に設けられた、加熱により発泡する発泡粒子及びバインダー樹脂を含有する発泡層を有する。第１の液体組成物は、発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分を含有する。また、第２の液体組成物は、発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない。記録媒体のインクを付与した領域は、インクの付与量が異なる第１の領域及び第２の領域を含むとともに、第１の領域のインクの付与量は、第２の領域のインクの付与量よりも多い。そして、第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９５質量％以上である。また、第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、１０５質量％以下である。
【００１４】
第１の領域及び第２の領域への第１の液体組成物の付与量が等しく、かつ、いずれの領域にも第２の液体組成物を付与しない場合を想定する。この場合、第１の領域及び第２の領域へのインクの付与量が異なると、第１の領域に付与される第１の液体組成物及びインク中の揮発性溶媒の総量と、第２の領域に付与される第１の液体組成物及びインク中の揮発性溶媒の総量とが異なる。その結果、それぞれの領域における加熱による乾燥効率が異なることとなり、揮発性溶媒の付与量が少ない領域では乾燥効率が高く、発泡粒子の発泡がより効率的に促進又は抑制されることになる。一方、揮発性溶媒の付与量が多い領域では、揮発性溶媒の気化による吸熱反応の寄与が大きいため、揮発性溶媒の付与量が少ない領域に比して、発泡粒子の発泡が効率的に促進又は抑制されない。これにより、揮発性溶媒の付与量の少ない領域と多い領域との間で、発泡粒子の発泡の程度が異なってしまい、形成される凹凸高さに差が生ずることになる。
【００１５】
検討の結果、本発明者らは、インク付与量のより少ない領域に第２の液体組成物を付与することで、インクの付与量差によって生じた揮発性溶媒量の差を解消しうることを見出した。そして、これにより発泡粒子の発泡の程度の差に起因して生ずる凹凸の高さの差を抑制しうることをさらに見出し、本発明に至った。すなわち、第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を「V_1」、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を「V_2」とする。この場合、本発明の記録物の製造方法では、V_1をV_2の９５質量％以上１０５質量％以下とする、すなわち、「（V_1／V_2）×１００」を９５質量％以上１０５質量％以下とする。これにより、領域間での揮発性溶媒の付与量の差

が小さくなり、領域間での揮発性溶媒の気化による吸熱反応差がさほど大きくならないため、発泡粒子の発泡の程度の違いによって生ずる凹凸高さの差が抑制された立体画像を形成することができる。

【００１６】

V_1がV_2の９５質量％未満又は１０５質量％超であると、揮発性溶媒の付与量の少ない領域と多い領域との間における、揮発性溶媒の気化による吸熱反応差が過度に大きくなる。このため、発泡粒子の発泡の程度が大きく異なってしまい、形成される凹凸高さの差を抑制することができず、凹凸均一性に優れた立体画像を形成することができない。第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和は、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として９８質量％以上であることが好ましい。第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和は、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として１０２質量％以下であることが好ましい。

【００１７】

記録媒体に第１の液体組成物を付与する工程、色材を含有するインクを記録媒体に付与する工程、並びに発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない第２の液体組成物を記録媒体に付与する工程の順序は特に限定されず、どのような順序で実施してもよい。例えば、第１の液体組成物、色材を含有するインク、及び第２の液体組成物をそれぞれ個別に充填したタンクを搭載したプリンターを使用することで、上記の３つの工程をほぼ同時に進行させることができる。

【００１８】

（記録媒体）

本発明の記録物の製造方法では、基材、並びに基材上に設けられた、加熱により発泡する発泡粒子及びバインダー樹脂を含有する発泡層を有する記録媒体を用いる。

【００１９】

［基材］

基材としては、例えば、通常の天然パルプで構成される紙；ケナフ紙；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルなどのプラスチックフィルムシート；合成繊維、合成パルプ、合成樹脂フィルムを擬紙化した、いわゆる合成紙や不織布；などを挙げることができる。

