



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I808930 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 21 日

(21) 申請案號：105130144

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 19 日

(51) Int. Cl. :

*B29C67/00 (2017.01)**C01G41/00 (2006.01)**C09D11/101 (2014.01)**C09D11/103 (2014.01)**C09D11/106 (2014.01)**C09D11/107 (2014.01)**C09D11/38 (2014.01)**B33Y10/00 (2015.01)**B33Y70/00 (2020.01)*

(30) 優先權：2015/09/18 日本

2015-184613

(71) 申請人：日商住友金屬礦山股份有限公司 (日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

(JP)

日本

(72) 發明人：岡田美香 OKADA, MIKA (JP)；長南武 CHONAN, TAKESHI (JP)；東福淳司

TOFUKU, ATSUSHI (JP)

(74) 代理人：賴經臣；宿希成

(56) 參考文獻：

JP 4096205B2

JP 2012-506463A

專書 任俊等 顆粒分散科學與技術 1 版 化學工業出版社 2005/06/30

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 33 頁

(54) 名稱

用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物、近紅外線硬化膜及光造形法

(57) 摘要

本發明提供一種含有具有充分之近紅外線吸收性且透明性優異之近紅外線吸收劑的近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜、及使用該近紅外線硬化型油墨組成物之光造形法。本發明提供一種包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、及未硬化之熱硬化性樹脂的近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜、及使用該近紅外線硬化型油墨組成物之光造形法。

I808930

公告本

發明摘要

JAN 07 2021

替換頁

B29C 67/00 (2017.01)
C01G 41/00 (2006.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/103 (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01)
C09D 11/107 (2014.01)
C09D 11/38 (2014.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 70/00 (2020.01)

※ 申請案號：105130144

※ 申請日：105/09/19

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物、近紅外線硬化膜及光造形法

NEAR INFRARED CURABLE COMPOSITION FOR INK PRINTING, NEAR INFRARED CURED FILM, AND STEREOLITHOGRAPHY

【中文】

本發明提供一種含有具有充分之近紅外線吸收性且透明性優異之近紅外線吸收劑的近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜、及使用該近紅外線硬化型油墨組成物之光造形法。本發明提供一種包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、及未硬化之熱硬化性樹脂的近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜、及使用該近紅外線硬化型油墨組成物之光造形法。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物、近紅外線硬化膜及光造形法

NEAR INFRARED CURABLE COMPOSITION FOR INK PRINTING, NEAR INFRARED CURED FILM, AND STEREOLITHOGRAPHY

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜及光造形法。

【先前技術】

【0002】近年來，利用紫外線之光而硬化之紫外線硬化型塗料可不經加熱而印刷，故而作為環保型塗料廣為人知(專利文獻 1~6)。

然而，於使用藉由紫外線照射而進行自由基聚合之組成物作為紫外線硬化型之油墨或塗料之情形時，若存在氧，則聚合(硬化)受到阻礙。又，於使用藉由紫外線之照射而進行陽離子聚合之組成物之情形時，存在其聚合中產生強酸之問題。進而，為了提高印刷面或塗佈面之耐光性，一般而言使用紫外線吸收劑，但於在紫外線硬化型之油墨或塗料中使用紫外線吸收劑之情形時，存在基於紫外線照射之硬化受到阻礙之問題。

【0003】為了解決該等問題，於專利文獻 7、8 中提出有一種藉由近紅外線之照射而非紫外線進行硬化之近紅外線硬化型組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本專利特開平 7-100433 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3354122 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 5267854 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 5626648 號公報

[專利文獻 4]日本專利第 3494399 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2004-18716 號公報

[專利文獻 7]日本專利第 5044733 號公報

[專利文獻 8]日本專利特開 2015-131928 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0005】 但是，根據本發明者等人之研究，上述之近紅外線硬化型組成物均具有近紅外線吸收特性不充分之問題。

本發明係為了解決上述問題而完成者，其目的在於提供一種含有具有充分之近紅外線吸收性且透明性優異之近紅外線吸收劑的近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜、及使用該近紅外線硬化型油墨組成物之光造形法。

(解決問題之技術手段)

【0006】 本發明者等想到包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子之近紅外線硬化型油墨組成物，由於複合鎢氧化物微粒子之近紅外線吸收特性較高，故而利用由其吸收而產生之熱使熱硬化性樹脂效率良好地硬化，從而完成本發明。

【0007】

即，用於解決上述問題之第 1 發明係

一種近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、及未硬化之熱硬化性樹脂。

第 2 發明係

如第 1 發明記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：進而包含分散劑。

第 3 發明係

如第 1 或第 2 發明記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：進而包含溶劑。

第 4 發明係

如第 1 至第 3 發明中任一項記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：上述近紅外線吸收微粒子之分散粒徑為 1 nm 以上且 800 nm 以下。

第 5 發明係

如第 1 至第 4 發明中任一項記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：上述近紅外線吸收微粒子包含複合鎢氧化物，且包含六方晶之結晶構造或全部包含六方晶之結晶構造。

第 6 發明係

如第 1 至第 5 發明中任一項記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：複合鎢氧化物為通式 $M_xW_yO_z$ (M 元素為選自 H、He、鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I 中之 1 種以上之元素，W 為鎢，O 為氧，且 $0.001 \leq x/y \leq 1$ ， $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)。

第 7 發明係

如第 6 發明記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：上述複合錒氧化物包含 M 元素為選自 Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn 中之 1 種以上之複合錒氧化物。

第 8 發明係

如第 1 至第 7 發明記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：上述近紅外線吸收微粒子之表面由含有 Si、Ti、Zr、Al 中之任 1 種以上之元素之氧化物被覆。

第 9 發明係

如第 1 至第 8 發明記載之近紅外線硬化型油墨組成物，其特徵在於：進而包含選自有機顏料、無機顏料、染料中之任 1 種以上。

第 10 發明係

一種近紅外線硬化膜，其特徵在於：其係如第 1 至第 9 發明中任一項記載之近紅外線硬化型油墨組成物受近紅外線照射而硬化者。

第 11 發明係

一種光造形法，其特徵在於：塗佈第 1 至第 9 發明中任一項記載之近紅外線硬化型油墨組成物而製成塗佈物，並向該塗佈物照射近紅外線而使其硬化。

(對照先前技術之功效)

