

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6589366号
(P6589366)

(45) 発行日 令和1年10月16日(2019.10.16)

(24) 登録日 令和1年9月27日(2019.9.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 2/46 (2006.01)	C08F 2/46
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00
C09D 11/30 (2014.01)	C09D 11/30
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01 129

請求項の数 17 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-101643 (P2015-101643)	(73) 特許権者 000006747
(22) 出願日	平成27年5月19日 (2015.5.19)	株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2016-216583 (P2016-216583A)	東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(74) 代理人 100107515
審査請求日	平成30年5月9日 (2018.5.9)	弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者 熊井 未央 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコーエ内
		(72) 発明者 杉浦 英樹 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコーエ内
		(72) 発明者 中根 博紀 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコーエ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インク、組成物収容容器、像の形成方法及び形成装置、並びに成形加工品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂と、エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマーと、を含有する活性エネルギー線硬化型組成物であって、

前記活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、基材上に、照度が1.5 W/cm²であり、かつ照射量が200 mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが10 μmの硬化物の40°でのパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニ-スピニ緩和時間(T_2)が、0.010ミリ秒間以上0.032ミリ秒間以下であり、

下記式(1)で表される繰り返し3回測定した時のスピニ-スピニ緩和時間(T_2)の変動率が、15%以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。

【数1】

$$T_2\text{の変動率}(\%) = \left[\sqrt{\frac{(T_2 - T_{2(1)})^2 + (T_2 - T_{2(2)})^2 + (T_2 - T_{2(3)})^2}{3}} \div T_2 \right] \times 100 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ただし、前記式(1)中、スピニ-スピニ緩和時間 T_2 は下記式(2)で表される3回測定した時のスピニ-スピニ緩和時間の平均値を表し、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表す)

【数2】

3回測定した時のスピーン-スピーン緩和時間の平均値 = $\frac{T_{2(1)} + T_{2(2)} + T_{2(3)}}{3}$ …式(2)
 (ただし、前記式(2)中、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピーン-スピーン緩和時間
 を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピーン-スピーン緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$
 は3回目の測定におけるスピーン-スピーン緩和時間を表す)

【請求項2】

樹脂の40%でのパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピーン-スピーン緩和時間(T_2)が、0.040ミリ秒間以下である請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

10

【請求項3】

エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーを含有し、
 前記エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーの含有量が、15質量%以下である請求項1から2のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項4】

エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーを含有し、
 前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーの含有量が、10質量%以下である請求項1から3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項5】

樹脂の含有量が、3質量%以上である請求項1から4のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

20

【請求項6】

活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、ポリカーボネート基材上に、照射量が1,500mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが10μmの硬化物の下記式で求められる延伸率が、100%以上である請求項1から5のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

延伸率 = (引張試験後の長さ - 引張試験前の長さ) × 100 / (引張試験前の長さ)
 (ただし、前記引張試験前及び引張試験後の長さは、引張り試験機を用いて、引張り速度20mm/min、温度180°Cの条件で測定した値である)

30

【請求項7】

スピーン-スピーン緩和時間(T_2)が、0.017ミリ秒間以上0.030ミリ秒間以下である請求項1から6のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項8】

立体造形用材料である請求項1から7のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項9】

請求項1から8のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インク。

【請求項10】

インクジェット用である請求項9に記載の活性エネルギー線硬化型インク。

40

【請求項11】

請求項1から8のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程を含むことを特徴とする2次元又は3次元の像の形成方法。

【請求項12】

活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェット記録方式により吐出させる吐出工程をさらに含む請求項11に記載の2次元又は3次元の像の形成方法。

【請求項13】

請求項1から8のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を容器中に収容してなることを特徴とする組成物収容容器。

【請求項14】

50

請求項 1 から 8 のいずれかに記載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、

前記活性エネルギー線硬化型組成物に活性エネルギー線を照射するための照射手段と、を少なくとも備えることを特徴とする 2 次元又は 3 次元の像の形成装置。

【請求項 15】

活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェット記録方式により吐出させる吐出手段をさらに備える請求項 14 に記載の 2 次元又は 3 次元の像の形成装置。

【請求項 16】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物に、活性エネルギー線を照射して硬化させてなることを特徴とする 2 次元又は 3 次元の像。

10

【請求項 17】

請求項 16 に記載の 2 次元又は 3 次元の像を延伸加工してなることを特徴とする成形加工品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物、及び活性エネルギー線硬化型インク、並びに、それらを収容した容器、それらを用いた 2 次元又は 3 次元の像の形成方法と形成装置、及び当該像を加工してなる成形加工品に関する。

【背景技術】

20

【0002】

従来、活性エネルギー線硬化型インクは、オフセット、シルクスクリーン、トップコート剤などに供給、及び使用されてきたが、近年、乾燥工程の簡略化によるコストダウンや、環境対応として溶剤の揮発量低減などのメリットがある点から、使用量が増加している。

【0003】

最近では、活性エネルギー線硬化型インクは、基材に吐出し硬化させた後、後処理として、成形加工が施されることも多くなっている。前記成形加工には、延伸性、及び折り曲げ性等を確保する必要があり、また、傷つき、及び凹みなどに耐えうる高い硬度を確保する必要もある。しかし、硬度が高くなると硬化物に脆さが生じ、延伸性、及び折り曲げ性が失われてしまう。このように、硬度と、延伸性及び折り曲げ性とは常にトレードオフの関係にあり、これらを両立することが困難であるという問題がある。

30

そこで、重合性の単官能モノマーを含有する組成物が種々提案されている（例えば、特許文献 1 ~ 2 参照）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、硬度と、延伸性及び折り曲げ性との両立が可能な塗膜やその積層物は実現できていない。

本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物に関し、当該組成物を用いてなる硬化物（塗膜やその積層体）における硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できる活性エネルギー線硬化型組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記課題を解決するための手段としての本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、樹脂と、エチレン性不飽和二重結合を 1 個有する単官能モノマーと、を含有する活性エネルギー線硬化型組成物であって、前記活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、基材上に、照度が 1.5 W/cm^2 であり、かつ照射量が 200 mJ/cm^2 の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが $10 \mu\text{m}$ の硬化物の $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ でのパルス NMR 解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニ - スピニ緩和時間 (T_2) が、 0.010 ミリ秒 間

50

以上 0.032 ミリ秒間以下である。

【発明の効果】

【0006】

本発明によると、活性エネルギー線硬化型組成物を用いてなる硬化物（塗膜やその積層体）における硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できる活性エネルギー線硬化型組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】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（2次元立体像の製造装置）を示す概略図である。

10

【図2】図2は、インクジェット吐出手段を備えた像の形成装置の一例（3次元立体像の製造装置）を示す概略図である。

【図3】図3は、像の形成装置の他の一例（3次元立体像の製造装置）を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

（活性エネルギー線硬化型組成物）

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、樹脂と、エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマーとを含有し、更に必要に応じて、エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマー、エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマー、その他の成分を含有してなる。

20

また、前記活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、基材上に、照度が1.5 W / cm² であり、かつ照射量が200 mJ / cm² の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが10 μm の硬化物の40°でのパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニン-スピニン緩和時間（T₂）が、0.010ミリ秒間以上0.032ミリ秒間以下である。

【0009】

本発明の構成とすることで、硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できるメカニズムは現在解析中であるが、いくつかの解析データから以下のことが推測される。

前記パルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニン-スピニン緩和時間（T₂）は、分子運動性の点から、得られる硬化物全体の硬度を表すパラメータである。前記スピニン-スピニン緩和時間（T₂）が短いと、分子運動性が低くなり硬化物の硬度は高くなる。一方、前記スピニン-スピニン緩和時間（T₂）が長いと、分子運動性が高くなり、得られる硬化物の硬度は低くなり柔らかくなる。そこで、前記スピニン-スピニン緩和時間（T₂）が、0.010ミリ秒間以上0.032ミリ秒間以下であると、硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できると考えられる。

30

【0010】

<樹脂>

前記樹脂は、前記スピニン-スピニン緩和時間（T₂）を低くするために含有されてなる。前記樹脂の含有量を増やすこと、重量平均分子量を大きくすること、強い架橋構造等の剛直な分子構造を有することなどにより、前記スピニン-スピニン緩和時間（T₂）をより小さくすることができる。

40

【0011】

前記樹脂としては、特に制限はなく、活性エネルギー線の照射や加熱による重合反応が生じない非重合性のものを適宜選択することができ、より具体的には、エチレン性不飽和二重結合を有さない樹脂などが挙げられる。

【0012】

前記樹脂の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、1,500以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上が特に好ましく、70,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、20,

50

000以下が特に好ましい。前記重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定することができる。

【0013】

前記樹脂は、架橋構造を有することが好ましい。前記架橋構造の形成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、架橋剤などを用いることができる。

前記架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0014】

前記樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ケトン系樹脂、エポキシ系樹脂、ニトロセルロース系樹脂、フェノキシ系樹脂、又はこれらの混合物から選択されるポリマーなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂が好ましい。

【0015】

- ポリエステル系樹脂 -

前記ポリエステル系樹脂としては、以下に示すポリエステル変性樹脂などが使用できる。前記ポリエステル変性樹脂の合成においては、例えば、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることができる。

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物であり、かつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させたものなどが挙げられる。

前記活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基、及びフェノール性水酸基) 、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられる。これらの中でも、アルコール性水酸基が好ましい。

前記ポリオール (1) としては、例えば、ジオール (1 - 1) 、3価以上のポリオール (1 - 2) が挙げられる。これらの中でも、ジオール (1 - 1) 単独、ジオール (1 - 1) と少量の3価以上のポリオール (1 - 2) との混合物が好ましい。

前記ジオール (1 - 1) としては、例えば、アルキレングリコール (エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等) ；アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等) ；脂環式ジオール (1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A 等) ；ビスフェノール類 (ビスフェノール A 、ビスフェノール F 、ビスフェノール S 等) ；前記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (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) 付加物 ; 前記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (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) 付加物などが挙げられる。これらの中でも、炭素数 2 以上 12 以下のアルキレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物が好ましく、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及び炭素数 2 以上 12 以下のアルキレングリコールの併用がより好ましい。

前記3価以上のポリオール (1 - 2) としては、例えば、3価以上8価以下の多価脂肪族アルコール、又は9価以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等) ；3価以上のフェノール類 (トリスフェノール P A 、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等) ；前記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0016】

前記ポリカルボン酸 (2) としては、例えば、ジカルボン酸 (2 - 1) 、3価以上のポリカルボン酸 (2 - 2) などが挙げられる。これらの中でも、ジカルボン酸 (2 - 1) 单

10

20

30

40

50

独、ジカルボン酸(2-1)と少量の3価以上のポリカルボン酸(2-2)との混合物が好ましい。

前記ジカルボン酸(2-1)としては、例えば、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、スマール酸等)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等)などが挙げられる。これらの中でも、炭素数4以上20以下のアルケニレンジカルボン酸、炭素数8以上20以下の芳香族ジカルボン酸が好ましい。

前記3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、例えば、炭素数9以上20以下の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸等)などが挙げられる。

なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル等)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。 10

【0017】

前記ポリオール(1)の含有量(質量%)と、前記ポリカルボン酸(2)の含有量(質量%)との質量比としては、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、2/1以上1/1以下が好ましく、1.5/1以上1/1以下がより好ましく、1.3/1以上1.02/1以下が特に好ましい。

【0018】

前記ポリイソシアネート(3)としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート等)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等)；芳香脂肪族ジイソシアネート(, , , , -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カブロラクタム等でブロックしたものなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。 20

【0019】

前記活性水素基を有するポリエステルの含有量(質量%)と、前記ポリイソシアネート(3)の含有量(質量%)との質量比としては、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、5/1以上1/1以下が好ましく、4/1以上1.2/1以下がより好ましく、2.5/1以上1.5/1以下が特に好ましい。 30