【００２０】

［発泡粒子］

発泡粒子としては、化学発泡剤や熱膨張性発泡剤などを用いることができる。

【００２１】

化学発泡剤としては、アゾジカルボンアミド（ＡＤＣＡ）、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、ｐ，ｐ－オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド（ＯＢＳＨ）、及びジニトロソペンタメチレンテトラミン（ＤＰＴ）などを挙げることができる。

【００２２】

熱膨張性発泡剤は、樹脂を含むシェル層、及びシェル層内に封入された揮発性材料を有する、いわゆるコアシェル構造を有するマイクロカプセル発泡剤などの発泡粒子である。熱膨張性発泡剤に熱を付与すると、シェル層を構成する樹脂が軟化するとともに、コアの揮発性材料が気化して体積膨張し、バルーンのように膨らむ。

【００２３】

シェル層は、樹脂で形成されている。樹脂としては、ポリスチレン、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニリデン－アクリロニトリル、メタクリル酸エステル－アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン－アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン－アクリル酸エステルコポリマーなどを挙げることができる。

【００２４】

揮発性材料としては、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、ｎ－ブタン、イソブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ｎ－ヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの低分子量炭化水素；CCl_3F、CCl_2F_2、$CClF_3$、$CClF_2-CClF_2$などのクロロフルオロカーボン；テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン、トリメチルイソプロピルシラン、トリメチル－ｎ－プロピルシランなどのテトラアルキルシラン；などを挙げることができる。なかでも、分子量１２０以下の低分子量炭化水素を用いることが好ましい。

【００２５】

発泡層には、基材と発泡層との密着性を高めるべく、バインダーとして機能するバインダー樹脂が含まれている。バインダー樹脂としては、水溶性高分子、有機溶媒に可溶な高分子などを用いることができる。バインダー樹脂としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、及び酢酸ビニルの他；酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体；カゼイン；ゼラチン；大豆蛋白；無水マレイン酸樹脂；スチレン－ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；（メタ）アクリル酸エステルの重合体や共重合体などの（メタ）アクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；これらの各種重合体の官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの合成樹脂；などを挙げることができる。

【００２６】

発泡粒子とバインダー樹脂の質量比は、発泡粒子：バインダー樹脂＝５：９５～９０：１０であることが好ましい。発泡粒子とバインダー樹脂の質量比を上記範囲内とすることで、発泡粒子の発泡性と、バインダー樹脂による基材への結着性との両方を向上させることができる。発泡層には、発泡性を損なわない範囲で、さらに、顔料、酸化防止剤、染料、界面活性剤などの成分を含有させることができる。

【００２７】

記録媒体を製造するには、まず、発泡粒子を含有する発泡層用の塗工液を基材の表面に塗工して塗工層を形成する。次いで、形成した塗工層を乾燥させて発泡層を形成することによって、記録媒体を得ることができる。発泡層用の塗工液を基材の表面に塗工するには、従来公知のエアーナイフコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、グラビアコーター、カーテンコーターなどを用いることができる。塗工層を乾燥させる方法としては、例えば、熱風を吹き付ける方法などを挙げることができる。乾燥条件（温度、風量、時間など）は、基材の種類や塗工液の組成などにより適宜設定すればよい。但し、乾燥時の温度は、用いる発泡粒子の発泡開始温度よりも低くする必要がある。

【００２８】

基材の片面あたり、２ｇ／m^2以上の発泡層を設けることが好ましい。２ｇ／m^2以上の発泡層を設けることで、発泡性をより向上させることができる。なお、発泡粒子を含有する発泡層が予め設けられた記録媒体（製品）を用いてもよい。

【００２９】

基材の表面のうち、発泡層を設ける面の反対側の面には、バックコート層を設けてもよい。バックコート層は、発泡粒子を含有する発泡層と同一の層であってもよく、発泡層以外の層であってもよい。また、アクリル樹脂などの粘着性樹脂を含有する粘着層や、色材を定着させるインク受容層を形成してもよい。