【0008】本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之近紅外線吸收特性較高且透明性優異，作為近紅外線硬化型油墨組成物而於工業上有用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明之近紅外線硬化型油墨組成物、近紅外線硬化膜及光造形法進行詳細說明。

【0010】**1.近紅外線吸收微粒子**

作為近紅外線吸收微粒子，以複合鎢氧化物之微粒子為首而考慮有碳黑粉或摻錫氧化銦(ITO)粉。

但是，若使用碳黑粉，則由於碳黑粉為黑色，故而近紅外線硬化型油墨組成物之顏色之選擇自由度較低。另一方面，若不大量添加 ITO 粉，則無法發揮近紅外線硬化型油墨組成物之硬化性。因此，若大量添加，則由於大量添加之 ITO 粉而又將影響近紅外線硬化型油墨組成物之色調。

【0011】 根據以上，本發明之特徵在於包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子。藉由設為複合鎢氧化物，而於該複合鎢氧化物中生成自由電子，於近紅外線區域表現來自自由電子之吸收特性，作為波長 1000 nm 附近之近紅外線吸收微粒子而有效。

【0012】 本發明之近紅外線吸收微粒子之分散粒徑較佳為 800 nm 以下。其原因在於，作為近紅外線吸收微粒子之複合鎢氧化物之近紅外線吸收基於被稱為「局域表面電漿子共振」之奈米粒子特有之光吸收、散射。即，其原因在於，在複合鎢氧化物之分散粒徑為 800 nm 以下時，產生局域表面電漿子共振，照射至本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之近紅外線由近紅外線吸收微粒子有效

率地吸收，且易轉換成熱能。

若分散粒徑為 200 nm 以下，則局域表面電漿子共振進一步變強而更強力地吸收所照射之近紅外線，故而更佳。

【0013】進而，就近紅外線吸收特性與透明性保持之觀點而言，本發明之近紅外線吸收微粒子之分散粒徑更佳為 200 nm 以下。進而，其原因在於，若分散粒徑為 200 nm 以下，則照射至本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之近紅外線由該近紅外線吸收微粒子有效率地吸收，且易轉換成熱能。

【0014】又，本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之塗佈物即便於完全不含顏料等著色材料之狀態下，亦起因於本發明之近紅外線吸收微粒子之複合鎢微粒子而顯示淡藍色。但是，若微粒子之分散粒徑為 200 nm 以下，則淡藍色之顯色可藉由顏料等著色材料而消除。

【0015】本發明之近紅外線吸收微粒子之分散粒徑最佳為具有 50 nm 以下之分散粒徑。其原因在於，若分散粒徑小於 50 nm，則起因於微粒子之米氏散射及瑞利散射的光之散射充分受到抑制，可保持可見光波長區域之透明性。

若該近紅外線吸收微粒子可保持可見光波長區域之透明性，則於向本發明之近紅外線硬化型油墨組成物添加顏料等著色材料之情形時，可不損害該顏料之發色而確保色調之調整自由度。另一方面，即便於不向本發明之近紅外線硬化型油墨組成物添加上述着色材料之情形時，亦可確保後述之作為硬化物之光造形物之透明性。

【0016】此處，所謂分散粒徑意指溶劑中之包含複合鎢氧化物之近紅外線吸收微粒子之凝集粒徑，可藉由市售之各種粒度分佈計

而測定。例如，於亦存在包含複合鎢氧化物之近紅外線吸收微粒子之凝集體之狀態下，可自包含複合鎢氧化物之近紅外線吸收微粒子分散於溶劑中之分散液進行取樣，並使用以動態光散射法為原理之大塚電子公司製造之 ELS-800 而測定。

【0017】又，上述複合鎢氧化物於取正方晶、立方晶、六方晶等鎢青銅之構造時，作為近紅外線吸收材料有效。根據該複合鎢氧化物所取之結晶構造，而存在近紅外線區域之吸收位置發生變化之傾向，該近紅外線區域之吸收位置存在較立方晶而於正方晶時更向長波長側移動，進而於六方晶時較正方晶時更向長波長側移動之傾向。又，隨著該吸收位置之變動，關於可見光線區域之吸收，六方晶最少，其次為正方晶，立方晶於其中最大。因此，於更加透過可見光區域之光，更加屏蔽紅外線區域之光之用途中，較佳為使用六方晶之鎢青銅。但是，此處所述之光學特性之傾向始終為大概之傾向，根據添加元素之種類、或添加量、氧量亦會發生變化，本發明並不限定於此。

【0018】上述複合鎢氧化物較佳為通式 $M_xW_yO_z$ (M 為選自 H、He、鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I 中之 1 種以上之元素，W 為鎢，O 為氧，且 $0.001 \leq x/y \leq 1$ ， $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)。

【0019】此處，藉由針對該複合鎢氧化物，併用控制氧量與添加生成自由電子之元素，可獲得效率更好之近紅外線吸收微粒子。於將已併用該控制氧量與添加生成自由電子之元素的複合鎢氧化

物之通式記載為 $M_xW_yO_z$ (其中，M 為上述 M 元素，W 為鎢，O 為氧)時，較理想為滿足 $0.001 \cong x/y \cong 1$ ， $2.2 \cong z/y \cong 3.0$ 之關係。

【0020】 首先，對表示元素 M 之添加量的 x/y 之值進行說明。若 x/y 之值大於 0.001，則可生成充分量之自由電子而獲得目標之近紅外線屏蔽效果。並且，元素 M 之添加量越多，自由電子之供給量增加，近紅外線吸收效率亦上升，但於 x/y 之值為 1 左右時該效果亦飽和。又，若 x/y 之值小於 1，則可避免該近紅外線吸收微粒子中生成雜質相，故而較佳。又，元素 M 較佳為選自 H、He、鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、I 中之 1 種以上。此處，就穩定性之觀點而言，已添加元素 M 之該 $M_xW_yO_z$ 中之元素 M 更佳為選自鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re 中之 1 種以上之元素。