【0020】

前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たりに含有されるイソシアネート基の数としては、1個以上が好ましく、平均1.5個以上3個以下がより好ましく、平均1.8個以上2.5個以下が特に好ましい。前記イソシアネート基の数が、1分子当たり1個以上であると、架橋及び/又は伸長後の変性ポリエステルの平均分子量を高くすることができる。

【0021】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)の含有量としては、0.5質量%以上40質量%以下が好ましく、1質量%以上3質量%以下がより好ましく、2質量%以上20質量%以下が特に好ましい。 40

【0022】

本発明においては、前記変性されたポリエステル(A)単独での使用だけでなく、前記変性されたポリエステル(A)と共に、変性されていないポリエステル(C)を樹脂成分として含有させることができる。前記変性されていないポリエステル(C)を併用することで、硬化物の光沢性、及び光沢均一性を向上できる。

【0023】

前記変性されていないポリエステル(C)としては、例えば、前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)のポリエステル成分と同様なポリオール(1)とポリカルボン 50

酸(2)との重縮合物などが挙げられる。好ましいものとしては、前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)と同様である。

また、変性されていないポリエステル(C)としては、無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えば、ウレタン結合で変性されていてもよい。硬化性、及び延伸性の点から、前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)と変性されていないポリエステル(C)とは少なくとも一部が相溶していることが好ましい。

前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)のポリエステル成分と、前記変性されていないポリエステル(C)とは類似の組成であることが好ましい。

前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を含有させる場合、前記イソシアネート基を有するプレポリマー(A)の含有量(質量%)と変性されていないポリエステル(C)の含有量(質量%)との質量比(A/B)としては、5/95以上75/25以下が好ましく、10/90以上25/75以下がより好ましく、12/88以上25/75以下がさらに好ましく、12/88以上22/78以下が特に好ましい。前記質量比(A/B)が、5/95以上75/25以下、硬化性を向上できる。

【0024】

前記変性されていないポリエステル(C)の重量平均分子量としては、1,000以上30,000以下が好ましく、1,500以上10,000以下がより好ましく、2,000以上8,000以下が特に好ましい。

前記変性されていないポリエステル(C)の水酸基価は5以上が好ましく、10以上120以下がより好ましく、20以上80以下が特に好ましい。

前記変性されていないポリエステル(C)の酸価としては、0.5以上4.0以下が好ましく、5以上3.5以下がより好ましい。前記水酸基価、及び前記酸価が、それぞれ前記範囲内であると、高温高湿度環境下、又は低温低湿度環境下において、環境の影響を受けにくく、硬化物の劣化を防止することができる。

【0025】

- ビニル系樹脂 -

前記ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合、又は共重合したポリマーであり、例えば、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル樹脂；スチレン-ブタジエン共重合体；(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル重合体；スチレン-アクリロニトリル共重合体；スチレン-無水マレイン酸共重合体；スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-クロロメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート；ポリブチルメタクリレートなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0026】

前記樹脂としては、市販品を用いることができ、前記市販品としては、例えば、アクリル系樹脂としてはジョンクリル(BASFジャパン株式会社製)、エスレックP(積水化学工業株式会社製)、Elvacite 4026、Elvacite 2028(Lucite International, Inc.)等；ポリエステル系樹脂としてはエリーテル(ユニチカ株式会社製)、バイロン(東洋紡株式会社製)等；ポリウレタン系樹脂としてはバイロンUR(東洋紡株式会社製)、NT-ハイラミック(大日精化工業株式

10

20

30

40

50

会社製)、クリスピオン(D I C 株式会社製)、ニッポラン(日本ポリウレタン工業株式会社製)等; P V C 系樹脂としては S O L B I N (日信化学工業株式会社製)、ビニプラン(日信化学工業株式会社製)、サランラテックス(旭化成ケミカルズ株式会社製)、スミエリート(住友化学株式会社製)、セキスイ P V C (積水化学工業株式会社製)、U C A R (ダウケミカル社製)等; ケトン系樹脂としてはハイラック(日立化成株式会社製)、S K (デグザ社製)等; エポキシ系樹脂としては E P P N - 2 0 1 (日本化薬株式会社製)、H P - 7 2 0 0 (D I C 株式会社製); ニトロセルロース系樹脂としては、H I G , L I G , S L , V X (旭化成株式会社製)、工業用ニトロセルロース R S 、S S (株式会社ダイセル化学製)等; フェノキシ系樹脂としては、Y P - 5 0 、Y P - 5 0 S (新日鉄住金化学株式会社製)などが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。10

【0027】

また、市販品ではなく、合成により得た合成品を使用することもでき、合成品及び市販品を併用することもできる。合成により樹脂を得る場合、合成前の原料としてエチレン性不飽和二重結合を持つ材料を使用してもよい。

【0028】

前記樹脂の40°でのパルスN M R 解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニ-スピニ緩和時間(T_2)としては、0.040ミリ秒間以下が好ましい。

なお、前記樹脂の40°でのパルスN M R 解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニ-スピニ緩和時間(T_2)としては、下記の硬化物における「スピニ-スピニ緩和時間(T_2)の求め方」において、測定に用いる硬化物を、前記樹脂に変更する以外は、硬化物の「スピニ-スピニ緩和時間(T_2)の求め方」と同様にして求めることができる。20

【0029】

また、樹脂の動的粘弾性温度依存測定法における流出開始温度と流出終了温度との中間温度の値としては、硬化膜の硬度を上昇させる点から、150°以上が好ましく、155°

以上がより好ましく、160°以上が特に好ましい。前記中間温度(T_P)は、樹脂1gを直径1cmの円柱の錠剤状に加圧成型したものについて、フローテスター装置(商品名: C F T - 5 0 0 D、株式会社島津製作所製)を用い、50°から3°/minの昇温速度で加熱し(荷重: 10kg、ダイ穴径: 0.5mm、ダイ長さ: 1.0mm、余熱時間: 200秒間)、樹脂のガラス転移温度付近で、樹脂が装置のノズルから流出しない範囲で加熱に対応して動き始める温度(軟化温度 T_S)と、その後、溶融した樹脂の流出終了に至る降下量が大きく変化する温度(流出開始温度 $T_{f b}$)と、さらに流出が終了する温度(流出終了温度 $T_{e n d}$)と、を測定し、これら値から下記式を用いて算出することができる。30

$$\text{中間温度 } T_P = ((T_{f b} + T_{e n d}) / 2)$$

【0030】

なお、前記活性エネルギー線硬化型組成物に含まれる樹脂の中間温度を測定する方法としては、前記活性エネルギー線硬化型組成物を冷凍凍結粉碎機(商品名: J F C - 3 0 0 、日本分析工業株式会社製)を用いて液体窒素で10分間冷却後、10分間粉碎した試料をクロロホルム溶媒に24時間浸漬させ、溶出した成分を50°24時間で乾固させ、得られた樹脂成分を用いて、上記と同様の方法により樹脂の中間温度を測定することができる。40

【0031】

前記樹脂のガラス転移温度としては、硬化物の硬度を高くするため、10.0°以上が好ましい。

【0032】

前記樹脂の含有量としては、硬化物の硬度を高くするため、活性エネルギー線硬化型組成物全量に対して、3質量%以上が好ましい。

【0033】

<エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマー>

前記単官能モノマーは、エチレン性不飽和二重結合を1個有する。

前記エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマーとしては、例えば、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボロニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジキシリエチルアクリレート、エチルジグリコールアクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマルモノアクリレート、イミドアクリレート、イソアミルアクリレート、エトキシ化コハク酸アクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、-カルボキシポリカブロラクトンモノアクリレート、N-ビニルホルムアミド、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、メチルフェノキシエチルアクリレート、4-t-ブチルシクロヘキシルアクリレート、カブロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、トリブロモフェニルアクリレート、エトキシ化トリブロモフェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ビニルカブロラクタム、ビニルビロリドン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアクリレート、ラウリルアクリレート、イソデシルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンノールアクリレート、イソオクチルアクリレート、オクチル/デシルアクリレート、トリデシルアクリレート、カブロラクトンアクリレート、エトキシ化(4)のニルフェノールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール(350)モノアクリレート、メトキシポリエチレングリコール(550)モノアクリレートなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0034】

前記エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマーの含有量としては、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物全量に対して、50質量%以上100質量%以下が好ましく、60質量%以上100質量%以下がより好ましく、80質量%以上100質量%以下が特に好ましい。前記含有量が、50質量%以上であると、延伸性を向上できる。

【0035】

<スピン-スピン緩和時間(T_2)>

前記スピン-スピン緩和時間(T_2)としては、前記活性エネルギー線硬化型組成物に対して、照度が1.5W/cm²であり、かつ照射量が200mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた硬化物のパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得ることができる。

前記スピン-スピン緩和時間(T_2)としては、0.010ミリ秒間以上であり、0.016ミリ秒間以上が好ましく、0.017ミリ秒間以上がより好ましく、0.018ミリ秒間以上がさらに好ましく、0.025ミリ秒間以上が特に好ましく、0.032ミリ秒間以下であり、0.031ミリ秒間以下が好ましく、0.030ミリ秒間以下が特に好ましい。前記スピン-スピン緩和時間(T_2)が、0.010ミリ秒間以上であると、得られる硬化物は十分な分子運動性を持つため外力を受けて生じる変形に追従することができるため、延伸性、及び折り曲げ性を向上でき、0.032ミリ秒間以下であると、硬化物の分子運動性を制御することができるため、硬化物の十分な硬度が担保され、耐傷つき性、及び耐凹み性を向上できる。

【0036】

<<スピン-スピン緩和時間(T_2)の求め方>>

前記スピン-スピン緩和時間(T_2)は、パルスNMR解析におけるソリッドエコー法を用いて求めることができる。

10

20

30

40

50

【0037】

パルスNMR解析は、以下の方法で行うことができる。

Bruker社製のパルスNMR(Minispec mqシリーズ)を用いて評価することができる。NMR管に入れた活性エネルギー線硬化型組成物に高周波磁場をパルスとして印加することで磁化ベクトルを倒し、そのx成分、及びy成分が消滅するまでの時間(すなわち、緩和時間)から活性エネルギー線硬化型組成物用いて得られる硬化物を構成する分子の運動性を評価することができる。詳細な測定方法、及び測定条件を下記に示す。

【0038】

(1) 測定方法

活性エネルギー線硬化型組成物をスライドガラス(株式会社アーテック製、008534、 $26 \times 76 \text{ mm}$ 、厚み1mm以上1.2mm以下)上に平均厚みが10μmになるように塗布する。塗布の直後、フュージョンシステムズジャパン株式会社製のUV照射機LH6により、照度1.5W/cm²、光量200mJ/cm²で紫外線を照射させ、硬化物を得る。スパチュラを用いて得られた硬化物を剥がし取り、そのうちの20mgを直径10mmのNMR管に量り取り、40に調整した予熱器で15分間温めて測定に用いる。2回目、3回目の測定も、1回目の測定に使用したサンプルをそのまま用いる。1回目の測定後、サンプルは予熱器には戻さず、パルスNMR装置の中に入れたまま、続けて残り2回の測定を行う。

前記平均厚みの測定方法としては、例えば、接触型(指針型)乃至渦電流式の膜厚計、例えば、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)を用いて測定し、10点の膜厚の平均値より求めることができる。

【0039】

(2) 測定条件

ソリッドエコー法(b-solid法)

- First 90° Pulse Separation: 0.02 msec
- Final Pulse Separation: 0.20 msec
- Number of Data Point for Fitting: 20 points
- Cumulated number: 32 times
- Temperature: 40

【0040】

(3) スピン-スピン緩和時間(T_2)の算出方法

前記パルスNMR測定のソリッドエコー法により得られる減衰曲線から、ORIGIN 8.5(OriginLab社製)を用いることで、スピン-スピン緩和時間を算出することができる。3回の測定結果に対してそれぞれmono-exponential近似により緩和時間を求めることができ、1回目の測定から算出したスピン-スピン緩和時間を $T_{2(1)}$ 、2回目の測定から算出したスピン-スピン緩和時間を $T_{2(2)}$ 、3回目の測定から算出したスピン-スピン緩和時間を $T_{2(3)}$ とする。前記スピン-スピン緩和時間(T_2)は、 $T_{2(1)} \sim T_{2(3)}$ の平均値であり、以下の式(2)で求められる。