【００３０】

（第１の液体組成物）

第１の液体組成物は、記録媒体の発泡層に含まれる発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分（発泡制御成分とも称する）を含有する。

【００３１】
発泡促進・抑制成分は、熱可塑性樹脂の種類などに応じて適宜選択して用いることができる。発泡促進・抑制成分としては、例えば、２－ピロリドン、ジメチルスルホキシド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンなどを挙げることができる。第１の液体組成物中の発泡促進・抑制成分の含有量（質量％）は、第１の液体組成物の全質量を基準として、１０質量％以上７０質量％以下であることが好ましい。
【００３２】
発泡粒子（熱膨張性発泡剤）のシェル層に含まれる樹脂の溶解度パラメータ（SP_1）と、発泡促進・抑制成分の溶解度パラメータ（SP_2）との差の絶対値（$|SP_1-SP_2|$）は、３．５以下であることが好ましい。溶解度パラメータの差の絶対値が上記の数値範囲にあることで、シェル層を構成する樹脂をより効率的に軟化することができるとともに、樹脂が軟化されたシェル層を有する発泡粒子を効率的に発泡させることができる。これにより、凹凸均一性により優れた立体画像を形成することができる。
【００３３】
また、発泡粒子（熱膨張性発泡剤）のシェル層に含まれる樹脂のハンセン溶解度パラメータ（HSP_1）と、発泡促進・抑制成分の溶解度パラメータ（HSP_2）との差の絶対値（$|HSP_1-HSP_2|$）は、２０．０以下であることが好ましい。ハンセン溶解度パラメータの差の絶対値が上記の数値範囲にあることで、第１の液体組成物を付与した領域における発泡粒子の発泡性をさらに向上させることができる。
【００３４】
溶解度パラメータ（ＳＰ値）は、計算により算出される値である。また、ハンセン溶解度パラメータ（ＨＳＰ値）は、動的光散乱法により測定及び算出される実測値である。
【００３５】
液体成分以外のその他の成分としては、尿素やその誘導体、トリメチロールプロパン、及びトリメチロールエタンなどの温度２５℃で固体の水溶性有機化合物を用いることができる。さらに、必要に応じて、ｐＨ調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、及びキレート剤などの種々の添加剤を第１の液体組成物に含有させてもよい。
【００３６】
（色材を含有するインク）
色材としては、染料及び顔料を用いることができる。染料は、アニオン性染料であることが好ましく、アゾ骨格を有する染料、フタロシアニン骨格を有する染料、アントラピリドン骨格を有する染料、及びキサンテン骨格を有する染料がさらに好ましい。インクの信頼性の観点から、インクに溶解しうる染料が好ましい。また、画像の発色性の観点から、記録媒体上で凝集しやすい染料が好ましい。骨格の種類やアニオン性基の数などを適宜選択することで、インクへの溶解性及び記録媒体上での凝集性のバランスを調整することができる。
【００３７】
インク中の染料の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、１．０質量％以上１０．０質量％以下であることが好ましく、２．０質量％以上８．０質量％以下であることがさらに好ましい。
【００３８】
顔料の具体例としては、カーボンブラック、酸化チタンなどの無機顔料；アゾ、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、イミダゾロン、ジケトピロロピロール、ジオキサジンなどの有機顔料；を挙げることができる。顔料の分散方式としては、分散剤として樹脂を用いた樹脂分散顔料や、顔料の粒子表面に親水性基が結合している自己分散顔料などを挙げることができる。また、顔料の粒子表面に樹脂を含む有機基を化学的に結合させた樹脂結合型顔料や、顔料の粒子の表面を樹脂などで被覆したマイクロカプセル顔料などを用いることもできる。分散方法が異なる顔料を併用することも可能である。インク中の顔料の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、１．０質量％以上１０．０