【0021】 其次，對表示氧量之控制的 z/y 之值進行說明。關於 z/y 之值，於以 $M_xW_yO_z$ 表述之紅外線吸收微粒子中，亦存在基於上述之元素 M 之添加量之自由電子之供給，故而較佳為 $2.2 \cong z/y \cong 3.0$ 。

【0022】 為了獲得本發明之提高可見光區域之透過而提高近紅外區域之吸收之效果，只要於複合鎢氧化物中包含單位構造(6 個由 WO_6 單位形成之 8 面體集合而構成六邊形之空隙，該空隙中配

置有元素 M 之構造)即可，該複合鎢氧化物微粒子可為結晶質亦可為非晶質。

【0023】於該六邊形之空隙中添加而存在元素 M 之陽離子時，近紅外線區域之吸收提高。此處，一般而言，於添加離子半徑較大之元素 M 時形成該六方晶，具體而言，於添加 Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn 中之 1 種以上時易形成六方晶，故而較佳。當然，關於該等以外之元素，只要由 WO_6 單位形成之六邊形之空隙中存在添加元素 M 即可，並不限定於上述元素。

【0024】尤其是，於具有六方晶之結晶構造之複合鎢氧化物具有均勻之結晶構造之情形時，添加元素 M 之添加量較佳為以 x/y 之值計為 0.2 以上且 0.5 以下，進而較佳為 0.30~0.35。尤其可認為，藉由 x/y 之值成為 0.33，添加元素 M 配置於六邊形之空隙之全部區域。又，就提高該近紅外線吸收微粒子之耐候性之觀點而言，較佳為本發明之近紅外線吸收微粒子之表面由含有 Si、Ti、Zr、Al 之一種以上之氧化物被覆。

【0025】

2.近紅外線吸收微粒子之製造

上述複合鎢氧化物可將作為該複合鎢氧化物之起始原料的鎢化合物與 M 元素之混合物於還原性氣體環境或者還原性氣體與惰性氣體之混合氣體環境、或惰性氣體環境中進行熱處理而獲得。經由該熱處理而獲得之複合鎢氧化物微粒子具有如下性質：具有充分之近紅外線吸收力而作為近紅外線吸收微粒子較佳。

【0026】作為起始原料之鎢化合物較佳為選自三氧化鎢粉末、二氧化鎢粉末、或鎢氧化物之水合物、或六氟化鎢粉末、或鎢

酸銨粉末、或使六氯化鎢溶解於醇中後進行乾燥而獲得之鎢氧化物之水合物粉末、或使六氯化鎢溶解於醇中後添加水而使其沈澱並將其乾燥而獲得之鎢氧化物之水合物粉末、或將鎢酸銨水溶液乾燥而獲得之鎢化合物粉末、金屬鎢粉末中之任一種以上。

【0027】使用該等原料，並將其於還原性氣體環境或還原性氣體與惰性氣體之混合氣體環境、或惰性氣體環境中進行熱處理，從而可獲得含有複合鎢氧化物之近紅外線吸收微粒子。

【0028】又，上述複合鎢氧化物微粒子之元素 M 將以元素單質或化合物形式含有之鎢化合物作為起始原料。此處，為了製造作為各成分以分子等級均勻混合之起始原料的鎢化合物，較佳為將各原料於溶液中進行混合，包含元素 M 之鎢化合物較佳為可溶於水或有機溶劑等溶劑中者。例如可列舉含有元素 M 之鎢酸鹽、氯化物鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、草酸鹽、氧化物、碳酸鹽、氫氧化物等，但並不限定於該等，若為成為溶液狀者，則較佳。

【0029】關於用於製造上述之複合鎢氧化物微粒子之原料，於以下再次進行詳細說明。

【0030】此處，作為複合鎢氧化物微粒子於惰性氣體環境中之熱處理條件，超過 600°C，較佳為 650°C 以上。以 650°C 以上進行了熱處理之起始原料具有充分之近紅外線吸收力，作為近紅外線吸收微粒子而效率良好。作為惰性氣體，較佳為使用 Ar、N₂ 等惰性氣體。又，作為還原性氣體環境中或還原性氣體與惰性氣體之混合氣體環境中之熱處理條件，較佳為首先將起始原料於還原性氣體環境中或還原性氣體與惰性氣體之混合氣體環境中以超過 600°C 且未滿 1000°C 之溫度進行熱處理，其次視需要於惰性氣體環境中以 650°C

以上且 1200℃ 以下之溫度進行熱處理。此時之還原性氣體並無特別限定，但較佳為 H₂。又，於使用 H₂ 作為還原性氣體之情形時，作為還原環境之組成，H₂ 以體積比計較佳為 0.1% 以上，進而較佳為 1% 以上。若 H₂ 以體積比計為 0.1% 以上，則可效率良好地進行還原。

【0031】就提高耐候性之觀點而言，較佳為上述步驟中獲得之近紅外線吸收微粒子之表面由含有 Si、Ti、Zr、Al 之一種以上之金屬之氧化物被覆。被覆方法並無特別限定，可藉由向分散有該近紅外線屏蔽材料微粒子之溶液中添加上述金屬之烷氧化物而被覆近紅外線屏蔽材料微粒子之表面。

【0032】

3. 近紅外線硬化型油墨組成物

將近紅外線吸收微粒子分散於適當之溶劑中後，藉由添加未硬化之熱硬化性樹脂，可獲得本發明之近紅外線硬化型油墨組成物。並且，本發明之近紅外線硬化型油墨組成物除作為習知之作為油墨之用途外，還可應用於如下之光造形法，即塗佈既定量並向其照射近紅外線使之硬化而堆積，從而造形三維物體。

【0033】關於使近紅外線吸收微粒子分散於溶劑中之方法，並無特別限定，但較佳為使用濕式介質研磨機。

進而，針對近紅外線吸收微粒子，亦可將近紅外線吸收微粒子與適當之分散劑一併分散於適當之溶劑中。

再者，該分散劑係以使近紅外線吸收微粒子分散於溶劑中之目的而添加者，可使用適宜之市售分散劑，作為分散劑之分子構造，較佳為具有聚酯系、聚丙烯酸系、聚胺基甲酸酯系、聚胺系、聚己內酯系、聚苯乙烯系之主鏈，且於官能基具有胺基、環氧基、羧基、

