

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年7月23日(23.07.2015)



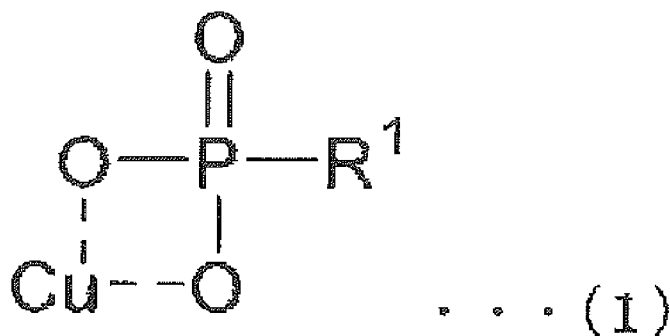
(10) 国際公開番号
WO 2015/107939 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/101 (2014.01) *B32B 27/18* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
B29C 67/00 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050161
- (22) 国際出願日: 2015年1月6日(06.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-005318 2014年1月15日(15.01.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上遠野 正孝(KATONO, Masataka); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 町田 克一(MACHIDA, Katsuichi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NEAR-INFRARED CURING COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 近赤外線硬化型組成物およびその用途



(57) Abstract: In order to provide a near-infrared curing composition which is used as an ink or paint and which contains a near-infrared absorbent having sufficient near-infrared absorbency, excellent transparency, and little effect on color tone, this near-infrared curing composition contains at least one component selected from a resin and a polymerizable compound, and contains a near-infrared absorbent that contains at least the phosphonic copper salt represented in general formula (1) [In the formula, R¹ is a monovalent group represented by -CH₂CH₂-R¹¹, and R¹¹ is a hydrogen atom, an alkyl group or a fluorinated alkyl group].

(57) 要約: 十分な近赤外線吸収性を有し、かつ透明性に優れ、色調への影響が少ない近赤外線吸収剤を含む、インクまたは塗料として用いられる近赤外線硬化型組成物を提供することを目的とし、本発明の近赤外線硬化型組成物は、少なくとも一般式(1)〔式中、R¹は、-CH₂CH₂-R¹¹で表される1価の基であり、R¹¹は水素原子、アルキル基またはフッ素化アルキル基を示す。〕で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤と、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分とを含む。



WO 2015/107939 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：近赤外線硬化型組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線硬化型組成物およびその用途に関し、詳しくはインクまたは塗料として用いられる近赤外線硬化型組成物およびその用途に関する。

背景技術

[0002] 近年、インクや塗料として、紫外線を照射することにより硬化する紫外線硬化型インク、紫外線硬化型塗料が用いられている（例えば特許文献 1、2 参照）。

紫外線硬化型のインクや塗料は、加熱することなく印刷や塗布が可能であるため、近年多くの分野で実用化されている。

[0003] しかしながら、紫外線硬化型のインクや塗料は、硬化速度の膜厚や色に対する依存性が高く、改善が望まれていた。

また、紫外線硬化型のインクや塗料として、紫外線の照射によりラジカル重合が行われる組成物を用いた場合には、酸素が存在すると重合（硬化）が阻害され、紫外線の照射によりカチオン重合が行われる組成物を用いた場合には、その重合中に強酸が発生するという問題があった。また、一般に印刷面や塗布面の耐光性を高めるためには紫外線吸収剤が用いられるが、紫外線硬化型のインクや塗料に紫外線吸収剤を用いた場合には、紫外線照射による硬化が阻害されるという問題があった。

[0004] これらの問題を解決するために、紫外線ではなく、近赤外線の照射により硬化する近赤外線硬化型のインクや塗料が提案されている（例えば特許文献 3 参照）。

近赤外線硬化型のインクや塗料には、一般に近赤外線吸収剤が含まれるが、十分な近赤外線吸収性を有し、かつインクや塗料中に含有させた際に色調への影響が少ない近赤外線吸収剤を用いた近赤外線硬化型のインクや塗料は

知られておらず、いまだ改良が望まれていた。

[0005] また、特定の酸化タングステンを、近赤外線の入力量を増加させるために用いることが提案されている（例えば特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-57548号公報

特許文献2：特開2012-140516号公報

特許文献3：特表2007-526379号公報

特許文献4：特表2011-503274号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

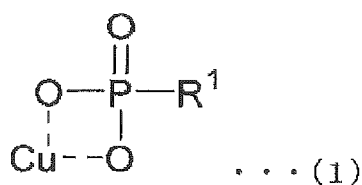
[0007] 本発明は、十分な近赤外線吸収性を有し、かつ透明性に優れる近赤外線吸収剤を含有する、インクまたは塗料として用いられる近赤外線硬化型組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の銅塩を含む近赤外線吸収剤を含む近赤外線硬化型組成物は、該特定の銅塩を含む近赤外線吸収剤が透明性に優れるため、インクまたは塗料として好適に用いることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明のインクまたは塗料として用いられる近赤外線硬化型組成物は、少なくとも下記一般式（1）で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤と、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分とを含む。

[0010] [化1]



[0011] [式中、 R^I は、 $-CH_2CH_2-R^{II}$ で表される1価の基であり、 R^{II} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のフッ素化アルキル基を示す。]

本発明の積層物は、前記近赤外線硬化型組成物を基材上に印刷または塗布し、次いで該近赤外線硬化型組成物に近赤外線を照射し、硬化させることにより得られる。

[0012] 本発明の立体造形物は、前記近赤外線硬化型組成物を、近赤外線を用いた光造形法により、射出、硬化することにより得られる。

発明の効果

[0013] 本発明の近赤外線硬化型組成物は、十分な近赤外線吸収性を有し、かつ透明性に優れる近赤外線吸収剤を含有するためインクまたは塗料として用いられる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例7で得られた積層体の透過光スペクトルである。

発明を実施するための形態

[0015] 次に本発明について具体的に説明する。

本発明の近赤外線硬化型組成物は、少なくとも下記一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤と、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分とを含み、インクまたは塗料として用いられる。