質量％以下であることが好ましく、２．０質量％以上８．０質量％以下であることがさらに好ましい。

【００３９】

色材を含有するインクは、水性媒体として水を含有する水性インクであることが好ましい。水性媒体には、さらに水溶性有機溶媒を含有させることができる。水としては脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、アルコール類、グリコール類、アルキレングリコール類、ポリエチレングリコール類、含窒素化合物類、及び含硫黄化合物類などのインクジェット用のインクに使用可能なものをいずれも用いることができる。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、５０．０質量％以上９５．０質量％以下であることが好ましい。また、インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、３．０質量％以上５０．０質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤の含有量が３．０質量％未満であると、インクをインクジェット記録装置に用いる場合に耐固着性などの信頼性が不十分になる場合がある。一方、水溶性有機溶剤の含有量が５０．０質量％超であると、インクの供給不良が起きやすくなる場合がある。

【００４０】

インクには、さらに、尿素やその誘導体、トリメチロールプロパン、及びトリメチロールエタンなどの常温（温度２５℃）で固体の水溶性有機化合物を含有させてもよい。また、必要に応じて、界面活性剤、樹脂、ｐＨ調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、及びキレート剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【００４１】

（第２の液体組成物）

第２の液体組成物は、記録媒体の発泡層に含まれる発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない。第２の液体組成物は、クリアインク及び反応液の少なくともいずれかであることが好ましく、クリアインクであることがさらに好ましい。クリアインクには、色材を含有する前述のインクに用いられる成分のうち、色材以外の成分を好適に含有させることができる。

【００４２】

反応液は、インクと反応する反応剤を含有する。この反応剤は、インクと接触することによりインク中のアニオン性基を有する成分（樹脂、自己分散顔料など）を凝集させる成分である。反応剤としては、多価金属イオン、カチオン性樹脂などのカチオン性成分や、有機酸など挙げることができる。

【００４３】

多価金属イオンとしては、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}及びZn^{2+}などの二価の金属イオン；Fe^{3+}、Cr^{3+}、Y^{3+}及びAl^{3+}などの三価の金属イオン；を挙げることができる。反応液に多価金属イオンを含有させるために、多価金属イオンとアニオンとが結合して構成される多価金属塩（水和物であってもよい）を用いることができる。アニオンとしては、Cl^-、Br^-、I^-、ClO^-、ClO_2^-、ClO_3^-、ClO_4^-、NO_2^-、NO_3^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}、HCO_3^-、PO_4^{3-}、HPO_4^{2-}、及び$H_2PO_4^-$などの無機アニオン；$HCOO^-$、$(COO^-)_2$、$COOH(COO^-)$、CH_3COO^-、$C_2H_4(COO^-)_2$、$C_6H_5COO^-$、$C_6H_4(COO^-)_2$及び$CH_3SO_3^-$などの有機アニオンを挙げることができる。反応剤として多価金属イオンを用いる場合、反応液中の多価金属塩換算の反応剤の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、１．０質量％以上１０．０質量％以下であることが好ましい。

【００４４】

有機酸を含有する反応液は、酸性領域（ｐＨ７．０未満、好ましくはｐＨ２．０～５．０）に緩衝能を有することによって、インク中に存在する成分のアニオン性基を酸型にして凝集させる。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、サリチル酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピコリン酸、ニコチ

ン酸、チオフェンカルボン酸、レブリン酸、クマリン酸などのモノカルボン酸及びその塩；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、セバシン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸などのジカルボン酸、及びその塩や水素塩；クエン酸、トリメリット酸などのトリカルボン酸、及びその塩や水素塩；ピロメリット酸などのテトラカルボン酸、及びその塩や水素塩；などを挙げることができる。