經基、磺基等者。其原因在於，具有此種分子構造之分散劑於向本發明之近紅外線硬化型油墨之塗佈膜斷續地照射數十秒近紅外線時，不會發生變質。

【0034】作為市售之分散劑中的較佳之具體例，可列舉日本 Lubrizol(股)製造之 SOLSPERSE3000、SOLSPERSE9000、SOLSPERSE11200、SOLSPERSE13000、SOLSPERSE13240、SOLSPERSE13650、SOLSPERSE13940、SOLSPERSE16000、SOLSPERSE17000、SOLSPERSE18000、SOLSPERSE20000、SOLSPERSE21000、SOLSPERSE24000SC、SOLSPERSE24000GR、SOLSPERSE26000、SOLSPERSE27000、SOLSPERSE28000、SOLSPERSE31845、SOLSPERSE32000、SOLSPERSE32500、SOLSPERSE32550、SOLSPERSE32600、SOLSPERSE33000、SOLSPERSE33500、SOLSPERSE34750、SOLSPERSE35100、SOLSPERSE35200、SOLSPERSE36600、SOLSPERSE37500、SOLSPERSE38500、SOLSPERSE39000、SOLSPERSE41000、SOLSPERSE41090、SOLSPERSE53095、SOLSPERSE55000、SOLSPERSE56000、SOLSPERSE76500等；

BYK-Chemie Japan(股)製造之 Disperbyk-101、Disperbyk-103、Disperbyk-107、Disperbyk-108、Disperbyk-109、Disperbyk-110、Disperbyk-111、Disperbyk-112、Disperbyk-116、Disperbyk-130、Disperbyk-140、Disperbyk-142、Disperbyk-145、Disperbyk-154、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-163、Disperbyk-164、Disperbyk-165、Disperbyk-166、Disperbyk-167、Disperbyk-168、Disperbyk-170、Disperbyk-171、Disperbyk-174、Disperbyk-180、

Disperbyk-181、Disperbyk-182、Disperbyk-183、Disperbyk-184、
Disperbyk-185、Disperbyk-190、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001、
Disperbyk-2020、Disperbyk-2025、Disperbyk-2050、Disperbyk-2070、
Disperbyk-2095、Disperbyk-2150、Disperbyk-2155、Anti-Terra-U、
Anti-Terra-203、Anti-Terra-204、BYK-P104、BYK-P104S、
BYK-220S、BYK-6919 等；

BASF Japan(股)公司製造之 EFKA4008、EFKA4046、
EFKA4047、EFKA4015、EFKA4020、EFKA4050、EFKA4055、
EFKA4060、EFKA4080、EFKA4300、EFKA4330、EFKA4400、
EFKA4401、EFKA4402、EFKA4403、EFKA4500、EFKA4510、
EFKA4530、EFKA4550、EFKA4560、EFKA4585、EFKA4800、
EFKA5220、EFKA6230、JONCRYL67、JONCRYL678、
JONCRYL586、JONCRYL611、JONCRYL680、JONCRYL682、
JONCRYL690、JONCRYL819、JONCRYL-JDX5050 等；

Ajinomoto Fine-Techno(股)之 Ajisper PB-711、Ajisper PB-821、
Ajisper PB-822 等。

【0035】作為近紅外線硬化型油墨組成物之溶劑，例如可使用
水或甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丙醇、異丁醇、二丙酮醇等醇類，
甲醚、乙醚、丙醚等醚類，酯類，丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、
環己酮、異丁基酮等酮類，乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、聚乙二
醇、聚丙二醇等各種有機溶劑。

又，與近紅外線硬化型油墨組成物之溶劑一併或代替溶劑而使
用處於未硬化狀態之熱硬化性樹脂之單體之情況亦為較佳之構
成。於此情形時，如下所述，可採用不使用有機溶劑等溶劑之構成。

進而，亦較佳為使用於後述之熱硬化性樹脂之硬化反應時與處於未硬化狀態之熱硬化性樹脂中所包含的熱硬化性樹脂之單體或低聚物進行反應的具有環氧基等官能基之反應性有機溶劑作為近紅外線硬化型油墨組成物之溶劑。

【0036】作為熱硬化性樹脂，例如可列舉環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、尿素樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂、酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚矽氧樹脂、不飽和聚酯樹脂等。該等熱硬化性樹脂係向未硬化之熱硬化性樹脂照射熱能而使之硬化者。並且，未硬化之熱硬化性樹脂中包含藉由硬化反應而形成熱硬化性樹脂之單體或低聚物、及適宜添加之公知之硬化劑。進而亦可向硬化劑中加入公知之硬化促進劑。

【0037】本發明之近紅外線硬化型油墨中所包含之作為近紅外線吸收微粒子之複合鎢氧化物之量只要適宜添加於硬化反應時未硬化之熱硬化性樹脂能夠進行硬化之量即可。因此，只要亦考慮近紅外線硬化型油墨之塗佈厚度，而決定塗佈近紅外線硬化型油墨之每單位面積之近紅外線吸收微粒子量即可。

【0038】如上所述，如下兩種情況亦為較佳之構成：自包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、且包含溶劑、分散劑、及未硬化之熱硬化性樹脂的近紅外線硬化型油墨組成物中去除溶劑，或者，不使用溶劑而獲得包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、且包含分散劑、及未硬化之熱硬化性樹脂的近紅外線硬化型油墨組成物。

不含溶劑而包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、且包含分散劑、及未硬化之熱硬化性樹脂的近紅外線硬化型油墨組成物

可於後續步驟中省去關於溶劑之揮發之步驟，且硬化反應之效率良好。

作為去除溶劑之方法，並無特別限定，可使用加有減壓操作之加熱蒸餾法等。

【0039】

4.近紅外線硬化膜及光造形法

藉由塗佈所獲得之本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之既定量獲得塗佈膜，並向其照射近紅外線使其硬化，而獲得本發明之近紅外線硬化膜。其原理在於，近紅外線吸收微粒子吸收所照射之近紅外線而發熱，該發熱之熱能促進基於未硬化之熱硬化性樹脂中所包含之單體或低聚物等之聚合反應或縮合反應或加成反應等反應，從而引起熱硬化性樹脂之硬化反應。又，藉由基於近紅外線之照射之近紅外線吸收微粒子之發熱，而亦會產生溶劑之揮發。