【数1】

$$3\text{回測定した時のスピン-スピン緩和時間の平均値} = \frac{T_{2(1)} + T_{2(2)} + T_{2(3)}}{3} \cdots \text{式(2)}$$

(ただし、前記式(2)中、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表す)

【0041】

<スピン-スピン緩和時間(T_2)の変動率>

スピン-スピン緩和時間(T_2)の変動率としては、活性エネルギー線硬化型組成物を

10

20

30

40

50

用いて得られる硬化物の硬化性を表すパラメータであり、前記変動率が小さい硬化物ほど高い硬化性を有している。前記ソリッドエコー法は、硬化物のような固体サンプルを安定的に測定できるモードであり、硬化物中に残留モノマー等の40%で液体状の成分が含まれるサンプルをソリッドエコー法により測定した場合、パルスNMR装置内のわずかな温度変化によりスピン-スピン緩和時間(T_2)の値に変動が生じる。

【0042】

前記スピン-スピン緩和時間(T_2)の変動率としては、15%以下が好ましく、6%以下が好ましい。前記変動率が、15%以下であると、優れた硬化性を有し、硬化物中の残留モノマー量が少なくなるため臭気を少なくできる。スピン-スピン緩和時間(T_2)を繰り返し3回測定した時の変動率を調整する方法の一つとしては、開始剤の含有量を増やすことなどが挙げられる。前記開始剤の含有量が増えることで、より多くのモノマーが重合に寄与するため、残留モノマー量が減少し、変動率を小さくできる。

【0043】

<<スピン-スピン緩和時間(T_2)の変動率の求め方>>

スピン-スピン緩和時間(T_2)の変動率としては、下記式(1)より求めることができます。

【数2】

$$T_2\text{の変動率}(\%) = \left[\sqrt{\frac{(T_2 - T_{2(1)})^2 + (T_2 - T_{2(2)})^2 + (T_2 - T_{2(3)})^2}{3}} \div T_2 \right] \times 100 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ただし、前記式(1)中、スピン-スピン緩和時間(T_2)は下記式(2)で表される3回測定した時のスピン-スピン緩和時間の平均値を表し、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表す)

【0044】

<延伸率>

前記延伸率としては、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、ポリカーボネート基材上に、照射量が1,500mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが10μmの硬化物を用いて測定することができる。

前記平均厚みの測定方法としては、例えば、接触型(指針型)乃至渦電流式の膜厚計、例えば、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)を用いて測定し、10点の膜厚の平均値より求めることができます。

【0045】

前記延伸率としては、100%以上が好ましく、100%以上600%以下がより好ましい。前記延伸率が、100%以上であると、硬化膜の膜強度を高くすることができる。

【0046】

前記延伸率としては、以下の装置、条件で引張試験前後の長さを測定し、下記式より「延伸率」を求めることができる。

- - 装置、及び条件 - -

・引張試験機；卓上形精密万能試験機(商品名：オートグラフAGS-5KNX、株式会社島津製作所製)

・引張速度：20mm/min

・温度：180

・サンプル：JIS K6251 ダンベル状(6号)

[式]

$$\text{延伸率} = (\text{引張試験後の長さ} - \text{引張試験前の長さ}) \times 100 / (\text{引張試験前の長さ})$$

【0047】

<エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマー>

前記エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーは、得られる硬化物内の架橋度が上がり、分子運動性を制御することで、前記スピン-スピン緩和時間(T_2)

10

20

30

40

50

を短くするし、得られる硬化物の硬度を向上させるために含有されてなる。

【0048】

前記エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーとしては、例えば、ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールトリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ビスペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エトキシ化1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオ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、2-n-ブチル-2-エチル1,3-プロパンジオールジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブ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トリアクリレート、ヒドロキシビバリン酸トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化リン酸トリアクリレート、エトキシ化トリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシレートグリセリルトリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ネオペンチルグリコールオリゴアクリレート、1,4-ブタンジオールオリゴアクリレート、1,6-ヘキサンジオールオリゴアクリレート、トリメチロールプロパンオリゴアクリレート、ペンタエリスリトールオリゴアクリレート、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、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ(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、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0049】

さらに高い延伸加工性を求める場合には、前記エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーとして、2官能モノマーが好ましく、2官能モノマーのみを用いることがより好ましい。

【0050】

前記エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーの含有量としては、活性エネルギー線硬化型組成物全量に対して、15質量%以下が好ましく、13質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましい。前記含有量が、15質量%以下であると、得られる硬化物の延伸性を向上できる。

【0051】

<エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマー>

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーは、得られる硬化物全体の分子運動性を上げ、前記スピニ-スピニ緩和時間(T_2)を長くし、延伸性、及び折り曲げ性を向上させるために含有されてなる。

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーとしては、エチレン性不飽和二重結合を1個以上有することが好ましい。なお、オリゴマーとは、モノマー構造単位の繰り返し数が2以上20以下の重合体を意味する。

【0052】

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーの重量平均分子量としては、特に制

10

20

30

40

50

限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、ポリスチレン換算で、1,000以上30,000以下が好ましく、5,000以上20,000以下がより好ましい。前記重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）により測定することができる。

【0053】

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーとしては、例えば、芳香族ウレタンオリゴマー、脂肪族ウレタンオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、その他の特殊オリゴマーなどが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、不飽和炭素-炭素結合が2個以上5個以下のオリゴマーが好ましく、不飽和炭素-炭素結合が2個のオリゴマーがより好ましい。不飽和炭素-炭素結合の数が、2個以上5個以下であると、良好な延伸性が得ることができる。

【0054】

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーとしては、市販品を用いることができる、前記市販品としては、例えば、日本合成化学工業株式会社製のUV-2000B、UV-2750B、UV-3000B、UV-3010B、UV-3200B、UV-3300B、UV-3700B、UV-6640B、UV-8630B、UV-7000B、UV-7610B、UV-1700B、UV-7630B、UV-6300B、UV-6640B、UV-7550B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7610B、UV-7630B、UV-7640B、UV-7650B、UT-5449、UT-5454；サートマー社製のCN902、CN902J75、CN929、CN940、CN944、CN944B85、CN959、CN961E75、CN961H81、CN962、CN963、CN963A80、CN963B80、CN963E75、CN963E80、CN963J85、CN964、CN965、CN965A80、CN966、CN966A80、CN966B85、CN966H90、CN966J75、CN968、CN969、CN970、CN970A60、CN970E60、CN971、CN971A80、CN971J75、CN972、CN973、CN973A80、CN973H85、CN973J75、CN975、CN977、CN977C70、CN978、CN980、CN981、CN981A75、CN981B88、CN982、CN982A75、CN982B88、CN982E75、CN983、CN984、CN985、CN985B88、CN986、CN989、CN991、CN992、CN994、CN996、CN997、CN999、CN9001、CN9002、CN9004、CN9005、CN9006、CN9007、CN9008、CN9009、CN9010、CN9011、CN9013、CN9018、CN9019、CN9024、CN9025、CN9026、CN9028、CN9029、CN9030、CN9060、CN9165、CN9167、CN9178、CN9290、CN9782、CN9783、CN9788、CN9893；ダイセル・サイテック株式会社製のEBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、KRM8200、EBECRYL5129、EBECRYL8210、EBECRYL8301、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260、KRM7735、KRM8296、KRM8452、EBECRYL4858、EBECRYL8402、EBECRYL9270、EBECRYL8311、EBECRYL8701などが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、市販品ではなく、合成により得た合成品を使用することもでき、合成品及び市販品を併用することもできる。

【0055】

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーの含有量としては、活性エネルギー線硬化型組成物全量に対して、10質量%以下が好ましく、9質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下が特に好ましい。前記含有量が、10質量%以下であると、得られる硬化物の硬度を高くできる。

10

20

30

40

50

【0056】

<活性エネルギー線硬化型組成物に含まれる各成分の定量方法>

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物に含有される、樹脂、エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマー、エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマー、及びエチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーの定量方法としては、例えば、G C - M S 測定で得られるピーク強度から定量する方法； G P C による分子量分布測定で得られるピーク強度から定量する方法； ^1H N M R 測定で得られる積分値から定量する方法などが挙げられる。具体的な定量方法の一つとしては、検量線を作成する方法がある。また、簡易的には、各成分に対する標準サンプル（例えば、該当する多官能モノマーを15質量%含有させたサンプル）を作製し、同条件で測定することで、含有量の大小関係を相対的に評価することも可能である。活性エネルギー線硬化型組成物の作製の際の各成分の配合量が既知である場合は、その値をもって各成分の含有量とすることができます。10

また、各成分種が未知である場合、G C - M S や ^1H N M R などを用いて事前に定性を行うことができる。また、ホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量測定（D S C）法を用いて測定することができる。前記示差走査熱量測定（D S C）法によるガラス転移温度としては、サンプルをポリマーの貧溶媒で抽出をすることで、前記ポリマー成分のみを取り出し測定することができる。

【0057】

<その他の成分>

その他の成分としては、特に制限されないが、例えば、従来公知の、スリップ剤（界面活性剤）、重合開始剤、重合促進剤、色材、有機溶剤、重合禁止剤、浸透促進剤、潤滑剤（保湿剤）、定着剤、防黴剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、キレート剤、p H調整剤、及び増粘剤などが挙げられる。20

【0058】

<<重合開始剤>>

前記重合開始剤としては、活性エネルギー線のエネルギーによって、ラジカルやカチオンなどの活性種を生成し、重合性化合物（モノマーやオリゴマー）の重合を開始させることができるものであればよい。このような重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤やカチオン重合開始剤を、1種単独もしくは2種以上を組み合わせて用いることができ、中でもラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。また、前記重合開始剤の含有量としては、十分な硬化速度を得るために、活性エネルギー線硬化型組成物全量に対して、5質量%以上20質量%以下が好ましい。30

【0059】

前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、芳香族ケトン類、アシルフォスフィンオキサイド化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物（チオキサントン化合物、チオフェニル基含有化合物など）、ヘキサアリー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、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアルキルアミン化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0060】

また、重合開始剤に加え、重合促進剤を併用することもできる。

前記重合促進剤としては、特に限定されないが、例えば、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等のアミン化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0061】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、着色剤を含まないクリア液としてもよいし、着色剤を含有させて着色液としてもよい。なお、前記クリア液とする場合や着色剤そのものの色調をできるだけ保持することが望まれる場合には、後述する着色剤以外の材料に40

おいては、着色が少ないものを用いることが好ましい。

【0062】

<<色材>>

前記色材としては、本発明における活性エネルギー線硬化型組成物の目的や要求特性に応じて、ブラック、ホワイト、マゼンタ、シアン、イエロー、グリーン、オレンジ、金や銀などの光沢色などを付与する種々の顔料や染料を用いることができ、その含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物全量に対して、0.1質量%以上20質量%以下が好ましく、1質量%以上10質量%以下がより好ましい。

【0063】

前記顔料としては、例えば、無機顔料、有機顔料などが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記無機顔料としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック(C.I. Pigment Black 7)類、酸化鉄、酸化チタンなどを使用することができる。

前記有機顔料としては、例えば、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等)、染色レーキ(塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料などが挙げられる。

【0064】

前記分散剤としては、特に限定されないが、例えば、高分子分散剤などの顔料分散物を調製するのに慣用されている分散剤などが挙げられる。

【0065】

前記染料としては、特に限定されないが、例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料、塩基性染料などが使用可能であり、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0066】

<<有機溶剤>>

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。有機溶媒を含まない(例えば、VOC(Volatile Organic Compounds)フリー)ことにより、硬化膜中に揮発性の有機溶媒の残留が無くなり、印刷現場の安全性が得られ、環境汚染防止を図ることが可能となる。なお、前記「有機溶媒」とは、一般的に揮発性有機化合物(VOC)と呼ばれているものを意味し、例えば、エーテル、ケトン、キシレン、酢酸エチル、シクロヘキサン、トルエンなどが挙げられ、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、その含有量が、0.1質量%未満であることが好ましい。