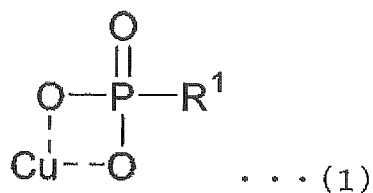
[0016] [少なくとも一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤]

本発明の近赤外線硬化型組成物は、少なくとも下記一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤を含有する。

[0017] なお、本発明において、少なくとも下記一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤を、単に近赤外線吸収剤とも記す。

[0018]

[化2]



[0019] [式中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される1価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のフッ素化アルキル基を示す。]

前記一般式(1)における R^{11} としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基等が挙げられる。

[0020] 近赤外線吸収剤を製造する際には、前記一般式(1)における前記 R^{11} が炭素数の大きな基、分子鎖の長い基であると、分散性が低下する傾向があるため、 R^{11} としては、水素原子、炭素数が1～10のアルキル基または炭素数が1～10のフッ素化アルキル基であることが好ましい。

[0021] 本発明に用いられる近赤外線吸収剤は、少なくとも一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を含んでおり、一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩のみからなる近赤外線吸収剤であってもよく、一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および他の成分からなる近赤外線吸収剤であってもよい。

[0022] 一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および他の成分からなる近赤外線吸収剤としては、例えば一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩の製造の際に分散剤を用いることにより得られる、一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる近赤外線吸収剤、一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩お

よび分散剤からなる微粒子が樹脂で被覆された近赤外線吸収剤、一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる微粒子がポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤等を用いることができる。なお、前記樹脂やポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤を、被覆されたホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤とも記す。なお、被覆されたホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤は、ホスホン酸銅塩が樹脂やポリシロキサンで覆われているため、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分や、他の成分のホスホン酸銅塩への影響を抑制することが可能である。このため、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分や、他の成分として、一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩と反応性を有する成分を用いる場合には、被覆されたホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤を用いることが好ましい。

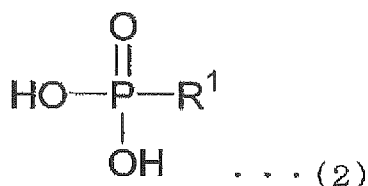
[0023] 本発明に用いられる近赤外線吸収剤の製造方法について以下説明する。

本発明に用いられる近赤外線吸収剤が、被覆されたホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤以外の場合、すなわち、被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤、例えば一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤、一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる近赤外線吸収剤の場合には、例えば以下の方法で製造することができる。

[0024] 一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩の製造方法としては、溶媒中で、下記一般式（２）で表わされるホスホン酸化合物と、後述の銅塩とを、好ましくは分散剤存在下で混合し、反応混合物を得る工程（以下、反応工程とも記す）、該反応混合物中の溶媒を除去することによりホスホン酸銅塩からなる微粒子を得る工程（以下、溶媒除去工程とも記す）を有する方法が挙げられる。

[0025]

[化3]



[0026] [式中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される1価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のフッ素化アルキル基を示す。]

前記一般式(2)で表わされるホスホン酸化合物における R^{11} は、前述の一般式(1)における R^{11} と同様である。

[0027] なお、一般式(2)で表されるホスホン酸化合物としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

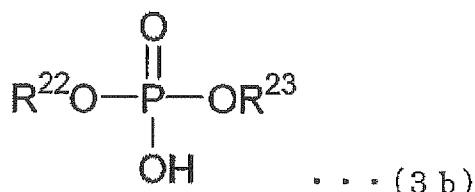
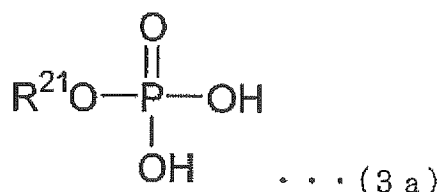
前記銅塩としては、2価の銅イオンを供給することが可能な銅塩が通常用いられる。前記銅塩としては、前記一般式(1)で表わされるホスホン酸銅塩以外の銅塩であればよい。前記銅塩としては例えば、無水酢酸銅、無水蟻酸銅、無水ステアリン酸銅、無水安息香酸銅、無水エチルアセト酢酸銅、無水ピロリン酸銅、無水ナフテン酸銅、無水クエン酸銅等の有機酸の銅塩、該有機酸の銅塩の水和物もしくは水化物；酸化銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩基性炭酸銅等の無機酸の銅塩、該無機酸の銅塩の水和物もしくは水化物；水酸化銅が挙げられる。なお、銅塩としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。

[0028] 銅塩としては、無水酢酸銅、酢酸銅1水和物が、溶解性や副生成物の除去の点から好ましく用いられる。

前記一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を製造する際には、好ましくは分散剤が用いられる。分散剤を用いると、一般式(1)で表わされるホスホン酸銅塩の分散性が向上するため好ましい。前記分散剤としては、リン酸エステル化合物が挙げられ、例えば一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物および一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物から選択さ

れる少なくとも1種のリン酸エステル化合物、該リン酸エステル化合物中のリン酸、すなわち水酸基を塩基で中和した化合物が挙げられる。なお、中和に用いる塩基としては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。

[0029] [化4]



[0030] [式中、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^5$ で表される1価の基であり、 n は4～65の整数であり、 R^5 は、炭素数6～25のアルキル基又は炭素数6～25のアルキルフェニル基を示す。ただし、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ同一でも異なってもよい。]

前記一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物および前記一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物において、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^5$ で表される1価の基(ポリオキシアルキル基)である。 n は4～65の整数であり、6～45の整数であるとより好ましい。 n が4未満である場合には、本発明の近赤外線硬化型組成物を用いて積層物や立体造形物を得た際に、近赤外線吸収剤が近赤外線硬化型組成物の色調に影響を与えることがある。また、 n が65を超えると、近赤外線吸収剤が近赤外線硬化型組成物の色調に影響を与えることを防止するために必要なリン酸エステル化合物の量が増え、コスト高の原因となることがある。