另一方面，即便進而向本發明之近紅外線硬化膜照射近紅外線，該硬化膜亦不會再溶解。本發明之近紅外線硬化膜由於包含未硬化之熱硬化性樹脂進行硬化而成之熱硬化性樹脂，故而即便藉由近紅外線之照射而近紅外線吸收微粒子發熱，亦不會再溶解。

該特性於應用於如下之光造形法時尤其有效，即，使本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之既定量硬化而堆積，並將重複進行近紅外線硬化型油墨之塗佈與近紅外線之照射的積層重複進行，從而造形三維物體。

【0040】當然，亦較佳為藉由將本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之既定量塗佈於基材上並向其照射近紅外線使其硬化，而獲得本發明之近紅外線硬化膜。

本發明中所使用之基材之材料並無特別限定，例如可視各種目的而較佳地使用紙、聚對苯二甲酸乙二酯(PET, Polyethylene Terephthalate)、丙烯酸、胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚合體、氯乙烯、氟樹脂、聚醯亞胺、聚縮醛、聚丙烯、尼龍等。又，除紙、樹脂以外，還可較佳地使用玻璃。

【0041】作為本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之硬化方法，較佳為紅外線照射，更佳為近紅外線照射。近紅外線能量密度較大，可有效率地賦予該油墨組成物中之樹脂進行硬化所需要之能量。

【0042】亦較佳為將紅外線照射與選自公知之方法中之任意方法進行組合，而進行本發明之近紅外線硬化型油墨組成物之硬化。例如亦可將加熱或送風、電磁波之照射等方法與紅外線照射進行組合而使用。

【0043】再者，於本發明中，所謂紅外線係指具有 $0.1\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm}$ 之範圍之波長的電磁波，所謂近紅外線係指波長 $0.75\sim 4\ \mu\text{m}$ 之紅外線，遠紅外線係指波長 $4\sim 1000\ \mu\text{m}$ 之紅外線。一般而言，於照射被稱為遠紅外線、近紅外線之任一紅外線之情形時，均可獲得本發明之效果。尤其是，於照射近紅外線之情形時，可以更短時間效率良好地使上述熱硬化性樹脂進行硬化。

【0044】又，於本發明中，所謂微波係指具有 $1\ \text{mm}\sim 1\ \text{m}$ 之範圍之波長的電磁波。

所照射之微波較佳為具有 $200\sim 1000\ \text{W}$ 之功率。若功率為 $200\ \text{W}$ 以上，則促進油墨中殘留之有機溶劑之汽化，若為 $1000\ \text{W}$ 以下，則照射條件較柔和，且無基材或上述熱硬化性樹脂發生變質之虞。

【0045】對本發明之近紅外線硬化型油墨組成物的較佳之紅外線照射時間根據所照射之能量或波長、近紅外線硬化型油墨之組成、近紅外線硬化型油墨塗佈量而有所不同，但一般而言較佳為 0.1 秒以上之照射。藉由照射時間為 0.1 秒以上，而可於控制為上述之較佳之功率之範圍內實施紅外線照射。亦可藉由延長照射時間而進行油墨組成物中之溶劑之充分乾燥，但若重視高速下之印刷或塗佈，則照射時間較佳為 30 秒以內，更佳為 10 秒以內。

【0046】作為紅外線之放射源，可直接自熱源獲得，亦可經由熱介質而自其獲得有效之紅外線放射。例如可藉由水銀、氙、銫、鈉等放電燈，或二氧化碳氣體雷射，進而鉑、鎢、鎳鉻合金、坎塔爾等電阻體之加熱等而獲得紅外線。再者，作為較佳之放射源，可列舉鹵素燈。鹵素燈具有熱效率亦良好，上升較快等優點。

【0047】對本發明之近紅外線硬化型油墨組成物的紅外線之照射可自近紅外線硬化型油墨塗佈面側進行，亦可自背面側進行。亦較佳為自兩面同時進行照射，且亦較佳為與升溫乾燥或送風乾燥進行組合。又，更佳為視需要使用聚光板。藉由組合該等方法，而可以短時間之紅外線照射使其硬化。

【0048】本發明之近紅外線吸收微粒子具有可見光透過性，故而可藉由以紅外線使其硬化而容易地獲得透明之紅外線屏蔽膜。又，可藉由添加至少 1 種以上之各種顏料或染料而容易地獲得著色膜。於該著色膜中，由於亦幾乎沒有由近紅外線吸收微粒子引起之對色調之影響，故而可使用於液晶顯示器之彩色濾光片等中。

【0049】作為為了獲得上述之著色膜而可於本發明中使用之顏料，可並無特別限制地使用公知之顏料，可較佳地使用不溶性顏

料、色澱顏料等有機顏料及碳黑等無機顏料。

該等顏料較佳為以分散於本發明之近紅外線硬化型油墨組成物中之狀態而存在。作為該等顏料之分散方法，可並無特別限定地使用公知之方法。

【0050】如上所述，不溶性顏料並無特別限定，例如較佳者為偶氮、次甲基偶氮、次甲基、二苯甲烷、三苯甲烷、喹吖酮、蔥醌、芘、靛藍、喹酞酮、異吲哚啉酮、異吲哚啉、吡啶、嗎啶、噻吡啶、二嗎啶、噻唑、酞菁、吡咯并吡咯二酮等。

【0051】如上所述，顏料並無特別限定，於以下列舉可較佳地使用之具體顏料名。

【0052】作為深紅色或紅色用之顏料，例如可列舉 C.I.顏料紅 2、C.I.顏料紅 3、C.I.顏料紅 5、C.I.顏料紅 6、C.I.顏料紅 7、C.I.顏料紅 15、C.I.顏料紅 16、C.I.顏料紅 48：1、C.I.顏料紅 53：1、C.I.顏料紅 57：1、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 123、C.I.顏料紅 139、C.I.顏料紅 144、C.I.顏料紅 149、C.I.顏料紅 166、C.I.顏料紅 177、C.I.顏料紅 178、C.I.顏料紅 202、C.I.顏料紅 222、C.I.顏料紫 19 等。