【0067】

<粘度>

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の粘度としては、用途や適用手段に応じて適宜調整すればよく、特に限定されないが、例えば、前記活性エネルギー線硬化型組成物をノズルから吐出させるような吐出手段を適用する場合には、20から65の範囲における粘度、望ましくは25における粘度が、3mPa·s以上40mPa·s以下が好ましく、5mPa·s以上15mPa·s以下がより好ましく、6mPa·s以上12mPa·s以下が特に好ましい。また、当該粘度範囲を、上記有機溶媒を含まずに満たしていることが特に好ましい。なお、前記粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計VISCOMETER TVE-22Lにより、コーンロータ(1°34'×R24)を使用し、回転数50rpm、恒温循環水の温度を20以上65以下の範囲で適宜設定して測定することができる。循環水の温度調整にはVISCOMATE VM-15

10

20

30

40

50

O I I I を用いることができる。

【 0 0 6 8 】

< 活性エネルギー線 >

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用いる活性エネルギー線としては、紫外線の他、電子線、 γ 線、 β 線、 α 線等の、組成物中の重合性成分の重合反応を進める上で必要なエネルギーを付与できるものであればよく、特に限定されない。特に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。また、紫外線照射の場合、環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、GaN系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。さらに、紫外線発光ダイオード(UV-LED)及び紫外線レーザダイオード(UV-LD)は小型、高寿命、高効率、低コストであり、紫外線光源として好ましい。

【 0 0 6 9 】

(用途)

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、一般に活性エネルギー線硬化型材料が用いられている分野であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、成形用樹脂、塗料、接着剤、絶縁材、離型剤、コーティング材、シーリング材、各種レジスト、各種光学材料などに応用することが可能である。

さらに、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、インクとして用いて2次元の文字や画像を形成するだけでなく、3次元の立体像(立体造形物)を形成するための立体造形用材料としても用いることができる。

前記立体造形用材料としては、例えば、立体造形法の1つである粉体積層法において用いる粉体粒子同士のバインダーとして、また、図2に示したように、活性エネルギー線硬化型組成物を所定領域に吐出し、活性エネルギー線を照射して硬化させたものを順次積層して立体造形を行うマテリアルジェット法(光造形法)や図3に示したように、活性エネルギー線硬化型組成物5の貯留プール(収容部)1に活性エネルギー線4を照射して所定形状の硬化層6を可動ステージ3上に形成し、これを順次積層して立体造形を行う光造形法などにおける立体物構成材料として活用することができる。

このような活性エネルギー線硬化型組成物を用いて立体造形物を造形するための立体造形装置は、公知のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、該組成物の収容手段、供給手段、吐出手段や活性エネルギー線照射手段等を備えるものを使用することができる。

また、本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させて得られた硬化物や当該硬化物が記録媒体等の基材上に形成された構造体を加工してなる成形加工品も含む。前記成形加工品は、例えば、シート状、フィルム状に形成された硬化物や構造体に対して、加熱延伸や打ち抜き加工等の成形加工を施したものであり、例えば、自動車、OA機器、電気・電子機器、カメラ等のメーターや操作部のパネルなど、表面を加飾後に成形が必要な用途に好適に使用される。基材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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などが挙げられ、加工性の観点からはプラスチック基材が好ましい。また、本発明における硬化物の延伸性は、180°における延伸性として、(引張り試験後の長さ-引張り試験前の長さ)/(引張り試験前の長さ)の比で表した時、50%以上であることが好ましく、さらには100%以上であることがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

(活性エネルギー線硬化型インク)

本発明の活性エネルギー線硬化型インク(以下、「インク」と称することがある)は、本発明の前記活性エネルギー線硬化型組成物からなり、インクジェット用であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

前記活性エネルギー線硬化型インクの25°における静的表面張力は、20mN/m以

10

20

30

40

50

上 4.0 mN / m 以下が好ましく、2.8 mN / m 以上 3.5 mN / m 以下がより好ましい。

前記静的表面張力は、静的表面張力計（協和界面科学株式会社製、CBVP-Z型）を使用し、2.5 で測定した。前記静的表面張力は、例えば、リコープリンティングシステムズ株式会社製 GEN4 など、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。

【0072】

（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するものであり、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。

10

【0073】

（像の形成方法、及び像の形成装置）

本発明における像の形成方法は、少なくとも、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、本発明における像の形成装置は、活性エネルギー線を照射するための照射手段と、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。

20

図1は、インクジェット吐出手段を備えた像の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、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、いずれのインクジェット記録装置も適用可能である。

30

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。

40

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、本発明で用いられる別の像形成装置（3次元立体像の形成装置）の一例を示す

50

概略図である。図2の像の形成装置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。10

【実施例】

【0074】

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。

また、実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化型組成物を用いてパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピン-スピン緩和時間(T_2)、スピン-スピン緩和時間(T_2)の変動率(%)、及びガラス転移温度は、次のようにして求めた。20

【0075】

<硬化物のスピン-スピン緩和時間(T_2)の求め方>

前記スピン-スピン緩和時間(T_2)は、パルスNMR解析におけるソリッドエコー法を用いて求めた。

【0076】

(1) 測定方法

得られた活性エネルギー線硬化型組成物をワイヤーバーコーターにより、スライドガラス(株式会社アーテック製、008534、 $26 \times 76\text{ mm}$ 、厚み1mm以上1.2mm以下)上に平均厚みが10 μm になるように塗布した。塗布の直後、フュージョンシステムズジャパン株式会社製のUV照射機LH6により、照度1.5W/cm²、光量200mJ/cm²で紫外線を照射させ、硬化物を得た。スパチュラを用いて得られた硬化物を剥がし取り、そのうちの20mgを直径10mmのNMR管に量り取り、40に調整した予熱器で15分間温めて測定に用いた。2回目、3回目の測定も、1回目の測定に使用したサンプルをそのまま用いた。1回目の測定後、サンプルは予熱器には戻さず、パルスNMR装置(Bruker社製、Minispec mqシリーズ)の中に入れたまま、続けて残り2回の測定を行った。30

前記平均厚みの測定方法としては、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)を用いて測定し、10点の膜厚の平均値より求めた。40

【0077】

(2) 測定条件

ソリッドエコー法(b-solid法)

- First 90° Pulse Separation: 0.02 msec
- Final Pulse Separation: 0.20 msec
- Number of Data Point for Fitting: 20 points
- Cumulated number: 32 times
- Temperature: 40

【0078】

10

20

30

40

50

(3) スピン-スピン緩和時間(T_2)の算出方法

前記パルスNMR測定のソリッドエコー法により得られる減衰曲線から、ORIGIN 8.5 (Origin Lab社製)を用いることで、スピン-スピン緩和時間を算出することができる。3回の測定結果に対してそれぞれmono-exponential近似により緩和時間を求めることができ、1回目の測定から算出したスピン-スピン緩和時間を $T_{2(1)}$ 、2回目の測定から算出したスピン-スピン緩和時間を $T_{2(2)}$ 、3回目の測定から算出したスピン-スピン緩和時間を $T_{2(3)}$ とする。前記スピン-スピン緩和時間(T_2)は、 $T_{2(1)} \sim T_{2(3)}$ の平均値であり、以下の式(2)より求めた。

【数3】

10

$$3\text{回測定した時のスピン-スピン緩和時間の平均値} = \frac{T_{2(1)} + T_{2(2)} + T_{2(3)}}{3} \cdots \text{式(2)}$$

(ただし、前記式(2)中、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表す)

【0079】

<<スピン-スピン緩和時間の T_2 の変動率の求め方>>

スピン-スピン緩和時間の T_2 の変動率としては、上記測定で得られたスピン-スピン緩和時間(T_2)、($T_{2(1)}$)、($T_{2(2)}$)、及び($T_{2(3)}$)を用いて、下記式(1)より求めた。

【数4】

20

$$T_2\text{の変動率}(\%) = \left[\sqrt{\frac{(T_2 - T_{2(1)})^2 + (T_2 - T_{2(2)})^2 + (T_2 - T_{2(3)})^2}{3}} \div T_2 \right] \times 100 \cdots \text{式(1)}$$

(ただし、前記式(1)中、スピン-スピン緩和時間 T_2 は下記式(2)で表される3回測定した時のスピン-スピン緩和時間の平均値を表し、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピン-スピン緩和時間を表す)

【0080】

<樹脂のスピン-スピン緩和時間(T_2)の求め方>

30

前記「硬化物のスピン-スピン緩和時間(T_2)の求め方」において、硬化物を樹脂に変更した以外は、「硬化物のスピン-スピン緩和時間(T_2)の求め方」と同様にして、樹脂のスpin-スpin緩和時間(T_2)を求めた。

【0081】

<ガラス転移温度>

前記ガラス転移温度としては、温度変調DSCを使用して、以下の条件において、測定した。

試料としては、平均厚みが10 μmである活性エネルギー線硬化型組成物をスライドガラス基板に塗布して、活性エネルギー線を下記の照射量で照射して硬化膜を形成した。前記硬化膜を試料とした。

40

前記平均厚みの測定方法としては、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)を用いて厚みを測定し、10点の厚みの平均値を求めた。

- 装置、及び条件 -

(1) 使用装置：温度変調DSC(ティー・エイ・インスツルメント社製 Q200型)

(2) 測定方法(条件)

まず、試料(硬化膜)約5.0 mgをアルミニウム製の試料容器に入れ、試料容器をホルダーユニットに載せ、電気炉中にセットする。次いで、窒素雰囲気下、-20から昇温速度1 / min、変調周期を0.159 / 60秒間として150まで加熱してDSC曲線を得た。得られたDSC曲線から解析プログラム(TA Universal)

50

Analyses) を用いて、1回目の昇温時のDSC曲線を選択し、変曲点を求めるプログラムを用いてガラス転移温度を求めた。

(3) 試料作製条件

- ・試料膜厚: 10 μm (ワイヤーバーで膜厚制御)
- ・ベース基材: スライドガラス (商品名: S 2 2 2 6、松浪硝子工業株式会社製)
- ・UV照射条件: UV照射機 (商品名: L H 6、フュージョンシステムズジャパン株式会社製)
 - ・活性エネルギー線: 紫外線
 - ・照射量: 1, 500 mJ / cm²

【0082】

10

<樹脂の合成>

-樹脂1の合成-

ヘンペル分留管、温度計、及び窒素導入管を付けたフラスコ内にジフェニルカーボネット 200 質量部と、1, 6-ヘキサンジオール 200 質量部を入れた。窒素ガス雰囲気下で、フラスコ内を 200 、減圧度 200 torr に調整し、1時間還流させた。次に、減圧度を 100 torr に上げた後、1時間加熱を続けた。さらに減圧度を 5 torr まで上げて、1, 6-ヘキサンジオールを抜き出し、ポリカーボネートポリオールを得た。次に、ポリカーボネートポリオール 150 質量部、及び 1, 3-ブタンジオール 2 質量部の混合物に、イソフォロンジイソシアネート 35 質量部を加えて、120 で 8 時間反応させた後、イソフォロンジアミン 12 質量部を徐々に滴下し、[樹脂1]を得た。ガラス転移温度は 150.1 、スピニ-スピニ緩和時間 (T₂) は 0.019 ミリ秒間であった。得られた [樹脂1] について、下記の解析条件における熱分解 - ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GC/MS) 法を用いて構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

20

-解析条件-

- ・装置: 株式会社島津製作所製 QP2010
 - ：フロンティア・ラボ株式会社 MJT-2020D
- ・熱分解温度: 350
- ・カラム: Ultra ALLOY-5、L = 30 m、I.D = 0.25 mm、FID
 - m = 0.25 um
- ・カラム温度: 40 (保持時間: 2 分間) ~ 80 (昇温 5 / 分間) ~ 320 (保持時間: 7 分間)
- ・スプリット比: 1:100
- ・カラム流量: 1.01 mL / 分間
- ・イオン化法: EI 法 (70 eV)
- ・測定モード: スキャンモード