- [0031] また、 R^5 は、炭素数6～25のアルキル基または炭素数6～25のアルキルフェニル基であり、炭素数6～25のアルキル基であることが好ましく、12～20のアルキル基であることがより好ましい。 R^5 が、炭素数6未満の基であると、近赤外線吸収剤が近赤外線硬化型組成物の色調に影響を与えることがある。また、 R^5 が、炭素数25を超える基であると、近赤外線吸収剤が近赤外線硬化型組成物の色調に影響を与えることを防止するために必要なリン酸エステル化合物の量が増え、コスト高の原因となる。
- [0032] 前記一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩を得る際には、前記一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物、前記一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物の少なくとも一方が用いられることが好ましいが、前記一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物、前記一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物の両方を用いることがより好ましい。
- [0033] 前記一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物および前記一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物を用いると、本発明の近赤外線硬化型組成物を用いて製造した積層物や立体造形物の色調や、耐熱性に優れる傾向があり好ましい。前記一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物、前記一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物の両方を用いる場合には、一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物と、一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物との割合は、特に限定されないが、通常はモル比((3a):(3b))で10:90～90:10である。
- [0034] また、前記一般式(3a)で表されるリン酸エステル化合物としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよく、前記一般式(3b)で表されるリン酸エステル化合物としては、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。
- [0035] また、リン酸エステル化合物分散剤としては、他のリン酸エステルを用いることも可能である。他のリン酸エステルとしては、例えばリン酸トリエステルが挙げられ、該リン酸トリエステルは、単独で用いても、前記特定のリン酸エステル化合物と共に用いてもよい。

[0036] 前記一般式（3 a）で表されるリン酸エステル化合物および前記一般式（3 b）で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも1種のリン酸エステル化合物としては、市販されているリン酸エステル化合物、例えばDLP-8、DLP-10、DDP-8、DDP-10、TDP-8、TDP-10（以上、日光ケミカルズ（株）製）や、プライサーフA219B、プライサーフA210B（以上、第一工業製薬（株）製）等を用いることもできる。また、これらのリン酸エステル化合物中のリン酸、すなわち水酸基を適当な塩基で中和した化合物を用いることもできる。中和に使用する塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。

[0037] また、前記一般式（2）で表わされるホスホン酸化合物は、前記銅塩中の銅1モルあたり、0.4モル以上であることが好ましく、0.5～1.5モルであることがより好ましく、0.7～1.2モルであることが特に好ましい。前記範囲内では、積層物や立体造形物の色調や、耐熱性が特に優れるため好ましい。前記一般式（2）で表わされるホスホン酸化合物は、前記分散剤1モルあたり、5モル以上用いることが好ましく、8～100モル用いることがより好ましく、10～80モル用いることが特に好ましい。5モルを下回ると、近赤外線硬化型組成物の、近赤外線の吸収特性が悪化する場合や、耐熱性が低下する場合がある。

[0038] 前記溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルホルムアミド（DMF）、水等が挙げられ、良好に反応を行う観点から、エタノール、THFまたはDMFが好ましい。また、反応工程は、好ましくは室温～60℃、より好ましくは20～40℃の温度条件で、好ましくは0.5～50時間、より好ましくは1～30時間行われる。

[0039] 前記反応工程では、前記一般式（2）で表されるホスホン酸化合物と、前記銅塩とが反応し、該反応によって、前記溶媒に溶解しない微粒子状のホスホン酸銅塩（一般式（1）で表されるホスホン酸銅塩）が生成する。前記一

般式（３ a）で表されるリン酸エステル化合物および一般式（３ b）で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも１種のリン酸エステル化合物は、反応時に良好な分散剤として作用することができるため、前記ホスホン酸銅塩は分散性が高く保たれ、凝集を抑制することができる。

[0040] なお、前記反応工程では、前記一般式（２）で表されるホスホン酸化合物と銅塩との反応のみではなく、例えば前記一般式（３ a）で表されるリン酸エステル化合物および一般式（３ b）で表されるリン酸エステル化合物から選択される少なくとも１種のリン酸エステル化合物と、銅塩の一部とが反応してもよい。また、原料の一部が反応せずに残存していてもよい。

[0041] なお、前記ホスホン酸銅塩からなる微粒子の製造方法では、通常、前記反応混合物から、少なくとも前記溶媒の一部を除去することにより、ホスホン酸銅塩からなる微粒子を得る。

[0042] 溶媒除去工程では、反応混合物中から、少なくとも前記溶媒の一部を除去する。溶媒除去工程では、溶媒以外にも、反応混合物中の液体成分を合わせて除去してもよい。

溶媒除去工程では、通常反応混合物を加熱することにより、少なくとも前記溶媒の一部を除去するが加熱条件は、通常、室温～７０℃であり、好ましくは４０～６０℃である。また、溶媒除去工程は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。減圧下で溶媒除去工程を行う場合には、加熱を行わなくてもよい場合や、加熱温度が低くてもよい場合がある。

[0043] また、溶媒除去工程を行った後に、ホスホン酸銅塩からなる微粒子中に含まれる不純物の除去を目的として、ホスホン酸銅塩からなる微粒子を、分散媒に分散した後に、該分散媒を除去する工程を設けてもよい。

[0044] 前記ホスホン酸銅塩は通常、平均粒径が１～１０００ nmである。平均粒径が１～１０００ nmであれば、近赤外線硬化型組成物に近赤外線吸収剤が偏在することなく分散することが可能である。平均粒径としては、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分への分散性や近赤外線硬化型組成物の色調に悪影響を与えない観点か

ら、5～300nmであることがより好ましい。

[0045] 次に、本発明に用いられる近赤外線吸収剤が、被覆されたホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤である場合、例えば一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる微粒子が樹脂で被覆された近赤外線吸収剤、一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる微粒子がポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤の場合には、例えば以下の方法で製造することができる。

[0046] まず、一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる微粒子が樹脂で被覆された近赤外線吸収剤の製造方法について説明する。

[0047] 前記樹脂で被覆された近赤外線吸収剤は、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子を樹脂で被覆することにより得ることが可能である。該近赤外線吸収剤を製造するためには、樹脂を得るために以下のモノマーが通常は用いられる。