【0053】作為橙色或黃色用之顏料，例如可列舉 C.I.顏料橙 31、C.I.顏料橙 43、C.I.顏料黃 12、C.I.顏料黃 13、C.I.顏料黃 14、C.I.顏料黃 15、C.I.顏料黃 15：3、C.I.顏料黃 17、C.I.顏料黃 74、C.I.顏料黃 93、C.I.顏料黃 128、C.I.顏料黃 94、C.I.顏料黃 138 等。

【0054】作為綠色或青色用之顏料，例如可列舉 C.I.顏料藍 15、C.I.顏料藍 15：2、C.I.顏料藍 15：3、C.I.顏料藍 16、C.I.顏料藍 60、C.I.顏料綠 7 等。

【0055】作為黑色用之顏料，例如可列舉 C.I.顏料黑 1、C.I.

顏料黑 6、C.I.顏料黑 7 等。

【0056】如上所述，無機顏料並無特別限定，較佳者為包含碳黑、二氧化鈦、硫化鋅、氧化鋅、磷酸鋅、混合氧化金屬磷酸鹽、氧化鐵、氧化錳鐵、氧化鉻、群青、鎳或鉻錒鈦氧化物、氧化鈷、鋁、氧化鋁、氧化矽、矽酸鹽、氧化鋅、鈷與鋁之混合氧化物、硫化鋁、金紅石混合相顏料、稀土類之硫化物、釩酸鈹、氫氧化鋁或硫酸鋇之體質顏料等。

【0057】本發明之近紅外線硬化型油墨組成物中所含有之分散狀態之顏料之平均粒徑較佳為 1 nm 以上且 200 nm 以下。其原因在於，若顏料分散液之平均粒徑為 1 nm 以上且 200 nm 以下，則近紅外線硬化型油墨組成物中之保存穩定性良好。

【0058】如上所述，作為於本發明中使用之染料，並無特別限制，可使用油溶性染料或水溶性染料之任一者，可較佳地使用黃色染料、深紅色染料、青色染料等。

【0059】作為黃色染料，有例如具有酚類、萘酚類、苯胺類、吡啶啞酮類、吡啶啞酮類、開鏈型活性亞甲基化合物類作為偶合成分之芳基或雜芳基偶氮染料；例如具有開鏈型活性亞甲基化合物類作為偶合成分之次甲基偶氮染料；例如苯亞甲基染料或單次甲基氧喹染料等之類的次甲基染料；例如萘醌染料、蔥醌染料等之類的醌系染料等，作為除此以外之染料種類，可列舉喹啉染料、硝基-亞硝基染料、吡啶染料、吡啶啞酮染料等。該等染料可為發色基之一部分進行解離才呈現黃色者，此時之抗衡陽離子可為鹼金屬、或銨之類的無機陽離子，亦可為吡啶鎘、四級銨鹽之類的有機陽離子，進而亦可為部分構造中具有該等之聚合物陽離子。

【0060】作為深紅色染料，可列舉例如具有酚類、萘酚類、苯胺類作為偶合成分之芳基或雜芳基偶氮染料；例如具有吡啶啉酮類、吡啶并三唑類作為偶合成分之次甲基偶氮染料；例如亞芳基染料、苯乙烯基染料、部花青染料、氧喹染料之類的次甲基染料；二苯甲烷染料、三苯甲烷染料、吡啶染料之類的碳陽離子染料；例如萘醌、蔥醌、蔥吡啶酮等之類的醌系染料；例如二噁吡啶染料等之類的縮合多環系染料等。該等染料可為發色基之一部分進行解離才呈現深紅色者，此時之抗衡陽離子可為鹼金屬、或銨之類的無機陽離子，亦可為吡啶鎊、四級銨鹽之類的有機陽離子，進而亦可為部分構造中具有該等之聚合物陽離子。

【0061】作為青色染料，可列舉例如靛苯胺染料、靛酚染料之類的次甲基偶氮染料；花青染料、氧喹染料、部花青染料之類的聚次甲基染料；二苯甲烷染料、三苯甲烷染料、吡啶染料之類的碳陽離子染料；酞菁染料；蔥醌染料；例如具有酚類、萘酚類、苯胺類作為偶合成分之芳基或雜芳基偶氮染料；靛藍-硫代靛藍染料。該等染料可為發色基之一部分進行解離才呈現青色者，此時之抗衡陽離子可為鹼金屬、或銨之類的無機陽離子，亦可為吡啶鎊、四級銨鹽之類的有機陽離子，進而亦可為部分構造中具有該等之聚合物陽離子。又，亦可使用多偶氮染料等黑色染料。

【0062】如上所述，作為於本發明中使用之水溶性染料，並無特別限制，可較佳地使用直接染料、酸性染料、食用染料、鹼性染料、反應性染料等。

【0063】於以下列舉可較佳地使用之具體染料名作為水溶性染料。

可列舉 C.I.直接紅 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、
75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、
211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、
240、241、242、243、247，

C.I.直接紫 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、
101，

C.I.直接黃 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、
50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、
109、110、130、132、142、144、161、163，

C.I.直接藍 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、
80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、
160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、
211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、
252、264、270、280、288、289、291，

C.I.直接黑 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、
94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、
146、154、166、168、173、199，

C.I.酸性紅 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、
127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、
266、289、299、301、305、336、337、361、396、397，

C.I.酸性紫 5、34、43、47、48、90、103、126，

C.I.酸性黃 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、
64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、
195、196、197、199、218、219、222、227，