30

【0083】

-樹脂2の合成-

ヘンペル分留管、温度計、及び窒素導入管を付けたフラスコ内にジフェニルカーボネット 200 質量部と、1, 6-ヘキサンジオール 200 質量部を入れた。窒素ガス雰囲気下で、フラスコ内を 100 、減圧度 200 torr に調整し、30 分還流させた。次に、減圧度を 100 torr に上げた後、30 分加熱を続けた。さらに減圧度を 5 torr まで上げて、1, 6-ヘキサンジオールを抜き出し、ポリカーボネートポリオールを得た。次に、ポリカーボネートポリオール 150 質量部、及び 1, 3-ブタンジオール 2 質量部の混合物に、イソフォロンジイソシアネート 35 質量部を加えて、室温で 2 時間反応させた後、イソフォロンジアミン 12 質量部を徐々に滴下し、[樹脂2]を得た。ガラス転移温度は 100.9 、スピニ-スピニ緩和時間 (T₂) は 0.032 ミリ秒間であった。得られた [樹脂2] について、[樹脂1] の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

40

【0084】

50

- 樹脂 3 の合成 -

ヘンペル分留管、温度計、及び窒素導入管を付けたフラスコ内にジフェニルカーボネット 200 質量部と、1,6-ヘキサンジオール 200 質量部を入れた。窒素ガス雰囲気下で、フラスコ内を 150 °C 、減圧度 200 torr に調整し、30 分還流させた。次に、減圧度を 100 torr に上げた後、30 分加熱を続けた。さらに減圧度を 5 torr まで上げて、1,6-ヘキサンジオールを抜き出し、ポリカーボネットポリオールを得た。次に、ポリカーボネットポリオール 150 質量部、及び 1,3-ブタンジオール 2 質量部の混合物に、イソフォロンジイソシアネート 35 質量部を加えて、室温で 2 時間反応させた後、イソフォロンジアミン 12 質量部を徐々に滴下し、[樹脂 3]を得た。ガラス転移温度は 104.4 °C 、スピニ-スピニ緩和時間 (T_2) は 0.031 ミリ秒間であった。得られた [樹脂 3] について、[樹脂 1] の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【 0085 】

- 樹脂 4 の合成 -

ヘンペル分留管、温度計、及び窒素導入管を付けたフラスコ内にジフェニルカーボネット 200 質量部と、1,6-ヘキサンジオール 200 質量部を入れた。窒素ガス雰囲気下で、フラスコ内を 150 °C 、減圧度 200 torr に調整し、1 時間還流させた。次に、減圧度を 100 torr に上げた後、1 時間加熱を続けた。さらに減圧度を 5 torr まで上げて、1,6-ヘキサンジオールを抜き出し、ポリカーボネットポリオールを得た。次に、ポリカーボネットポリオール 150 質量部と 1,3-ブタンジオール 2 質量部の混合物に、イソフォロンジイソシアネート 35 質量部を加えて、室温で 2 時間反応させた後、イソフォロンジアミン 12 質量部を徐々に滴下し、[樹脂 4]を得た。ガラス転移温度は 111.1 °C 、スピニ-スピニ緩和時間 (T_2) は 0.030 ミリ秒間であった。得られた [樹脂 4] について、[樹脂 1] の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【 0086 】

- 樹脂 5 の合成 -

ヘンペル分留管、温度計、及び窒素導入管を付けたフラスコ内にジフェニルカーボネット 200 質量部と、1,6-ヘキサンジオール 200 質量部を入れた。窒素ガス雰囲気下で、フラスコ内を 150 °C 、減圧度 200 torr に調整し、1 時間還流させた。次に、減圧度を 100 torr に上げた後、1 時間加熱を続けた。さらに減圧度を 5 torr まで上げて、1,6-ヘキサンジオールを抜き出し、ポリカーボネットポリオールを得た。次に、ポリカーボネットポリオール 150 質量部、及び 1,3-ブタンジオール 2 質量部の混合物に、イソフォロンジイソシアネート 35 質量部を加えて、室温で 4 時間反応させた後、イソフォロンジアミン 12 質量部を徐々に滴下し、[樹脂 5]を得た。ガラス転移温度は 120.3 °C 、スピニ-スピニ緩和時間 (T_2) は 0.025 ミリ秒間であった。得られた [樹脂 5] について、[樹脂 1] の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【 0087 】

- 樹脂 6 の合成 -

ヘンペル分留管、温度計、及び窒素導入管を付けたフラスコ内にジフェニルカーボネット 200 質量部と、1,6-ヘキサンジオール 200 質量部を入れた。窒素ガス雰囲気下で、フラスコ内を 180 °C 、減圧度 200 torr に調整し、1 時間還流させた。次に、減圧度を 100 torr に上げた後、1 時間加熱を続けた。さらに減圧度を 5 torr まで上げて、1,6-ヘキサンジオールを抜き出し、ポリカーボネットポリオールを得た。次に、ポリカーボネットポリオール 150 質量部、及び 1,3-ブタンジオール 2 質量部の混合物に、イソフォロンジイソシアネート 35 質量部を加えて、室温で 6 時間反応させた後、イソフォロンジアミン 12 質量部を徐々に滴下し、[樹脂 6]を得た。ガラス転移温度は 138.6 °C 、スピニ-スピニ緩和時間 (T_2) は 0.020 ミリ秒間であった。得られた [樹脂 6] について、[樹脂 1] の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

10

20

30

40

50

ろ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【0088】

-樹脂7の合成-

冷却管、攪拌機、及び窒素導入管を備えた反応槽中に、セバシン酸200質量部、アジピン酸15質量部、1,6-ヘキサンジオール170質量部、及びテトラブトキシチタネート1質量部を入れ、窒素ガス雰囲気下にて180度、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次に、220まで徐々に昇温しながら、窒素気流下にて生成する水、及び1,6-ヘキサンジオールを留去しながら4時間反応させ、結晶性ポリエステル樹脂を得た。

続いて、得られた結晶性ポリエステル樹脂を、冷却管、攪拌機、及び窒素導入管を備えた反応槽中に移し、酢酸エチル350質量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、「MDI」とも称することがある)30質量部を加え、窒素気流下にて80度5時間反応させた。次いで減圧下にて酢酸エチルを留去して[樹脂7]を得た。ガラス転移温度は80.3、スピニ-スピニ緩和時間(T_2)は0.036ミリ秒間であった。得られた[樹脂7]について、[樹脂1]の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【0089】

-樹脂8の合成-

攪拌棒、及び温度計をセットした反応容器に、水600質量部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業株式会社製)10質量部、ポリ乳酸10質量部、スチレン60質量部、メタクリル酸100質量部、アクリル酸ブチル70質量部、過硫酸アンモニウム1質量部を仕込み、4,000回転/分で15分間攪拌した後、400回転/分で30分間攪拌した。次に、系内温度を75度にし、4時間反応させた。140度で水を減圧留去し、[樹脂8]を得た。ガラス転移温度は90.0、スピニ-スピニ緩和時間(T_2)は0.034ミリ秒間であった。得られた[樹脂8]について、[樹脂1]の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【0090】

(実施例1)

<活性エネルギー線硬化型組成物1の調製>

テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)100質量部、[樹脂1]5質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(商品名:Irgecure 184、BASF社製)7.5質量部、及び2,4-ジエチルチオキサントン(KAYACURE-DETX-S、日本化薬株式会社製)2質量部を1時間攪拌後、溶解残りがないことを確認し、メンブランフィルターでろ過を行い、ヘッドつまりの原因となる粗大粒子を除去し、[活性エネルギー線硬化型組成物1]を得た。

【0091】

(実施例2)

<活性エネルギー線硬化型組成物2の調製>

実施例1において、[樹脂1]5質量部を[樹脂2]5質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の活性エネルギー線硬化型組成物2を得た。

【0092】

(実施例3)

<活性エネルギー線硬化型組成物3の調製>

実施例1において、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(商品名:LUCIRIN、TPO、BASF社製)5質量部をさらに加えた以外は、実施例1と同様にして、実施例3の活性エネルギー線硬化型組成物3を得た。

【0093】

(実施例4)

<活性エネルギー線硬化型組成物4の調製>

10

20

30

40

50

実施例 2 において、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル -ジフェニル - フオスフィンオキサイド(商品名: L U C I R I N、T P O、B A S F 社製) 5 質量部をさらに加えた以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 4 の活性エネルギー線硬化型組成物 4 を得た。

【0094】

(実施例 5)

<活性エネルギー線硬化型組成物 5 の調製>

実施例 3 において、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル -ジフェニル - フオスフィンオキサイド 5 質量部を 10 質量部に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、実施例 5 の活性エネルギー線硬化型組成物 5 を得た。

【0095】

10

(実施例 6)

<活性エネルギー線硬化型組成物 6 の調製>

実施例 4 において、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル -ジフェニル - フオスフィンオキサイド 5 質量部を 10 質量部に変更した以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 6 の活性エネルギー線硬化型組成物 6 を得た。

【0096】

(実施例 7)

<活性エネルギー線硬化型組成物 7 の調製>

実施例 5 において、[樹脂 1] 5 質量部を [樹脂 3] 5 質量部に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 7 の活性エネルギー線硬化型組成物 7 を得た。

20

【0097】

(実施例 8)

<活性エネルギー線硬化型組成物 8 の調製>

実施例 5 において、[樹脂 1] 5 質量部を [樹脂 4] 5 質量部に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 8 の活性エネルギー線硬化型組成物 8 を得た。

【0098】

(実施例 9)

<活性エネルギー線硬化型組成物 9 の調製>

実施例 5 において、[樹脂 1] 5 質量部を [樹脂 5] 5 質量部に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 9 の活性エネルギー線硬化型組成物 9 を得た。

30

【0099】

(実施例 10)

<活性エネルギー線硬化型組成物 10 の調製>

実施例 5 において、[樹脂 1] 5 質量部を [樹脂 6] 5 質量部に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、実施例 10 の活性エネルギー線硬化型組成物 10 を得た。

【0100】

(実施例 11)

<活性エネルギー線硬化型組成物 11 の調製>

実施例 8 において、カーボンブラック 5 質量部をさらに加えた以外は、実施例 8 と同様にして、実施例 11 の活性エネルギー線硬化型組成物 11 を得た。なお、前記カーボンブラックとしては、商品名: カーボンブラック 10 (三菱化学株式会社製) に対して、高分子分散剤(商品名: S 3 2 0 0 0、日本ループリゾール株式会社製)を質量比(高分子分散剤: カーボンブラック)が 3 : 1 で含む状態である。

40

【0101】

(実施例 12)

<活性エネルギー線硬化型組成物 12 の調製>

実施例 1 において、[樹脂 1] 5 質量部を [樹脂 7] 5 質量部に変更し、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート(商品名: S R 2 1 2、サートマー社製) 20 質量部をさらに加えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 12 の活性エネルギー線硬化型組成物 12 を得た。

50

【0102】

(実施例13)

<活性エネルギー線硬化型組成物13の調製>

実施例12において、1,3-ブチレングリコールジアクリレート20質量部を1,3-ブチレングリコールジアクリレート1質量部に変更した以外は、実施例12と同様にして、実施例13の活性エネルギー線硬化型組成物13を得た。

【0103】

(実施例14)

<活性エネルギー線硬化型組成物14の調製>

実施例12において、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-fosfinオキサイド5質量部を10質量部に変更した以外は、実施例12と同様にして、実施例14の活性エネルギー線硬化型組成物14を得た。 10

【0104】

(実施例15)

<活性エネルギー線硬化型組成物15の調製>

実施例13において、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-fosfinオキサイド5質量部を10質量部に変更した以外は、実施例13と同様にして、実施例15の活性エネルギー線硬化型組成物15を得た。

【0105】

(実施例16)