[0048] 前記樹脂としては、成形性の観点から、モノマーの少なくとも一部として単官能性モノマーを用いて形成されることが好ましく、単官能性モノマーとしては、例えば単官能芳香族ビニル化合物、単官能(メタ)アクリル酸エステル、 α -オレフィンが挙げられ、これらは一種で用いても、二種以上で用いてもよい。

[0049] 前記単官能芳香族ビニル化合物としては例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、tert-ブチルスチレン、クロルスチレン、ジブロムスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸、ヒドロキシメチルスチレンが挙げられる。

[0050] 前記単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、te

r t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、n-ラウリルアクリレート、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、n-ステアリルアクリレート、n-ステアリルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレートが挙げられる。前記単官能（メタ）アクリル酸エステルとしてはメチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が好ましい。

[0051] 前記 α -オレフィンとしては、通常炭素数4～18の α -オレフィンが用いられ、例えば、1-ブテン、1-プロペン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。

[0052] また、前記樹脂としては、近赤外線吸収剤の耐熱性の観点から、モノマーの少なくとも一部として架橋剤を用いて形成されることが好ましい。

架橋剤とは、一分子中に少なくとも2つ以上、ラジカル重合可能な官能基をもつ化合物であり、例えば多官能芳香族ビニル化合物、多官能（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、これらは一種で用いても、二種以上で用いてもよい。

[0053] なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」とは、「メタクリル酸」および「アクリル酸」を意味する。

前記多官能芳香族ビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリビニルベンゼンが挙げられる。

[0054] 前記多官能（メタ）アクリル酸エステルとしては例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチ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、1,4-ブタンジオールジメタ

クリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、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メタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートが挙げられる。

[0055] 架橋剤としては、エチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート等が好ましい。

前記樹脂としては、通常はモノマーとして架橋剤と、単官能(メタ)アクリル酸エステルとを用いて形成されることが好ましい。

[0056] 前記樹脂を製造する際に用いるモノマー100質量部あたり、架橋剤を1質量部以上、単官能性モノマーを99質量部以下用いることが好ましく、架橋剤を5~99質量部、単官能性モノマーを1~95質量部用いることがより好ましく、架橋剤を10~90質量部、単官能性モノマーを10~90質量部用いることが特に好ましい。

[0057] 一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式(1)で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる微粒子が樹脂で被覆された近赤外線吸収剤の製造方法としては、特に限定はないが例えば、前述のホスホン酸銅塩からなる微粒子存在下で、モノマーの重合を行い、ホスホン酸銅塩からなる微粒子および樹脂からなる重合物を得て、必要により重合物を粉砕することにより、樹脂で被覆された近赤外線吸収剤が得られる。

[0058] モノマーの重合法としては、特に限定はなく、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の重合法によって行われる。これらの中でも、重合が容易な塊状重合が好ましい。なお、塊状重合では得られる重合物が、バルク(塊)の形で得られるため、該重合物を粉砕することにより、樹脂で被覆された近赤外線吸収剤が得られる。

[0059] 樹脂で被覆された近赤外線吸収剤を製造する方法との具体例としては、前述の方法で得られた被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤の微粒子をモノマーに分散させ、銅塩含有モノマーを得て、前記銅塩含有

モノマーを塊状重合し、重合物を得て、前記重合物を粉砕することにより、粉末状の樹脂で被覆された近赤外線吸収剤を得る方法が挙げられる。

[0060] 前記銅塩含有モノマーを得る方法としては、被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子を分散媒に分散し、分散液を得て、該分散液にモノマーを添加した後に、分散媒を除去することにより銅塩含有モノマーを得る方法が挙げられる。

[0061] 分散媒としては、前記ホスホン酸銅塩からなる微粒子を分散することが可能なものが用いられ、通常は低沸点の有機物が用いられ、例えば塩化メチレン、アセトン、メタノール、クロロフォルム等が用いられる。

[0062] 前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子を分散媒に分散させる方法としては、例えば分散媒を前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子に添加し、超音波照射、ホモジナイザー、攪拌、加温攪拌等の方法によって、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子を分散媒中に分散させる方法が挙げられる。

[0063] 次いで分散液に前述のモノマーを添加することにより、モノマーを好ましくは溶解させる。次いで分散媒を除去することにより、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子が分散した、銅塩含有モノマーを得ることができる。

[0064] 分散媒を除去する方法としては、特に限定はなく、例えば減圧による分散媒の除去、加温と減圧の組み合わせによる除去等が挙げられる。

なお、分散液にモノマーを添加する場合には、モノマーの一部を分散液に添加し、分散媒の除去を行った後に、残りのモノマーをさらに添加し、混合を行ってもよい。

[0065] このようにして、被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子がモノマーに分散した銅塩含有モノマーを得ることができる。なお、被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子と、モノマーとの使用量の割合としては、被覆されていないホスホ

ン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子 1 質量部に対して、モノマーを 0.01 ~ 20 質量部用いることが好ましく、0.1 ~ 15 質量部用いることがより好ましい。モノマーの量が 0.01 質量部より少ないとホスホン酸銅塩からなる微粒子を被覆することができない場合があり、モノマーの量が 20 質量部よりも多いと、近赤外線吸収剤と共にもちいる樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分の物性に影響を与える恐れがある。

[0066] なお、近赤外線吸収剤を製造する際には、前述のように銅塩含有モノマーを塊状重合する方法が挙げられるが、塊状重合では、モノマーを好適に重合するために、通常はラジカル重合開始剤を、モノマーを分散液に添加すると同時、あるいはモノマーを添加した後に添加し、ラジカル重合開始剤を含む銅塩含有モノマーを得ることが好ましい。

[0067] 前記ラジカル重合開始剤としては、特に限定はなく、例えば有機過酸化合物系重合開始剤、アゾ系ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤は、通常モノマー 100 質量部に対して、0.3 ~ 5.0 質量部用いられる。