C.I.酸性藍 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326，

C.I.酸性黑 7、24、29、48、52：1、172，

C.I.反應性紅 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55，

C.I.反應性紫 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34，

C.I.反應性黃 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42，

C.I.反應性藍 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38，

C.I.反應性黑 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34，

C.I.鹼性紅 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46，

C.I.鹼性紫 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48，

C.I.鹼性黃 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40，

C.I.鹼性藍 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71，

C.I.鹼性黑 8 等。

【0064】 以上說明之近紅外線硬化型油墨中所包含之著色材

料之顏料或近紅外線吸收微粒子之粒徑較佳為考慮近紅外線硬化型油墨之塗佈裝置之特性而決定。

[實施例]

【0065】以下，列舉實施例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於此。

(實施例 1)

以 W 與 Cs 之莫耳比成為 1 比 0.33 之方式稱量既定量之以 H_2WO_4 記載之鎢酸與碳酸銫之粉末，並混合兩粉末。將該混合粉末作為起始原料。藉由將該起始原料於還原環境(氫/氬 = 97/3(體積比))中以 $600^\circ C$ 加熱 1 小時，且置換成氬氣環境後以 $800^\circ C$ 加熱 1 小時，而製作 $Cs_{0.33}WO_3$ 之粉末。該粉末之比表面積為 $20 m^2/g$ 。又，利用 X 射線繞射之結晶相之鑑定結果為單相之六方晶鎢青銅(複合鎢氧化物微粒子)。

【0066】將該 $Cs_{0.33}WO_3$ 粉末 20 重量份、甲基異丁基酮 65 重量份、丙烯酸系分散劑 15 重量份進行混合。將該等裝填至已放入 $0.3 mm \phi ZrO_2$ 珠粒之塗料振盪機中，進行 6 小時分散處理，製成分散粒徑 80 nm 之 $Cs_{0.33}WO_3$ 分散液(A 液)。將該 A 液 25 重量份、與市售之單液型且包含未硬化之熱硬化性樹脂的熱硬化型油墨(帝國油墨製造公司製造，MEG 絲印油墨(介質))75 重量份進行混合，而製備實施例 1 之近紅外線硬化型油墨。

於玻璃上使用棒式塗佈機(No.10)塗佈該近紅外線硬化型油墨，將 HIVEC 股份有限公司製造之管線加熱器 HYP-14N(輸出 980 W)設置於自塗佈面起 5 cm 之高度處作為近紅外線之照射源，照射 10 秒近紅外線而獲得硬化膜。

確認所獲得之硬化膜於目視下為透明。

【0067】所獲得之硬化膜之密接性根據以下所示之方法進行評價。

使用間隙間隔 1 mm 之刀具導件製造 100 個方格狀之割傷，將 18 mm 寬度之膠帶(米其邦股份有限公司製造之 Sellotape(註冊商標)CT-18)貼附於方格狀之割傷面，用 2.0 kg 之輥往返 20 次而使其完全附著後，以 180 度之剝離角度急遽剝下，計數所剝落之方格之數量。

所剝落之方格之數量為 0。

【0068】即便向所獲得之硬化膜照射 20 秒與上述之近紅外線硬化型油墨硬化時相同條件之近紅外線，該硬化膜亦不會再熔解。

【0069】

(實施例 2)

於實施例 1 中，除將 A 液 30 重量份、與市售之單液型之熱硬化型油墨 70 重量份進行混合以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 2 之硬化膜。

【0070】將所獲得之實施例 2 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

實施例 2 之硬化膜與玻璃基板之密接性良好，且所剝落之方格之數量為 0。

【0071】

(實施例 3)

於實施例 1 中，除將 A 液 35 重量份、與市售之單液型之熱硬化型油墨 65 重量份進行混合以外，進行與實施例 1 相同之操作而

獲得實施例 3 之近紅外線硬化膜。

【0072】將所獲得之實施例 3 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

實施例 3 之硬化膜與玻璃基板之密接性良好，且所剝落之方格之數量為 0。

【0073】

(實施例 4)

除將實施例 1 之近紅外線硬化型油墨塗佈於基重 81.4 g/m^2 之優質紙(日本製紙製造，npi 優質)上以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 4 之硬化膜。對塗佈於所獲得之優質紙上之硬化膜之狀態以如下方式進行評價。

【0074】

(塗佈於優質紙上之硬化膜之評價)

於剛製作後之硬化膜上重疊未印字之優質紙，自上以竹皮刷塗擦，評價來自試樣之油墨對所重疊之紙之附著狀態。

其中，○：無對所重疊之紙面之油墨附著。

△：於所重疊之紙面之 1%以上可見油墨之附著。

×：於所重疊之紙面之 3%以上之面積中可見油墨之附著。

其結果為，實施例 4 之硬化膜之評價結果為○。

【0075】

(實施例 5)

與實施例 1 之 A 液相同，但藉由以已放入 $0.3 \text{ mm } \phi \text{ ZrO}_2$ 珠粒之塗料振盪機進行 4 小時分散處理，而製備分散粒徑 150 nm 之 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 分散液(B 液)。

除使用該 B 液代替 A 液以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 5 之硬化膜。

確認所獲得之硬化膜於目視下為透明。

【0076】將所獲得之實施例 5 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

實施例 5 之硬化膜與玻璃基板之密接性良好，且所剝落之方格之數量為 0。

【0077】

(實施例 6)

與實施例 1 之 A 液相同，但藉由以已放入 0.3 mm ϕ ZrO₂ 珠粒之塗料振盪機進行 2 小時分散處理，而製備分散粒徑 800 nm 之 Cs_{0.33}WO₃ 分散液(C 液)。

除使用該 C 液代替 A 液以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 6 之硬化膜。

確認所獲得之硬化膜於目視下為透明。

【0078】將所獲得之實施例 6 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

於實施例 6 之硬化膜中，所剝落之方格之數量為 24。

【0079】

(實施例 7)

與實施例 1 之 A 液相同，但藉由以已放入 0.3 mm ϕ ZrO₂ 珠粒之塗料振盪機進行 10 小時分散處理，而製備分散粒徑 20 nm 之 Cs_{0.33}WO₃ 分散液(D 液)。

除使用該 D 液代替 A 液以外，進行與實施例 1 相同之操作而

獲得實施例 7 之硬化膜。

確認所獲得之硬化膜於目視下為透明。

【0080】將所獲得之實施例 7 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

於實施例 7 之硬化膜中，所剝落之方格之數量為 0。

【0081】

(實施例 8)