20

<活性エネルギー線硬化型組成物16の調製>

実施例14において、1,3-ブチレングリコールジアクリレート20質量部を5質量部に変更した以外は、実施例14と同様にして、実施例16の活性エネルギー線硬化型組成物16を得た。

【0106】

(実施例17)

<活性エネルギー線硬化型組成物17の調製>

実施例14において、1,3-ブチレングリコールジアクリレート20質量部を10質量部に変更した以外は、実施例14と同様にして、実施例17の活性エネルギー線硬化型組成物17を得た。 30

【0107】

(実施例18)

<活性エネルギー線硬化型組成物18の調製>

実施例15において、カーボンブラック5質量部をさらに加えた以外は、実施例15と同様にして、実施例18の活性エネルギー線硬化型組成物18を得た。なお、前記カーボンブラックとしては、商品名：カーボンブラック 10（三菱化学株式会社製）に対して、高分子分散剤（商品名：S32000、日本ルーブリゾール株式会社製）を質量比（高分子分散剤：カーボンブラック）が3：1で含む状態である。

【0108】

(実施例19)

40

<活性エネルギー線硬化型組成物19の調製>

実施例3において、[樹脂1]5質量部を[樹脂8]5質量部に変更し、1,3-ブチレングリコールジアクリレート5質量部、及びポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー（商品名：紫光UV-3010B、日本合成化学工業株式会社製）1質量部を加えた以外は、実施例3と同様にして、実施例18の活性エネルギー線硬化型組成物19を得た。

【0109】

(実施例20)

<活性エネルギー線硬化型組成物20の調製>

実施例19において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー1質量部を10

50

質量部に変更した以外は、実施例 19 と同様にして、実施例 20 の活性エネルギー線硬化型組成物 20 を得た。

【0110】

(実施例 21)

<活性エネルギー線硬化型組成物 21 の調製>

実施例 19 において、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 5 質量部を 10 質量部に変更した以外は、実施例 19 と同様にして、実施例 21 の活性エネルギー線硬化型組成物 21 を得た。

【0111】

(実施例 22)

10

<活性エネルギー線硬化型組成物 22 の調製>

実施例 20 において、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 5 質量部を 10 質量部に変更した以外は、実施例 20 と同様にして、実施例 22 の活性エネルギー線硬化型組成物 22 を得た。

【0112】

(実施例 23)

<活性エネルギー線硬化型組成物 23 の調製>

実施例 21 において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー 1 質量部を 3 質量部に変更した以外は、実施例 21 と同様にして、実施例 23 の活性エネルギー線硬化型組成物 23 を得た。

20

【0113】

(実施例 24)

<活性エネルギー線硬化型組成物 24 の調製>

実施例 21 において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー 1 質量部を 8 質量部に変更した以外は、実施例 21 と同様にして、実施例 24 の活性エネルギー線硬化型組成物 24 を得た。

【0114】

(実施例 25)

<活性エネルギー線硬化型組成物 25 の調製>

実施例 24 において、カーボンブラック 5 質量部をさらに加えた以外は、実施例 24 と同様にして、実施例 25 の活性エネルギー線硬化型組成物 25 を得た。なお、前記カーボンブラックとしては、商品名：カーボンブラック 10 (三菱化学株式会社製) に対して、高分子分散剤 (商品名：S 3 2 0 0 0、日本ルーブリゾール株式会社製) を質量比 (高分子分散剤 : カーボンブラック) が 3 : 1 で含む状態である。

30

【0115】

(実施例 26)

<活性エネルギー線硬化型組成物 26 の調製>

実施例 1 において、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート (商品名：S R 2 1 2、サートマー社製) 25 質量部をさらに加えた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 26 の活性エネルギー線硬化型組成物 26 を得た。

40

【0116】

(実施例 27)

<活性エネルギー線硬化型組成物 27 の調製>

実施例 22 において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー 10 質量部を 15 質量部に変更した以外は、実施例 22 と同様にして、実施例 27 の活性エネルギー線硬化型組成物 27 を得た。

【0117】

(実施例 28)

<活性エネルギー線硬化型組成物 28 の調製>

実施例 15 において、[樹脂 7] 5 質量部を 3 質量部に変更した以外は、実施例 15 と

50

同様にして、実施例 2 8 の活性エネルギー線硬化型組成物 2 8 を得た。

【0118】

(比較例 1)

<活性エネルギー線硬化型組成物 2 9 の調製>

実施例 1において、[樹脂 1]を配合しなかった以外は、実施例 1と同様にして、比較例 1の活性エネルギー線硬化型組成物 2 9を得た。

【0119】

(比較例 2)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 0 の調製>

実施例 1において、[樹脂 1]5 質量部を 10 質量部に変更した以外は、実施例 1と同様にして、比較例 2の活性エネルギー線硬化型組成物 3 0を得た。 10

【0120】

(比較例 3)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 1 の調製>

実施例 2において、[樹脂 2]5 質量部を 2 質量部に変更した以外は、実施例 2と同様にして、比較例 3の活性エネルギー線硬化型組成物 3 1を得た。

【0121】

(比較例 4)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 2 の調製>

実施例 5において、[樹脂 1]5 質量部を 10 質量部に変更した以外は、実施例 5と同様にして、比較例 4の活性エネルギー線硬化型組成物 3 2を得た。 20

【0122】

(比較例 5)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 3 の調製>

実施例 6において、[樹脂 2]5 質量部を 2 質量部に変更した以外は、実施例 6と同様にして、比較例 5の活性エネルギー線硬化型組成物 3 3を得た。

【0123】

(比較例 6)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 4 の調製>

実施例 1 1において、[樹脂 4]を配合しなかった以外は、実施例 1 1と同様にして、比較例 6の活性エネルギー線硬化型組成物 3 4を得た。 30

【0124】

(比較例 7)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 5 の調製>

実施例 1 2において、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート 2 0 質量部を 2 5 質量部に変更した以外は、実施例 1 2と同様にして、比較例 7の活性エネルギー線硬化型組成物 3 5を得た。

【0125】

(比較例 8)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 6 の調製>

実施例 1 2において、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレートを配合しなかった以外は、実施例 1 2と同様にして、比較例 8の活性エネルギー線硬化型組成物 3 6を得た。 40

【0126】

(比較例 9)

<活性エネルギー線硬化型組成物 3 7 の調製>

実施例 1 4において、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート 2 0 質量部を 2 5 質量部に変更した以外は、実施例 1 4と同様にして、比較例 9の活性エネルギー線硬化型組成物 3 7を得た。

【0127】

(比較例 10)

50

<活性エネルギー線硬化型組成物38の調製>

実施例14において、1,3-ブチレングリコールジアクリレートを配合しなかった以外は、実施例14と同様にして、比較例10の活性エネルギー線硬化型組成物38を得た。

【0128】

(比較例11)

<活性エネルギー線硬化型組成物39の調製>

実施例19において、[樹脂8]を配合しなかった以外は、実施例19と同様にして、比較例11の活性エネルギー線硬化型組成物39を得た。

【0129】

(比較例12)

<活性エネルギー線硬化型組成物40の調製>

実施例19において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマーを配合しなかった以外は、実施例19と同様にして、比較例12の活性エネルギー線硬化型組成物40を得た。

【0130】

(比較例13)

<活性エネルギー線硬化型組成物41の調製>

実施例19において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー1質量部を20質量部に変更した以外は、実施例19と同様して、比較例13の活性エネルギー線硬化型組成物41を得た。

【0131】

(比較例14)

<活性エネルギー線硬化型組成物42の調製>

実施例21において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマーを配合しなかった以外は、実施例21と同様にして、比較例14の活性エネルギー線硬化型組成物42を得た。

【0132】

(比較例15)

<活性エネルギー線硬化型組成物43の調製>

実施例21において、ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー1質量部を20質量部に変更した以外は、実施例21と同様して、比較例15の活性エネルギー線硬化型組成物43を得た。

【0133】

(比較例16)

<活性エネルギー線硬化型組成物44の調製>

実施例20において、カーボンブラック5質量部をさらに加えた以外は、実施例20と同様にして、比較例16の活性エネルギー線硬化型組成物44を得た。なお、前記カーボンブラックとしては、商品名：カーボンブラック10（三菱化学株式会社製）に対して、高分子分散剤（商品名：S32000、日本ルーブリゾール株式会社製）を質量比（高分子分散剤：カーボンブラック）が3：1で含む状態である。

【0134】

(比較例17)

<活性エネルギー線硬化型組成物45の調製>

実施例1において、テトラヒドロフルフリルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）100質量部、及び[樹脂1]5質量部を、フェノキシエチアクリレート85質量部、及び結晶性ポリエステル樹脂（商品名：GA-443、バイロン社製、ガラス転移温度：141.2質量部に変更し、1,3-ブチレングリコールジアクリレート（商品名：SR212、サートマー社製）5質量部、及びポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー（商品名：紫光UV-3010B、日本合成化学工業株式会社製）10質量部を

10

20

30

40

50

さらに加えた以外は、実施例1と同様して、比較例1～7の活性エネルギー線硬化型組成物4～5を得た。なお、結晶性ポリエステル樹脂（商品名：GA-443、バイロン社製）について、[樹脂1]の構造解析と同様にして構造解析を行ったところ、エチレン性不飽和二重結合を有さないことが確認できた。

【0135】

調製した実施例1～28、及び比較例1～17の活性エネルギー線硬化型組成物1～45の組成を、表1～表10に示した。

【0136】

【表1】

			実施例						
			1	2	3	4	5		
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100		
		フェノキシエチルアクリレート							
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート							
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー								
樹脂	樹脂1		5		5		5		
	樹脂2			5		5			
	樹脂3								
	樹脂4								
	樹脂5								
	樹脂6								
	樹脂7								
	樹脂8								
	結晶性ポリエステル樹脂								
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フオスフィンオキサイド				5	5	10		
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	2,4-ジエチルチオキサントン		2	2	2	2	2		
顔料	カーボンブラック								
合計(質量部)			114.5	114.5	119.5	119.5	124.5		
多官能モノマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—		
オリゴマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—		
樹脂の含有量(質量%)			4.37	4.37	4.18	4.18	4.02		
緩和時間(ミリ秒間)			0.015	0.032	0.016	0.031	0.015		
変動率(%)			16.3	16	13	13	5.3		

【0137】

【表2】

			実施例				
			6	7	8	9	10
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100
		フェノキシエチルアクリレート					
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート					
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー						
樹脂	樹脂1						
	樹脂2		5				
	樹脂3			5			
	樹脂4				5		
	樹脂5					5	
	樹脂6						5
	樹脂7						
	樹脂8						
	結晶性ポリエステル樹脂						
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フオスフィンオキサイド	10	10	10	10	10	
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
	2,4-ジエチルチオキサントン	2	2	2	2	2	
顔料	カーボンブラック						
合計(質量部)			124.5	124.5	124.5	124.5	124.5
多官能モノマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—
オリゴマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—
樹脂の含有量(質量%)			4.02	4.02	4.02	4.02	4.02
緩和時間(ミリ秒間)			0.032	0.03	0.028	0.024	0.018
変動率(%)			5.2	5	5.9	5.4	5.4

【0138】

10

20

30

【表3】

			実施例						
			11	12	13	14	15		
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100		
		フェノキシエチルアクリレート							
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート		20	1	20	1		
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー								
樹脂	樹脂1								
	樹脂2								
	樹脂3								
	樹脂4		5						
	樹脂5								
	樹脂6								
	樹脂7			5	5	5	5		
	樹脂8								
	結晶性ポリエステル樹脂								
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオロスフニオキサイド		10	5	5	10	10		
	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	2,4-ジエチルチオキサントン		2	2	2	2	2		
顔料	カーボンブラック		5						
合計(質量部)			129.5	139.5	120.5	144.5	125.5		
多官能モノマーの含有量(質量%)			—	14.3	0.83	13.84	0.797		
オリゴマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—		
樹脂の含有量(質量%)			3.86	3.58	4.15	3.46	3.98		
緩和時間(ミリ秒間)			0.029	0.01	0.03	0.011	0.028		
変動率(%)			6.1	9.9	10.3	2.2	1.9		