[0068] 前記銅塩含有モノマーを塊状重合し重合物を得る際には、例えばモールドや試験管等に前記銅塩含有モノマーを注入し、通常は重合温度 20 ~ 200 °C、重合時間 1 ~ 40 時間の条件で重合が行われる。

[0069] 前記塊状重合により得られた重合物を、粉砕することにより樹脂で被覆された近赤外線吸収剤を得ることができる。前記重合物を粉砕する方法としては、特に限定はないが例えば、サンドミル、ジェットミル、ボールミル、アトライター、振動ミル等を用いて行うことができる。

[0070] 樹脂で被覆された近赤外線吸収剤は、例えば前述の方法で製造することが可能であり、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子が樹脂で被覆された粉末である。得られた樹脂で被覆された近赤外線吸収剤の平均粒径としては、0.05 ~ 100 μm であることが好ましく、0.05 ~ 50 μm であることがより好ましい。前記範囲内では、

本発明に用いる近赤外線吸収剤が、透明性に優れるため好ましい。

[0071] なお、本発明において、樹脂で被覆されているとは、被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子の表面の少なくとも一部が樹脂で覆われていることを意味し、樹脂で被覆された近赤外線吸収剤としては、被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子の表面全体が樹脂で覆われていることが好ましい。

[0072] 次に一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩からなる微粒子あるいは一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩および分散剤からなる微粒子がポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤の製造方法について説明する。

[0073] 前記ポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤は、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子をポリシロキサンで被覆することにより得ることが可能である。

[0074] 前記近赤外線吸収剤を構成する、ポリシロキサンとしては、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子を被覆することが可能であればよく、特に限定は無い。

[0075] ポリシロキサンとしては、アルコキシシラン、アルコキシシランの加水分解物、およびこれらの縮合物から選択される少なくとも１種のケイ素系化合物から形成されることが好ましい。

[0076] 前記アルコキシシランは、一種単独で用いても、二種以上を用いてもよい。アルコキシシランは一般にケイ素原子にアルコキシ基が結合した構造を有しているが、アルコキシシランとしては、ケイ素原子に四つのアルコキシ基が結合した四級のアルコキシシラン、三つのアルコキシ基が結合した三級のアルコキシシラン、二つのアルコキシ基が結合した二級のアルコキシシランの何れを用いてもよい。また、一つのアルコキシ基が結合した一級のアルコキシシランを、アルコキシシランの一部として用いてもよい。

[0077] 前記アルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシ

ラン、ブチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン等が好ましい。

[0078] 一般にアルコキシシランは、酸、アルカリ存在下では容易に加水分解・縮合反応が起こる。またアルコキシシランの加水分解物やアルコキシシランは加熱されると縮合反応が起こる。ケイ素系化合物としては、アルコキシシラン、アルコキシシランの加水分解物、およびこれらの縮合物の混合物を用いてもよい。

[0079] 特に、取り扱いが容易なことから縮合物を用いることが好ましい。

前記縮合物としては、市販品を用いてもよい。市販品としては、メチルシリケート51、メチルシリケート53A、エチルシリケート40、エチルシリケート48（コルコート（株）製）、Mシリケート51、シリケート40、シリケート45（多摩化学工業（株）製）、等が挙げられる。

[0080] 前記ポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤は、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子がポリシロキサンで被覆された粉末であり、その製造方法としては特に限定は無いが、例えば、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子存在下で、前記ケイ素系化合物を加水分解・縮合することによりポリシロキサンとすることにより、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤およびポリシロキサンからなる反応物を得て、該反応物を粉

砕することにより、前記ポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤を得ることができる。

[0081] 加水分解・縮合するための反応条件としては、通常は10～250℃、より実施に対して好ましいのは室温～100℃である。また、反応を加速させるために、酸、塩基などの触媒を用いてもよい。また、乾燥を行う際には、通常は10～250℃、好ましくは50℃～200℃で行われる。

[0082] また、反応物を粉砕する方法としては、特に限定は無いが、メノウ乳鉢、サンドミル、ジェットミル、ボールミル、アトライター、振動ミル等を用いて反応物を粉砕することができる。

[0083] 前記ポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤を得るために用いる、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子と、ケイ素系化合物との使用量の割合としては、前記ケイ素系化合物が、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子中の銅1質量部に対して、SiO₂換算で0.3～20質量部用いることが好ましく、0.5～15質量部用いることがより好ましい。前記ケイ素系化合物の使用量が前記範囲を下回ると被覆が不十分で固体として得られず実施に適さない恐れがあり、前記範囲を上回ると作業性の低下および赤外線吸収効果を得るために必要な添加量が多くなり実施に適さない恐れがある。

[0084] なお、SiO₂換算の質量部とは、前記ケイ素系化合物としては様々な構造の化合物を用いることが可能であるが、ケイ素系化合物が有するケイ素原子の量を求め、ケイ素系化合物が、該量のケイ素原子を有する二酸化ケイ素であると仮定した場合の質量部である。

[0085] 前記ポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤は、例えば前述の方法で製造することが可能であり、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子がポリシロキサンで被覆された粉末である。得られたポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤の平均粒径としては、0.01～100μmであることが好ましく、0.03～50μmであることがより好ましく、0.05～1μmが特に好ましい。前記範囲内では、本

発明に用いる近赤外線吸収剤が、透明性に優れるため好ましい。

[0086] なお、本発明において、ポリシロキサンで被覆されているとは、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子の表面の少なくとも一部がポリシロキサンで覆われていることを意味し、ポリシロキサンで被覆された近赤外線吸収剤としては、前記被覆されていないホスホン酸銅塩からなる近赤外線吸収剤からなる微粒子の表面全体がポリシロキサンで覆われていることが好ましい。

[0087] [樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分]

本発明の近赤外線硬化型組成物は、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分を含む。

[0088] 前記樹脂としては、一般にインクや塗料に含まれているものであればよく、特に限定はなく、熱硬化性樹脂を用いてもよく、熱可塑性樹脂を用いてもよい。なお、本発明の近赤外線熱硬化性組成物をインクとして用いる場合には、通常は熱可塑性樹脂は用いられない。