【００４５】

カチオン性樹脂としては、１～３級アミンの構造を有する樹脂、４級アンモニウム塩の構造を有する樹脂などを挙げることができる。カチオン性樹脂としては、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エチレンイミン、グアニジンなどの構造を有する樹脂などを挙げることができる。反応液への溶解性を高めるために、カチオン性樹脂と酸性化合物とを併用したり、カチオン性樹脂に４級化処理を施したりすることもできる。反応剤としてカチオン性樹脂を用いる場合、反応液中のカチオン性樹脂の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、１．０質量％以上１０．０質量％以下であることが好ましい。反応液には、反応剤以外の成分として、前述のインクに含有させることができる水、水溶性有機溶剤、その他の添加剤などと同様のものを含有させることができる。

【００４６】

記録媒体には、第２の液体組成物であるクリアインク及び反応液の両方を付与してもよい。クリアインク及び反応液の両方を記録媒体に付与する場合、第２の液体組成物を記録媒体に付与する工程は、クリアインクを記録媒体に付与する工程と、反応液を記録媒体に付与する工程とを含む。そして、揮発性溶媒の総和は、第１の液体組成物、インク、クリアインク、及び反応液に含まれる揮発性溶媒の総和として算出される。なお、反応液中の反応剤は、インクだけでなく、クリアインクと反応してもよい。

【００４７】

（記録媒体の加熱）

本発明の記録物の製造方法は、第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物が付与された記録媒体を加熱して立体画像を形成する工程を有する。第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物が付与された記録媒体を加熱することで、記録媒体の発泡層に含まれる発泡粒子を発泡させて立体画像を形成することができ、目的とする記録物を得ることができる。記録媒体の加熱温度は、発泡粒子の発泡開始温度以上とすることが好ましく、発泡粒子の発泡開始温度以上、発泡粒子発泡開始温度＋１５℃以下とすることがより好ましい。記録媒体を加熱するために装置としては、例えば、ドライヤー、オーブン、加熱ヒーター、アイロンなどを用いることができる。

【実施例】

【００４８】

以下、実施例及び比較例を挙げて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限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。成分量に関して「部」及び「％」と記載しているものは、特に断らない限り質量基準である。

【００４９】

＜発泡粒子の調製＞

特開２０１３－７１０７５号公報の実施例１の記載に準じて、イソペンタン及びイソオクタンからなるコアと、このコアを内包する、アクリロニトリル－メタクリル酸共重合体で形成されたシェル層と、で構成された発泡粒子を調製した。熱機械分析装置（ＴＭＡ）（商品名「ＴＭＡ２９４０」、ＴＡ　ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製）を使用して測定した発泡粒子の発泡開始温度は、９０℃であった。

【００５０】

＜記録媒体の作製＞

（記録媒体Ａ）

基材として、ポリプロピレン合成紙（商品名「ニューユポＦＧＳ１１０」、ユポコーポレーション製）を用意した。アクリルエマルジョン（商品名「モビニール７８２０」、ジ

ャパンコーティングレジン製）と発泡粒子を、樹脂：発泡粒子＝１００：５０の質量比となるようにイオン交換水に添加し、十分に撹拌して塗工液Ａを調製した。塗布量が４０ｇ／ｍ^{2}となるように用意した基材に塗工液Ａを塗工し、６０℃のオーブンで５分乾燥させて、記録媒体Ａを得た。

【００５１】

（記録媒体Ｂ）

３０％の含有量となる量のアルミナ水和物（商品名「ＤＩＳＰＥＲＳＡＬ　ＨＰ１４」、サソール製）をイオン交換水に添加した。さらに、アルミナ水和物１００部に対して、メタンスルホン酸１．６部を添加し、撹拌してコロイダルゾルを得た。得られたコロイダルゾルをイオン交換水で希釈して、無機粒子であるアルミナ水和物の含有量が２７％である無機粒子分散液１を得た。