【0139】

10

20

30

【表4】

			実施例						
			16	17	18	19	20		
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100		
		フェノキシエチルアクリレート							
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート	5	10	1	5	5		
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー					1	10		
樹脂	樹脂1								
	樹脂2								
	樹脂3								
	樹脂4								
	樹脂5								
	樹脂6								
	樹脂7		5	5	5				
	樹脂8					5	5		
	結晶性ポリエステル樹脂								
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルーフォスフィンオキサイド		10	10	10	5	5		
	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	2,4-ジエチルチオキサントン		2	2	2	2	2		
顔料	カーボンブラック				5				
合計(質量部)			129.5	134.5	130.5	125.5	134.5		
多官能モノマーの含有量(質量%)			3.86	7.43	0.77	3.98	3.72		
オリゴマーの含有量(質量%)			—	—	—	0.797	7.43		
樹脂の含有量(質量%)			3.86	3.72	3.83	3.98	3.72		
緩和時間(ミリ秒間)			0.026	0.020	0.030	0.012	0.031		
変動率(%)			2.2	2.2	3.7	8.5	8		

【0140】

10

20

30

【表5】

			実施例						
			21	22	23	24	25		
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100		
		フェノキシエチルアクリレート							
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート	5	5	5	5	5		
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー		1	10	3	8	8		
樹脂	樹脂1								
	樹脂2								
	樹脂3								
	樹脂4								
	樹脂5								
	樹脂6								
	樹脂7								
	樹脂8		5	5	5	5	5		
	結晶性ポリエステル樹脂								
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルーフォスフィンオキサイド		10	10	10	10	10		
	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	2,4-ジエチルチオキサントン		2	2	2	2	2		
顔料	カーボンブラック						5		
合計(質量部)			130.5	139.5	132.5	137.5	142.5		
多官能モノマーの含有量(質量%)			3.83	3.58	3.77	3.64	3.51		
オリゴマーの含有量(質量%)			0.766	7.17	2.26	5.82	5.61		
樹脂の含有量(質量%)			3.83	3.58	3.77	3.64	3.51		
緩和時間(ミリ秒間)			0.013	0.029	0.017	0.025	0.028		
変動率(%)			2	2	1.8	2.2	4.1		

【0141】

10

20

30

【表6】

			実施例				
			26	27	28		
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100		
		フェノキシエチルアクリレート					
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート	25	5	1		
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー			15			
樹脂	樹脂1		5				
	樹脂2						
	樹脂3						
	樹脂4						
	樹脂5						
	樹脂6						
	樹脂7				3		
	樹脂8			5			
	結晶性ポリエステル樹脂						
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フオスフィンオキサイド			10	10		
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5	7.5		
	2,4-ジエチルチオキサントン		2	2	2		
顔料	カーボンブラック						
合計(質量部)			139.5	144.5	123.5		
多官能モノマーの含有量(質量%)			17.9	3.5	0.8		
オリゴマーの含有量(質量%)			-	10.4	-		
樹脂の含有量(質量%)			3.58	3.46	2.43		
緩和時間(ミリ秒間)			0.011	0.032	0.032		
変動率(%)			16.2	2	1.6		

【0142】

10

20

30

【表7】

			比較例						
			1	2	3	4	5		
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100		
		フェノキシエチルアクリレート							
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート							
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー								
樹脂	樹脂1			10		10			
	樹脂2				2		2		
	樹脂3								
	樹脂4								
	樹脂5								
	樹脂6								
	樹脂7								
	樹脂8								
	結晶性ポリエステル樹脂								
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-fosフィンオキサイド					10	10		
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
	2,4-ジエチルチオキサン		2	2	2	2	2		
顔料	カーボンブラック								
合計(質量部)			109.5	119.5	111.5	129.5	121.5		
多官能モノマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—		
オリゴマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—		
樹脂の含有量(質量%)			—	8.37	1.79	7.72	1.65		
緩和時間(ミリ秒間)			0.038	0.009	0.035	0.008	0.036		
変動率(%)			15.9	16	16.7	5	5		

【0143】

10

20

30

【表8】

			比較例				
			6	7	8	9	10
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100
		フェノキシエチルアクリレート					
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート		25		25	
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー						
樹脂	樹脂1						
	樹脂2						
	樹脂3						
	樹脂4						
	樹脂5						
	樹脂6						
	樹脂7						
	樹脂8						
	結晶性ポリエステル樹脂						
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオスフィンオキサイド						
	1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン						
	2,4-ジエチルチオキサントン						
顔料	カーボンブラック						
合計(質量部)			114.5	144.5	119.5	149.5	124.5
多官能モノマーの含有量(質量%)			—	17.3	—	16.7	—
オリゴマーの含有量(質量%)			—	—	—	—	—
樹脂の含有量(質量%)			—	3.46	4.18	3.34	4.02
緩和時間(ミリ秒間)			0.037	0.008	0.033	0.008	0.033
変動率(%)			10.5	10.1	9.7	1.8	2.1

【0144】

【表9】

			比較例				
			11	12	13	14	15
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	100	100	100	100
		フェノキシエチルアクリレート					
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート	5	5	5	5	5
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー	†		20		20	
樹脂	樹脂1						
	樹脂2						
	樹脂3						
	樹脂4						
	樹脂5						
	樹脂6						
	樹脂7						
	樹脂8		5	5	5	5	
	結晶性ポリエステル樹脂						
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フオスフィンオキサイド	5	5	5	10	10	
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
	2,4-ジエチルチオキサントン	2	2	2	2	2	
顔料	カーボンブラック						
合計(質量部)			120.5	124.5	144.5	129.5	149.5
多官能モノマーの含有量(質量%)			4.15	4.02	3.46	3.86	3.34
オリゴマーの含有量(質量%)			0.83	—	13.84	—	13.38
樹脂の含有量(質量%)			—	4.02	3.46	3.86	3.34
緩和時間(ミリ秒間)			0.037	0.008	0.034	0.009	0.034
変動率(%)			8.1	8	7.7	2.3	1.1

【0 1 4 5】

10

20

30

【表10】

			比較例	
			16	17
モノマー	単官能	テトラヒドロフルフリルアクリレート	100	
		フェノキシエチルアクリレート		85
	多官能	1,3-ブチレングリコールジアクリレート	5	5
オリゴマー	ポリエステル系ウレタンアクリレートオリゴマー		10	10
樹脂	樹脂1			10
	樹脂2			
	樹脂3			
	樹脂4			
	樹脂5			
	樹脂6			
	樹脂7			
	樹脂8		5	
	結晶性ポリエステル樹脂			1.2
開始剤	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フオスフインオキサイド		5	5
	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン		7.5	7.5
	2,4-ジエチルチオキサン		2	2
顔料	カーボンブラック		5	
合計(質量部)			139.5	115.7
多官能モノマーの含有量(質量%)			3.58	4.32
オリゴマーの含有量(質量%)			7.17	8.64
樹脂の含有量(質量%)			3.58	1.04
緩和時間(ミリ秒間)			0.033	0.034
変動率(%)			9	12

【0146】

調製した実施例1～28、及び比較例1～17について、以下のようにして、「延伸性」、及び「折り曲げ性」、「硬度」、並びに「安全性」を評価した。評価結果を表11及び表12に示した。

【0147】

<延伸性、及び折り曲げ性>

-硬化物の作製-

活性エネルギー線硬化型組成物をGEN4ヘッド(株式会社リコー製)搭載のインクジェット吐出装置により、平均厚み10μmになるようにポリカーボネットフィルム(三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製、商品名:ユーピロン100FE2000マスキング、平均厚み:100μm)上に吐出した。吐出の直後、フュージョンシステムズジャパン株式会社製、UV照射機LH6により光量1,500mJ/cm²で紫外線を照射させ、硬化物を得た。得られた硬化物を下記の「延伸処理」、及び「折り曲げ処理」に用いた。

前記平均厚みの測定方法としては、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)を用いて測定し、10点の膜厚の平均値より求めた。

10

20

30

40

50

【0148】

- 延伸試験 -

得られた硬化物を以下の条件で加熱延伸試験を行った。

- ・引張試験機；オートグラフ A G S - 5 k N X (株式会社島津製作所製)

- ・引張速度：20 mm / min

- ・温度：180

- ・サンプル：J I S K 6 2 5 1 ダンベル状(6号)

- ・延伸率：100%

なお、延伸率は(引張試験後の長さ - 引張試験前の長さ) / (引張試験前の長さ) × 100で表すことができる。

10

【0149】

- 折り曲げ試験 -

前記延伸処理後の硬化物を用いて、折り曲げ試験を行った。

延伸処理後の硬化物の短辺を両手で持ち、平面を片側に90°折り曲げ、続いて反対側に90°折り曲げた。この折り曲げ操作を計5セット行った。その後、下記の評価基準に基づいて、「延伸性、及び折り曲げ性」を評価した。

- - 延伸性、及び折り曲げ性評価 - -

- ：延伸処理による破断、及び折り曲げ処理後のクラックが見られない

- ：延伸処理による破断はないが、折り曲げ処理後に軽度のクラックが発生した

- ：延伸処理による破断はないが、折り曲げ処理後に重度のクラックが発生した

- ×：延伸処理の時点で破断した

20

【0150】

<硬度>

- 硬化物の作製 -

活性エネルギー線硬化型組成物をスライドガラス(株式会社アーテック製、008534、26 mm × 76 mm、平均厚み1 mm以上1.2 mm以下)上に、平均厚みが10 μmになるように塗布した。塗布の直後、フュージョンシステムズジャパン株式会社製のUV照射機LH6により、照度が1.5 W / cm²、照射量が200 mJ / cm²の条件で紫外線を照射させ、硬化物を得た。得られた硬化物について、下記の「引っかき硬度試験」、及び「押し込み硬度試験」を行った。

30

前記平均厚みの測定方法としては、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)を用いて厚み測定し、10点の厚みの平均値より求めた。

【0151】

- 引っかき硬度試験 -

J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 引っかき硬度(鉛筆法)に準じて、得られた硬化物を用いて、引っかき硬度試験を行い、下記の評価基準に基づいて、「引っかき硬度」を評価した。

。

- 評価基準 -

- 2点：鉛筆硬度がH B以上

- 1点：鉛筆硬度がB、又は2 B

- 0点：鉛筆硬度が3 B以下

40

【0152】

- 押し込み硬度試験 -

マイクロピッカース硬度測定装置(商品名：HM-200システムC、株式会社ミツトヨ製)を用いて、以下の条件で圧子を硬化物に押し込み、この時の押し込み跡により、下記の評価基準に基づいて、「押し込み硬度」を評価した。

- - 条件 - -

- ・装置：アカシ社製・M V K - G 1型

- ・圧子：対面角136°のダイヤモンド正四角錐

- ・荷重：10 g

50

- ・荷重保持時間：1秒間
- 評価基準 - -
 - 2点：押し込み跡が見られない
 - 1点：押し込み跡は確認できるが、基材のスライドガラスには到達していない
 - 0点：押し込み跡が基材のスライドガラスまで到達している

【0153】

前記「引っかき硬度試験」、及び「押し込み硬度試験」で得られた評価点の合計を用いて、下記の評価基準に基づいて、「硬度」を評価した。

- ：合計が4点
- ：合計が3点
- ：合計が2点
- ×：合計が1点以下

10

【0154】

<安全性>

<<臭気の有無、及び皮膚感作性>>

前記硬度評価に使用した硬化物と同じ条件で硬化物（サンプル）を作製し、作製後直ちに、ニオイセンサーを用いて、下記の評価条件で臭いを測定し、下記の評価基準に基づいて、「臭気の有無」を評価した。

また、LLNA法による皮膚感作性試験を行い、下記の評価基準に基づいて、「皮膚感作性」を評価した。なお、皮膚感作性試験LLNA法は、OECDテストガイドライン429に定められる皮膚感作性試験であり、例えば、「機能材料」2005年9月号、Vol.25、No.9、p55に示されるように、皮膚感作性の程度を示すStimulation Index（以下、「SI値」とも称することがある）が3未満の場合に皮膚感作性について問題なしと判断されるものである。