[0089] 前記熱硬化性樹脂としては例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリアロマティック樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、エステル樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂が挙げられる。

[0090] 前記熱可塑性樹脂としては、酢酸ビニル樹脂系（P V A c）、ポリビニルアルコール樹脂（P V A）、エチレン酢酸ビニル樹脂（E V A）、塩化ビニル樹脂（P V C）、アクリル樹脂（P A）、ポリアミド、セルロース樹脂、ポリビニルピロリドン（P V P）、ポリスチレン（P S）、シアノアクリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、アイオノマー樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン（A B S）樹脂、エステル樹脂、P L A樹脂（ポリ乳酸）が挙げられる。

[0091] 本発明の近赤外線硬化型組成物は、印刷または塗布される基材の材質や、立体造形物の用途、目的に応じて樹脂の種類を適宜選ぶことができる。例え

ば基材がガラスである場合には、前記樹脂としてはアイオノマー樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂が、良好に塗布または印刷する観点から好ましく、基材がポリエチレンテレフタレートである場合には、ポリオレフィン樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂が、良好に塗布または印刷する観点から好ましい。また、立体造形物を得るためには、樹脂としてアクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ABS樹脂、PLA樹脂（ポリ乳酸）を用いることが好ましい。

[0092] 一般に樹脂としては、アイオノマー樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ABS樹脂およびPLA樹脂から選択される少なくとも一種の樹脂であることが汎用性の観点から好ましい。

[0093] 前記アイオノマー樹脂としては、特に限定は無く、様々なアイオノマー樹脂を用いることができる。アイオノマー樹脂としては、エチレン系アイオノマー、スチレン系アイオノマー、パーフルオロカーボン系アイオノマー、テレケリックアイオノマー、ポリウレタンアイオノマー等が挙げられ、強度、硬度、耐久性、透明性および接着性に優れるエチレン系アイオノマーを用いることが好ましい。

[0094] エチレン系アイオノマーとしては、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーが透明性と強靱性に優れるため好適に用いられる。前記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、少なくともエチレン由来の構成単位および不飽和カルボン酸由来の構成単位を有する共重合体であり、他のモノマー由来の構成単位を有していてもよい。

[0095] 前記不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等が挙げられ、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。

前記他のモノマーとしては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、1-ブテン等が挙げられる。

[0096] 前記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体としては、該共重合体が有する全構成単位を100モル%とすると、エチレン由来の構成単位を75～99モル%有することが好ましく、78～97モル%有することがより好ましく、不飽和カルボン酸由来の構成単位を1～25モル%有することが好ましく、3～22モル%有することがより好ましい。前記範囲内では、引張物性等の機械物性に優れるため好ましい。

[0097] エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーは、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体が有するカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和または架橋することにより得られるアイオノマー樹脂であるが、該カルボキシル基の中和度は、通常は5～100%であり、好ましくは10～90%である。

[0098] 本発明に用いられるアイオノマー樹脂におけるイオン源としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の多価金属が挙げられ、ナトリウム、亜鉛が好ましい。

[0099] 本発明に用いられるアイオノマー樹脂の製造方法としては特に限定はなく、従来公知の製造方法によって、製造することが可能であり、市販品を用いてもよい。

前記エチレン酢酸ビニル樹脂(EVA)としては、塗料に使用される分子量、エチレン-酢酸ビニル組成比であれば、特に限定はない。また、従来公知の製造方法によって、製造することが可能であり、市販品を用いてもよい。

[0100] 前記ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンおよびそれらエチレン、プロピレン、ブテン等の炭素数2～4の α -オレフィンの共重合体等が好ましい。また、ポリオレフィン樹脂としては、塗料に含まれているような分子量、組成比であれば、特に限定はない。また、従来公知の製造方法によって、製造することが可能であり、市販品を用いてもよい。

[0101] 前記ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール（PVB）を用いることが、接着性、分散性、透明性、耐熱性、耐光性などの観点から好ましい。

前記ポリビニルアセタール樹脂は、必要な物性に応じて、二種以上を組み合わせたブレンド物であってもよく、アセタール化時にアルデヒドを組み合わせてアセタール化することにより得られるポリビニルアセタール樹脂であってもよい。上記ポリビニルアセタール樹脂の分子量、分子量分布およびアセタール化度は特に限定されないが、アセタール化度は、一般に40～85%であり、好ましい下限は60%、上限は75%である。

[0102] ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂をアルデヒドによりアセタール化することにより得ることができる。上記ポリビニルアルコール樹脂は、一般にポリ酢酸ビニルを鹼化することにより得られるものであり、鹼化度80～99.8モル%のポリビニルアルコール樹脂が一般的に用いられる。上記ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度は好ましい下限は200、上限は3000である。より好ましい下限は500、上限は2200である。なお、ポリビニルアルコール樹脂の粘度平均重合度、および鹼化度は、例えば、JISK 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

[0103] アルデヒドとしては特に限定されず、例えば、炭素数が1～10のアルデヒド等が挙げられ、より具体的には、例えば、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。なかでも、*n*-ブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド等が好ましい。より好ましくは、炭素数が4のブチルアルデヒドである。

[0104] 前記エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を有する樹脂であればよく、特に限定はないが、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型等のビス

フェノール型エポキシ樹脂、脂環式の分子構造をもつエポキシ樹脂等が挙げられる。これらは加熱により酸無水物やアミン等と反応し、硬化物を形成する。また、エポキシ樹脂としては、インクや塗料に含まれているような分子量、組成比であれば、特に限定はない。また、従来公知の製造方法によって、製造することが可能であり、市販品を用いてもよい。

[0105] 前記シリコーン樹脂としては、オルガノポリシロキサン構造を有する樹脂であればよく、特に限定はないが、末端にビニル基を有するポリオルガノシロキサン型樹脂等が挙げられる。これらは加熱および触媒の作用により付加反応し、硬化物を形成する。また、シリコーン樹脂としては、インクや塗料に含まれているような分子量、組成比であれば、特に限定はない。また、従来公知の製造方法によって、製造することが可能であり、市販品を用いてもよい。