【００５２】

ポリビニルアルコール（商品名「ＰＶＡ２３５」、クラレ製、重合度：３，５００、ケン化度：８８％）をイオン交換水中に溶解させて、固形分８．０％のポリビニルアルコール水溶液を得た。得られたポリビニルアルコール水溶液を、無機粒子１００部に対して、ポリビニルアルコールの量が１１部となるように無機粒子分散液１に添加して混合した。一方、架橋剤であるオルトホウ酸をイオン交換水に溶解させて、オルトホウ酸の含有量が３．０％であるホウ酸水溶液を得た。得られたホウ酸水溶液を、無機粒子１００部に対して、ホウ酸の量が２部となるように無機粒子分散液１に添加及び混合して、インク受容層塗工液１を得た。前述の記録媒体Ａの表面上に塗布量が１０ｇ／ｍ^{2}になるようにインク受容層塗工液１を塗布した後、６０℃のオーブンで２０分間乾燥して、記録媒体Ｂを得た。

【００５３】

＜第１の液体組成物の調製＞

溶解度パラメータ及びハンセン溶解度パラメータが異なる３種類の液体Ｘ、Ｙ、及びＺを用意した。液体Ｘはジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）であり、液体ＹはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）であり、液体Ｚは酢酸である。

【００５４】

液体Ｘ３０部、エチレングリコール２０部、ノニオン性界面活性剤（商品名「アセチレノールＥ１００」、川研ファインケミカル製）０．２部、及びイオン交換水４９．８部を混合した。十分撹拌した後、ポアサイズ１．２μｍのフィルターにて加圧ろ過して、液体組成物Ｘを得た。また、液体Ｘに代えて、液体Ｙ及びＺをそれぞれ用いたこと以外は、上述の第１の液体組成物Ｘと同様にして、第１の液体組成物Ｙ及びＺを得た。得られた第１の液体組成物Ｘ、Ｙ、及びＺ中の揮発性溶媒は、いずれもイオン交換水である。

【００５５】

＜顔料分散液の調製＞

（顔料分散液１）

顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２）１０．０部、酸価１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量８，０００のスチレン－アクリル酸共重合体（樹脂Ａ）を含む液体９．４部、及びイオン交換水８０．６部を混合して混合物を得た。得られた混合物及び０．３ｍｍ径のジルコニアビーズ２００部をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に入れ、水冷しながら５時間分散処理した。遠心分離して粗大粒子を除去した後、ポアサイズ３．０μｍのセルロースアセテートフィルター（アドバンテック製）にて加圧ろ過して、顔料の含有量が１０．０％であり、樹脂分散剤（樹脂Ａ）の含有量が３．０％である顔料分散液１を調製した。

【００５６】

（顔料分散液２）

Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３を顔料として用いたこと以外は、前述の顔料分散液１の場合と同様にして、顔料分散液２を調製した。

【００５７】

（顔料分散液３）
Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４を顔料として用いたこと以外は、前述の顔料分散液１の場合と同様にして、顔料分散液３を調製した。
【００５８】
＜インク及び第２の液体組成物の調製＞
表１に示す各成分（単位：部）を混合し、十分撹拌した後、ポアサイズ１．２μｍのフィルターにて加圧ろ過して、インク１～３及び第２の液体組成物（クリアインク、反応液）を得た。表１中、「アセチレノールＥ１００」は、川研ファインケミカル製のノニオン性界面活性剤の商品名である。得られたインク１～３、クリアインク、及び反応液中の揮発性溶媒は、いずれもイオン交換水である。
【００５９】

表1:インク及び第2の液体組成物の組成

	ｲﾝｸ			第2の液体組成物	
	1	2	3	ｸﾘｱｲﾝｸ	反応液
顔料分散液1	50.0				
顔料分散液2		50.0			
顔料分散液3			50.0		
硝酸ｶﾙｼｳﾑ					2.0
ｸﾞﾘｾﾘﾝ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ｱｾﾁﾚﾉｰﾙE100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ｲｵﾝ交換水	24.5	24.5	24.5	74.5	72.5