20

- 臭気の有無の評価条件 -

- ・装置：ニオイセンサーXP-329IIIR（新コスモス電機株式会社製）
- ・測定時間：1分間
- ・測定位置：サンプルから10mm

- 臭気の有無の評価基準 -

- ：臭いのレベル値が200未満
- ：臭いのレベル値が200以上400未満
- ：臭いのレベル値が400以上600未満
- ×：ニオイのレベル値が600以上

30

- 皮膚感作性の評価基準 -

- ：SI値が1未満
- ：SI値が1以上2未満
- ：SI値が2以上3未満
- ×：SI値が3以上

【0155】

【表 1 1】

		評価結果	
		延伸・折り曲げ性	硬度
実施例	1	△	◎
	2	◎	△
	3	△	◎
	4	◎	△
	5	△	◎
	6	◎	△
	7	◎	○
	8	◎	○
	9	○	○
	10	○	○
	11	◎	○
	12	△	◎
	13	◎	○
	14	△	◎
	15	◎	○
	16	◎	○
	17	○	○
	18	◎	○
	19	△	◎
	20	◎	○
	21	△	◎
	22	◎	○
	23	○	○
	24	◎	○
	25	◎	○
	26	△	◎
	27	◎	△
	28	◎	△

なお、実施例すべてにおいて、皮膚感作性は S I 値が 3 未満であり、臭気のレベル値が 40 600 未満であり臭気もなかった。

【0156】

【表12】

	評価結果	
	延伸・折り曲げ性	硬度
比較例	1	×
	2	×
	3	◎
	4	×
	5	◎
	6	×
	7	×
	8	◎
	9	×
	10	◎
	11	×
	12	×
	13	◎
	14	×
	15	◎
	16	◎
	17	◎

【0157】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

<1> 樹脂と、エチレン性不飽和二重結合を1個有する単官能モノマーと、を含有する活性エネルギー線硬化型組成物であって、

前記活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、基材上に、照度が1.5W/cm²であり、かつ照射量が200mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが10μmの硬化物の40°でのパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニ-スピニ緩和時間(T_2)が、0.010ミリ秒間以上0.032ミリ秒間以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物である。

<2> 下記式(1)で表される繰り返し3回測定した時のスピニ-スピニ緩和時間(T_2)の変動率が、15%以下である前記<1>に記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

【数5】

$$T_2\text{の変動率}(\%) = \left[\sqrt{\frac{(T_2 - T_{2(1)})^2 + (T_2 - T_{2(2)})^2 + (T_2 - T_{2(3)})^2}{3}} \div T_2 \right] \times 100 \quad \cdots \text{式(1)}$$

(ただし、前記式(1)中、スピニ-スピニ緩和時間 T_2 は下記式(2)で表される3回測定した時のスピニ-スピニ緩和時間の平均値を表し、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表す)

【数6】

$$3\text{回測定した時のスピニ-スピニ緩和時間の平均値} = \frac{T_{2(1)} + T_{2(2)} + T_{2(3)}}{3} \quad \cdots \text{式(2)}$$

10

20

40

50

(ただし、前記式(2)中、 $T_{2(1)}$ は1回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表し、 $T_{2(2)}$ は2回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表し、 $T_{2(3)}$ は3回目の測定におけるスピニ-スピニ緩和時間を表す)

<3> 樹脂の40でのパルスNMR解析におけるソリッドエコー法で得られるスピニ-スピニ緩和時間(T_2)が、0.040ミリ秒間以下である前記<1>から<2>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<4> エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーを含有し、

前記エチレン性不飽和二重結合を2個以上有する多官能モノマーの含有量が、15質量%以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

10

<5> エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーを含有し、

前記エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーの含有量が、10質量%以下である前記<1>から<4>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<6> 樹脂の含有量が、3質量%以上である前記<1>から<5>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<7> 活性エネルギー線硬化型組成物を用いて、ポリカーボネート基材上に、照射量が1,500mJ/cm²の活性エネルギー線を照射して硬化させた、平均厚みが10μmの硬化物の下記式で求められる延伸率が、100%以上である前記<1>から<6>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

延伸率 = (引張試験後の長さ - 引張試験前の長さ) × 100 / (引張試験前の長さ)

20

(ただし、前記引張試験前及び引張試験後の長さは、引張り試験機を用いて、引張り速度20mm/min、温度180の条件で測定した値である)

<8> 樹脂のガラス転移温度が、10.0以上である前記<1>から<7>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<9> 立体造形用材料である前記<1>から<8>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<10> スピニ-スピニ緩和時間(T_2)が、0.017ミリ秒間以上0.030ミリ秒間以下である前記<1>から<9>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<11> スピニ-スピニ緩和時間(T_2)の変動率が、6%以下である前記<1>から<10>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

30

<12> エチレン性不飽和二重結合を1個有する单官能モノマーが、テトラヒドロフルフリルアクリレートである前記<1>から<11>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<13> エチレン性不飽和二重結合を有するオリゴマーが、芳香族ウレタンオリゴマー、脂肪族ウレタンオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、及びポリエステルアクリレートオリゴマーから選択される少なくとも1種である前記<1>から<12>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物である。

<14> 前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型インクである。

40

<15> インクジェット用である前記<14>に記載の活性エネルギー線硬化型インクである。

<16> 前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物に活性エネルギー線を照射する照射工程を含むことを特徴とする2次元又は3次元の像の形成方法である。

<17> 活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェット記録方式により吐出させる吐出工程をさらに含む前記<16>に記載の2次元又は3次元の像の形成方法である。

<18> 前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を容器中に収容してなることを特徴とする組成物収容容器である。

<19> 前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物

50

を収容するための収容部と、

前記活性エネルギー線硬化型組成物に活性エネルギー線を照射するための照射手段と、を少なくとも備えることを特徴とする2次元又は3次元の像の形成装置である。

<20> 活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェット記録方式により吐出させる吐出手段をさらに備える前記<19>に記載の2次元又は3次元の像の形成装置。である。

<21> 前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物に、活性エネルギー線を照射して硬化させてなることを特徴とする2次元又は3次元の像。

<22> 前記<21>に記載の2次元又は3次元の像を延伸加工してなることを特徴とする成形加工品。 10

<23> 前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を用い、

平均厚みが10μm以上であることを特徴とする立体造形物。

【0158】

前記<1>から<13>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物、前記<14>から<15>のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インク、前記<16>から<17>のいずれかに記載の2次元又は3次元の像の形成方法、及び前記<19>から<20>のいずれかに記載の2次元又は3次元の像の形成装置は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インク、2次元又は3次元の像の形成方法、及び2次元又は3次元の像の形成装置は、活性エネルギー線硬化型組成物を用いてなる硬化物（塗膜やその積層体）における硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できる活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インク、2次元又は3次元の像の形成方法、及び2次元又は3次元の像の形成装置を提供することを目的とする。 20

前記<18>に記載の組成物収容容器は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、組成物収容容器は、活性エネルギー線硬化型組成物を用いてなる硬化物（塗膜やその積層体）における硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できる活性エネルギー線硬化型組成物を収容してなる組成物収容容器を提供することを目的とする。 30

前記前記<21>に記載の2次元又は3次元の像、前記<22>に記載の成形加工品、及び前記<23>に記載の立体造形物は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、2次元又は3次元の像、立体造形物、及び成形加工品は、硬度と、延伸性及び折り曲げ性とを両立できる活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させてなる2次元又は3次元の像、立体造形物、及び成形加工品を提供することを目的とする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0159】

【特許文献1】特許第5474882号公報

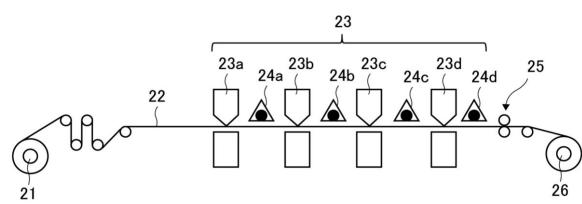
【特許文献2】特開2012-007007号公報 40

【符号の説明】

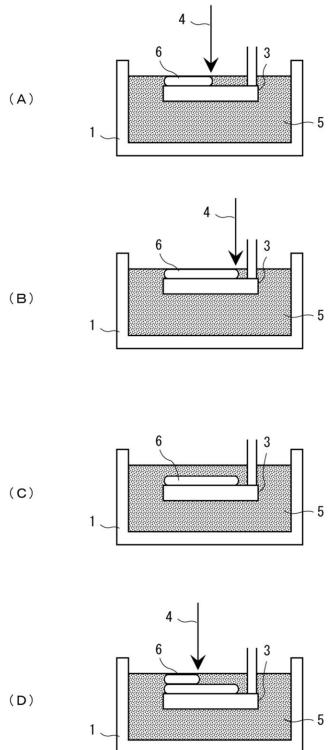
【0160】

39 像の形成装置

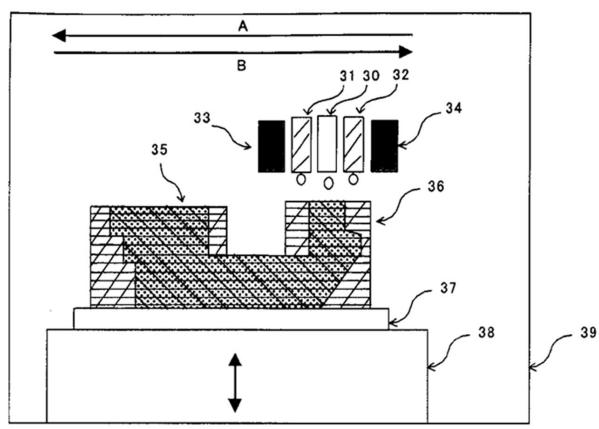
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
<i>B 2 9 C</i>	<i>67/00</i>	(2017.01)	<i>B 4 1 J</i>	2/01 5 0 1
<i>B 3 3 Y</i>	<i>70/00</i>	(2015.01)	<i>B 2 9 C</i>	67/00
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/00</i>	(2006.01)	<i>B 3 3 Y</i>	70/00

<i>B 4 1 M</i>	<i>5/00</i>	1 0 0
----------------	-------------	-------

(72)発明者 上月 しづ香
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 山 崎 真奈

(56)参考文献 国際公開第2007/099753 (WO, A1)
国際公開第2009/110453 (WO, A1)
特開2014-224980 (JP, A)
特開2010-229028 (JP, A)
特開平08-231849 (JP, A)
特開2004-075785 (JP, A)
特表2004-514014 (JP, A)
特開2005-074904 (JP, A)
特開2009-173863 (JP, A)
特表2009-542833 (JP, A)
特開2010-144149 (JP, A)
特開2012-131976 (JP, A)
特表2012-525445 (JP, A)
特表2014-529637 (JP, A)
特開2015-048387 (JP, A)
特開2016-117807 (JP, A)
国際公開第2010/058816 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

<i>C 0 8 F</i>	<i>2 / 0 0</i>	-	<i>2 / 6 0</i>
<i>C 0 8 G</i>	<i>1 8 / 0 0</i>	-	<i>1 8 / 8 7</i>
	<i>7 1 / 0 0</i>	-	<i>7 1 / 0 4</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>1 1 / 0 0</i>	-	<i>1 3 / 0 0</i>
<i>B 4 1 J</i>	<i>2 / 0 1</i>	-	<i>2 / 2 1 5</i>
<i>B 4 1 M</i>	<i>5 / 0 0</i>	-	<i>5 / 5 2</i>
<i>B 2 9 C</i>	<i>6 4 / 0 0</i>	-	<i>6 4 / 4 0</i>
	<i>6 7 / 0 0</i>	-	<i>6 7 / 0 8</i>
	<i>6 7 / 2 4</i>	-	<i>6 9 / 0 2</i>
	<i>7 3 / 0 0</i>	-	<i>7 3 / 3 4</i>