[0106] 前記アクリル樹脂としては、インクや塗料に従来から用いられていたものが制限なく使用できる。アクリル樹脂とは、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル由来の構成単位を有する樹脂である。前記アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-、*i*-、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロデシル（メタ）アクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数1～24のアルキルエステルまたはシクロアルキルエステルが挙げられる。

[0107] また、アクリル樹脂は、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル以外のモノマー由来の構成単位を有していてもよく、例えばメトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート等の炭素数1～24のアルコキシル基含有不飽和単量体；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有不飽和単量体；アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基

含有不飽和単量体；スチレン、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニルなどに由来する構成単位を有していてもよい。また、アクリル樹脂としては、各種変性が行われていてもよい。アクリル樹脂は従来公知の製造方法によって、製造することが可能であり、市販品を用いてもよい。

[0108] 前記重合することによりポリマーとなる化合物としては、一般にインクや塗料に含まれているものであればよく、特に限定はなく、一般にインクや塗料に含まれているモノマー、オリゴマー等を用いることが好ましい。

[0109] 前記重合することによりポリマーとなる化合物としては特に限定はなく、重合することによりポリシロキサンとなるケイ素系化合物を用いてもよく、後述のモノマー、オリゴマーを用いてもよい。

[0110] 前記重合することによりポリシロキサンとなるケイ素系化合物としては、アルコキシシラン、アルコキシシランの加水分解物、およびこれらの縮合物から選択される少なくとも1種のケイ素系化合物を用いることが好ましい。

[0111] アルコキシシラン、アルコキシシランの加水分解物、およびこれらの縮合物から選択される少なくとも1種のケイ素系化合物としては、前述の「少なくとも一般式（1）で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤」の項で記載したものを用いることが好ましい。

[0112] なお、本発明において、ポリシロキサンとは、シロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）の連鎖を有する化合物を意味し、シリカ（ SiO_2 ）についてもポリシロキサンに包含される。

[0113] 前記モノマー、オリゴマーとしては、特に限定はないが、例えば、重合することより前述の樹脂となるモノマー、オリゴマーを用いることができるが、それ以外のモノマー、オリゴマーを用いてもよい。

[0114] 該モノマー、オリゴマーとしては1種単独で用いても、2種以上を用いてもよい。

該モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、 α -オレフィン等のエチレン性不飽和基（炭素・炭素二重結合を有する基）を含有するモノマー、水酸基を有するモノマー、カルボキシル基を有す

るモノマー、エポキシ基を有するモノマー、アミノ基を有するモノマー、イソシアネート基を有するモノマー、イミダゾール基を有するモノマー等が挙げられる。該モノマーとしては、前述の官能基を一つ有するものでも、二つ以上有するものでもよい。

[0115] これらのモノマーとしては例えば、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート等が挙げられる。

[0116] また、前記オリゴマーとしては、数100個以下の前述のモノマーが結合したものをを用いることが可能である。

本発明の近赤外線硬化型組成物をインクに用いる場合には、前記モノマーやオリゴマーとしては例えば、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、エポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ビスフェノールAエトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAテトラエチレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールFポリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールFポリエチレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリプロポキシトリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、トリペンタエリスリトールのアクリル酸エステル、テトラペンタエリスリトールのアクリル酸エステル、トリペンタエリスリトールのメタクリル酸エステル、テトラペンタエリスリトールのメタクリル酸エステル等の

エチレン性不飽和基を含有するモノマーおよびこれらのオリゴマーを用いることが好ましい。

[0117] 本発明の近赤外線硬化型組成物をインクに用いる場合には、前記樹脂としては例えば、ビスフェノール A 型、フェノールノボラック型等のエポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化ロジン、エポキシ化ポリブタジエン等のエポキシ樹脂とアクリル酸およびメタクリル酸との反応物であるエポキシアクリレート類、エポキシメタクリレート類、前記エポキシアクリレート類およびメタクリレート類のウレタン変性物、脂肪酸変性アルキッド樹脂のアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル等のエチレン性不飽和基含有樹脂を用いることが好ましい。

[0118] なお、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分としては、樹脂のみを用いても、重合することによりポリマーとなる化合物のみを用いても、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物を用いてもよい。また、前記樹脂としては、1 種のみを用いても、2 種以上を用いてもよく、重合することによりポリマーとなる化合物としては、1 種のみを用いても、2 種以上を用いてもよい。

[0119] [近赤外線硬化型組成物]

本発明の近赤外線硬化型組成物は、前述の少なくとも一般式 (1) で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤と、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分とを含む。また、本発明の近赤外線硬化型組成物は、インクまたは塗料として用いられる。

[0120] 本発明の近赤外線硬化型組成物は、近赤外線の照射により硬化するため、基材上に印刷または塗布し、次いで該近赤外線硬化型組成物に近赤外線を照射し、硬化させることにより、基材上にインクまたは塗料からなる層を形成することが可能であり、積層物が得られる。また、硬化させるための光として近赤外線を用いた光造形法により、近赤外線硬化型組成物を射出、硬化することにより、立体造形物を得ることもできる。

[0121] 本発明の近赤外線硬化型組成物が含有する、少なくとも一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤の量は、少なくとも一般式（１）で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤と、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分との合計１００質量部あたり通常は０．００１～３０質量部であり、好ましくは０．０１～２０質量部であり、より好ましくは０．１～１０質量部である。また、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分の量は、通常は７０～９９．９９９質量部であり、好ましくは８０～９９．９９質量部であり、より好ましくは９０～９９．９質量部である。

[0122] なお、本発明の近赤外線硬化型組成物は、前述の近赤外線吸収剤、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分以外の成分（以下その他の成分とも記す。）が通常は含まれている。

[0123] その他の成分としては、例えば重合開始剤、硬化剤、重合禁止剤、可塑剤、分散剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、フィラー、シリカ、ポリマー、溶媒、分散媒、蛍光増白剤、着色料（例えば、顔料、染料）等が挙げられる。