【００６０】
＜記録物の製造＞
第１の液体組成物Ｘ、Ｙ、及びＺ、インク１～３、クリアインク、並びに反応液をそれぞれカートリッジに充填し、インクジェット記録装置（商品名「ＰＩＸＵＳ　ＰＲＯ－１０Ｓ」、キヤノン製）にセットした。本実施例においては、１／６００インチ×１／６００インチの単位領域に、約３．８ｎｇのインク滴を８滴付与する条件で記録した画像を、記録デューティが１００．０％であると定義する。
【００６１】
（実施例１）
上記のインクジェット記録装置を使用し、第１の液体組成物Ｘ及びインク１を、それぞれ記録デューティ６０．０％で記録媒体Ａの第１の領域に付与した。さらに、第１の液体組成物Ｘ、インク１、及びクリアインク（第２の液体組成物）を、それぞれ記録デューティ６０．０％、３０．０％、及び２７．５％で記録媒体Ａの第２の領域に付与した。その後、熱風乾燥装置を使用して９５℃で３０秒間加熱して立体画像を形成し、記録物１を得た。第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及びクリアインクに含まれる揮発性溶媒の総和V_1は、２１．５ｎｇであった。また、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及びクリアインクに含まれる揮発性溶媒の総和V_2は２１．５ｎｇであり、「（V_1／V_2）×１００」は１００％であった。
【００６２】
（実施例２～１５、比較例１～３）
表２－１及び２－２に示す条件としたこと以外は、前述の実施例１の場合と同様にして

立体画像を形成し、記録物２～１８を得た。第１の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和Ｖ$_1$（ｎｇ）を表２－１に示す。また、第２の領域に付与した第１の液体組成物、インク、及び第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和Ｖ$_2$（ｎｇ）、並びに「（Ｖ$_1$／Ｖ$_2$）×１００」（％）を表２－２に示す。

【００６３】

表２－１：記録物の製造

	記録媒体	第1の領域							
		第1の液体組成物				インク		第2の液体組成物	揮発性溶媒の総和 V_1 (ng)
		種類	SP_2	HSP_2	記録ﾃﾞｭｰﾃｨ (%)	種類	記録ﾃﾞｭｰﾃｨ (%)	記録ﾃﾞｭｰﾃｨ (%)	
実施例1	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例2	A	X	2.0	8.4	60.0	2	60.0	0	21.5
実施例3	A	X	2.0	8.4	60.0	3	60.0	0	21.5
実施例4	A	X	2.0	8.4	60.0	1,2,3	60.0	0	21.5
実施例5	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例6	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例7	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例8	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例9	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例10	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例11	A	Y	3.5	9.2	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例12	A	X	2.4	20.0	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例13	B	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例14	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
実施例15	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
比較例1	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
比較例2	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5
比較例3	A	X	2.0	8.4	60.0	1	60.0	0	21.5

【００６４】

表２－２：記録物の製造

	第2の領域									(V_1/V_2) ×100 (%)
	第1の液体組成物				インク		第2の液体組成物		揮発性溶媒の総和 V_2 (ng)	
							クリアインク	反応液		
	種類	SP_2	HSP_2	記録デューティ (%)	種類	記録デューティ (%)	記録デューティ (%)	記録デューティ (%)		
実施例1	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例2	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例3	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例4	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例5	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	29.0	0	21.9	98
実施例6	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	30.0	0	22.1	97
実施例7	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	32.0	0	22.5	95
実施例8	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	25.5	0	21.1	102
実施例9	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	24.5	0	20.8	103
実施例10	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	23.0	0	20.5	105
実施例11	Y	3.5	9.2	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例12	Z	2.4	20.0	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例13	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	27.5	0	21.5	100
実施例14	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	0	28.0	21.5	100
実施例15	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	20.0	8.0	21.6	100
比較例1	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	33.0	0	22.8	94
比較例2	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	22.0	0	20.3	106
比較例3	X	2.0	8.4	60.0	1	30.0	0	0	15.3	141