除將實施例 1 之 A 液 25 重量份、未硬化之雙酚 A 型環氧樹脂 37.5 重量份、及添加有硬化促進劑之硬化劑 37.5 重量份進行混合以外，以與實施例 1 相同之方式製備實施例 8 之近紅外線硬化型油墨。再者，硬化劑係酚樹脂與咪唑之混合物。

除使用實施例 8 之近紅外線硬化型油墨以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 8 之硬化膜。

【0082】將所獲得之實施例 8 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

於實施例 8 之硬化膜中，所剝落之方格之數量為 0。

【0083】

(實施例 9)

除將實施例 1 之 A 液 30 重量份、未硬化之雙酚 A 型環氧樹脂 35 重量份、及添加有硬化促進劑之硬化劑 35 重量份進行混合以外，以與實施例 1 相同之方式製備實施例 9 之近紅外線硬化型油墨。再者，硬化劑係酚樹脂與咪唑之混合物。

除使用實施例 9 之近紅外線硬化型油墨以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 9 之硬化膜。

【0084】將所獲得之實施例 9 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

實施例 9 之硬化膜與玻璃基板之密接性良好，且所剝落之方格之數量為 0。

【0085】

(實施例 10)

除將實施例 1 之 A 液 35 重量份、未硬化之雙酚 A 型環氧樹脂 32.5 重量份、及添加有硬化促進劑之硬化劑 32.5 重量份進行混合以外，以與實施例 1 相同之方式製備實施例 10 之近紅外線硬化型油墨。再者，硬化劑係酚樹脂與咪唑之混合物。

除使用實施例 10 之近紅外線硬化型油墨以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 10 之硬化膜。

【0086】將所獲得之實施例 10 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

實施例 10 之硬化膜與玻璃基板之密接性良好，且所剝落之方格之數量為 0。

【0087】

(實施例 11)

除將實施例 8 之近紅外線硬化型油墨塗佈於基重 81.4 g/m^2 之優質紙(日本製紙製造，npi 優質)上以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得實施例 11 之硬化膜。對塗佈於所獲得之優質紙上之硬化膜之狀態以與實施例 4 相同之方法進行評價。

其結果為，實施例 11 之硬化膜之評價結果為○。

【0088】

(比較例 1)

製備混合有甲基異丁基酮 65 重量份、及丙烯酸系分散劑 15 重量份之液體(E 液)。

除使用該 E 液代替 A 液以外，欲進行與實施例 1 相同之操作而獲得比較例 1 之硬化膜。

但是，膜完全未硬化，無法獲得硬化膜。

【0089】

(比較例 2)

除使用酞菁粉末代替 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ 粉末以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得比較例 2 之硬化膜。

【0090】欲將所獲得之比較例 2 之硬化膜之密接性以與實施例 1 相同之方法進行評價。

比較例 2 之硬化膜之硬化不充分，無法進行密接性評價。

【0091】

(比較例 3)

除使用比較例 1 之 E 液代替 A 液以外，進行與實施例 4 相同之操作而獲得比較例 3 之硬化膜。

以與實施例 4 相同之方式對塗佈於優質紙上之比較例 3 之硬化膜進行評價，結果比較例 3 之硬化膜之評價結果為×。

【0092】

(比較例 4)

除使用將作為熱塑性樹脂之苯乙烯樹脂 40 重量份溶解於甲基乙基酮 60 重量份中而得之苯乙烯溶液 75 重量份代替市售之單液型且包含未硬化之熱硬化性樹脂的熱硬化型油墨(帝國油墨製造公司

製造，MEG 絲印油墨(介質)75 重量份以外，進行與實施例 1 相同之操作而獲得比較例 4 之硬化膜。

【0093】 向所獲得之硬化膜照射 20 秒與上述之近紅外線硬化型油墨硬化時相同條件之近紅外線，結果硬化膜軟化。由於已確認該軟化，故而取消其他評價。

【0094】

(比較例 5)

除使用比較例 1 之 E 液代替 A 液以外，欲進行與實施例 8 相同之操作而獲得比較例 5 之硬化膜。

但是，膜完全未硬化，無法獲得硬化膜。

【0095】

(比較例 6)

除使用比較例 1 之 E 液代替 A 液以外，進行與實施例 11 相同之操作而獲得比較例 6 之硬化膜。對塗佈於所獲得之優質紙上之硬化膜之狀態以與實施例 4 相同之方法進行評價。

其結果為，比較例 6 之硬化膜之評價結果為×。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物，其特徵在於：包含複合鎢氧化物作為近紅外線吸收微粒子、未硬化之熱硬化性樹脂、溶劑、丙烯酸系分散劑、及硬化劑；

上述複合鎢氧化物為單相之六方晶 $Cs_xW_yO_z(0.001 \leq x/y \leq 1, 2.2 \leq z/y \leq 3.0)$ ；

上述近紅外線吸收微粒子之分散粒徑為 1 nm 以上且 50 nm 以下；

上述溶劑為選自由水、醇類、醚類、酯類、酮類、處於未硬化狀態之熱硬化性樹脂之單體、及具有環氧基之反應性有機溶劑所構成群組之 1 種以上。

2. 如請求項 1 之用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物，其中，上述丙烯酸系分散劑具有選自由胺基、環氧基、羧基、羥基、及磺基所構成群組之官能基。

3. 如請求項 1 或 2 之用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物，其中，上述近紅外線吸收微粒子之表面由含有 Si、Ti、Zr、Al 中之任一 1 種以上之元素之氧化物被覆。

4. 如請求項 1 或 2 之用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物，其進而包含選自有機顏料、無機顏料、染料中之任一 1 種以上。

5. 一種近紅外線硬化膜，其特徵在於：其係請求項 1 至 4 中任一項之用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物受近紅外線照射而硬化者。

6. 一種光造形法，其特徵在於：塗佈請求項 1 至 4 中任一項之用於油墨印刷之近紅外線硬化型組成物而製成塗佈物，並向該塗佈物照射近紅外線而使其硬化。