【００６５】

＜評価＞

（凹凸均一性）

得られた記録物の表面を目視にて観察し、以下に示す評価基準にしたがって凹凸均一性を評価した。結果を表３に示す。

ＡＡ：領域間で凹凸高さにほとんど差がなく、凹凸高さは十分であった。

Ａ：領域間で凹凸高さにほとんど差はないが、凹凸高さが少し低かった。

Ｂ：領域間で凹凸高さにわずかに差を感じるが、ほとんど気にならないレベルであった。

Ｃ：領域間で凹凸高さに少し差を感じるが、問題ないレベルであった。

Ｄ：領域間で凹凸高さにはっきりと差を感じるレベルであった。

【００６６】

表3:記録物の評価

	凹凸均一性
実施例1	AA
実施例2	AA
実施例3	AA
実施例4	AA
実施例5	AA
実施例6	B
実施例7	C
実施例8	AA
実施例9	B
実施例10	C
実施例11	A
実施例12	A
実施例13	AA
実施例14	AA
実施例15	AA
比較例1	D
比較例2	D
比較例3	D

【００６７】

本実施形態の開示は、以下の方法を含む。

（方法１）基材、並びに前記基材上に設けられた、加熱により発泡する発泡粒子及びバインダー樹脂を含有する発泡層を有する記録媒体に、前記発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分を含有する第１の液体組成物を付与する工程と、

色材を含有するインクを前記記録媒体に付与する工程と、

発泡粒子の発泡を促進又は抑制する発泡促進・抑制成分及び色材を含有しない第２の液体組成物を前記記録媒体に付与する工程と、

前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物が付与された前記記録媒体を加熱して立体画像を形成する工程と、を有する立体画像を有する記録物の製造方法であって、

前記記録媒体の前記インクを付与した領域が、前記インクの付与量が異なる第１の領域及び第２の領域を含むとともに、前記第１の領域の前記インクの付与量が、前記第２の領域の前記インクの付与量よりも多く、

前記第１の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、前記第２の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９５質量％以上１０５質量％以下であることを特徴とする立体画像を有する記録物の製造方法。

（方法２）前記第１の領域に付与した前記第１の液体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和が、前記第２の領域に付与した前記第１の液

体組成物、前記インク、及び前記第２の液体組成物に含まれる揮発性溶媒の総和を基準として、９８質量％以上１０２質量％以下である方法１に記載の立体画像を有する記録物の製造方法。

（方法３）前記発泡粒子が、樹脂を含むシェル層、及び前記シェル層内に封入された揮発性材料を有する熱膨張性発泡剤であり、

前記揮発性材料が、分子量１２０以下の低分子量炭化水素である方法１又は２に記載の立体画像を有する記録物の製造方法。

（方法４）前記第２の液体組成物が、クリアインクである方法１乃至３のいずれか１項に記載の立体画像を有する記録物の製造方法。

フロントページの続き

(51)国際特許分類	FI			テーマコード（参考）
	Ｂ４１Ｍ	5/00	１２０	
	Ｂ４１Ｍ	5/00	１００	

(72)発明者　長瀬 好幸
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内
(72)発明者　斯波 哲史
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号 キヤノン株式会社内

Ｆターム（参考）　2H111　HA09 HA12 HA23 HA35
2H113　AA04 BA27 BB02 BB08 BB22 BC09 DA03 FA29
2H186　AA04 AB03 AB12 AB54 AB55 AB57 AB61 AB62 BA12 BB04Z
BB05Z BB06Z BB14X BB33Z BB36Z BB52X BC02X BC30X BC34X BC52X BC67Z
DA10 FA08 FB11 FB15 FB16 FB17 FB25 FB29 FB48 FB50 FB55