[0124] インクや塗料には通常、可視光を吸収し、組成物を所望の色とするための着色料が含まれる。このため本発明の近赤外線硬化型組成物には、通常は顔料、染料等の着色料が含まれる。着色料としては、インクや塗料の用途に応じ、従来公知のものをを用いることが可能であるが、例えば、無機顔料（例えば、二酸化チタン顔料、酸化鉄顔料）、光干渉顔料、カーボンブラック、有機顔料（例えば、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、イソインドリン顔料）、有機染料、無機染料等が挙げられる。なお、着色料は、近赤外線硬化性組成物中に、一種のみ含まれていても、二種以上含まれていてもよい。

[0125] 本発明の近赤外線硬化性組成物は、着色料を通常は、組成物１００質量％中に、通常は０．０１～８０質量％、好ましくは０．１～６０質量％、より

好ましくは1～50質量%含有する。

[0126] 本発明の近赤外線硬化型組成物は、紫外線硬化型組成物と異なり、紫外線吸収剤が含まれる場合であっても、硬化の際に何ら問題とならない。さらに、その他の成分として紫外線吸収剤を用いると、近赤外線硬化型組成物を用いて得られた積層物や、立体造形物の耐光性向上が可能であるため好ましい。

[0127] 本発明の近赤外線硬化性組成物が、紫外線吸収剤を含む場合には、紫外線吸収剤を通常は、組成物100質量%中に、通常は0.001～80質量%、好ましくは0.01～60質量%、より好ましくは1～50質量%含有する。

[0128] なお、前記その他の成分は、近赤外線硬化型組成物を得る際に、近赤外線吸収剤や、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分と共に添加されてもよく、前述の近赤外線吸収剤を製造する際に添加されてもよく、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分を製造する際に添加されてもよい。また、例えば前述の樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分が、市販されているインクや塗料に由来する成分である場合には、市販されているインクや塗料中に含まれる樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分以外の成分、例えば重合開始剤、硬化剤、着色料も前記その他の成分として、近赤外線硬化型組成物に含まれてもよい。

[0129] 前記その他の成分が含まれる場合には、通常は近赤外線硬化型組成物100質量%中、通常は0.01～80質量%、好ましくは0.1～50質量%の範囲で含有される。

本発明の近赤外線硬化型組成物をインクまたは塗料として用い、基材上に印刷または塗布し、次いで近赤外線硬化型組成物に近赤外線を照射し、硬化させることにより積層物を得ることが可能である。また、本発明の近赤外線硬化型組成物を、近赤外線を用いた光造形法により、射出、硬化することに

より、立体造形物を得ることが可能である。

[0130] 前記積層物や、立体造形物を得る際には、共に近赤外線硬化型組成物に近赤外線が照射される。近赤外線が照射されることにより起こる現象としては、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分の種類によって異なるが、いずれの場合であっても近赤外線吸収剤が、照射された近赤外線を吸収し、発熱する点では共通する。例えば樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分が熱可塑性樹脂である場合には、近赤外線の照射によって発熱した近赤外線吸収剤によって熱可塑性樹脂が溶融した後に、近赤外線の照射を止めることにより、熱可塑性樹脂が固化する。また、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分が熱硬化性樹脂や、重合することによりポリマーとなる化合物（例えば、重合することによりポリシロキサンとなるケイ素系化合物、あるいはモノマーや、オリゴマー）である場合には、近赤外線の照射によって発熱した近赤外線吸収剤の熱エネルギーを反応エネルギーとして、熱硬化性樹脂の熱硬化反応、ケイ素系化合物の重合（加水分解・重縮合）、モノマーやオリゴマーの重合が起こる。

[0131] 本発明の近赤外線硬化型組成物の製造方法としては特に限定はなく例えば、前記近赤外線吸収剤（またはその分散液）、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分および必要に応じて用いられるその他の成分とを混合する方法、前記近赤外線吸収剤、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分および必要に応じて用いられるその他の成分とを溶融混練する方法、前記近赤外線吸収剤、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分および必要に応じて用いられるその他の成分を、分散媒に溶解あるいは分散させ、該分散媒を必要に応じて除去する方法により製造することが可能である。また、樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分が、

市販品されているインク、塗料に由来する場合には、市販されているインク、塗料と、近赤外線吸収剤（またはその分散液）とを混合する方法が挙げられる。前記分散媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、メタノール、エタノール等を用いることができる。

[0132] 本発明の近赤外線硬化型組成物の性状としては、インクや塗料として使用可能であればよく、特に限定はなく、溶液状、分散液状、ペースト状、固体状等のいずれでもよい。

〔積層物〕

本発明の積層物は、近赤外線硬化型組成物を基材上に印刷または塗布し、次いで該近赤外線硬化型組成物に近赤外線を照射し、硬化させることにより得られる。すなわち、本発明の積層物は、基材層、近赤外線硬化型組成物を硬化することにより得られる層の二層構造を有している。

[0133] 従来、光を照射することにより硬化するインクや塗料としては、紫外線硬化型のインクや塗料が用いられてきた。これらのインクや塗料を硬化させる際には、紫外線が照射されるため、これらのインクや塗料には硬化を阻害する紫外線吸収剤を含有させることが困難であった。一方、本発明の積層体は、近赤外線の照射により近赤外線硬化性組成物を硬化させるため、近赤外線硬化型組成物中に紫外線吸収剤を含有させることが容易である。このため、本発明の積層物としては、耐光性に優れる積層物を得ることが容易である。

[0134] 本発明の積層物を構成する基材としては、例えば金属、ガラス、陶磁器、タイル、コンクリート、紙、ダンボール、木、プラスチック等が挙げられる。前記プラスチックとしては、ABS樹脂、PET樹脂、ポリカーボネート、ナイロン、アクリル樹脂、硬質塩ビ、飽和ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリイミド等が挙げられる。

[0135] 本発明の積層物を得るためには、まず近赤外線硬化型組成物を基材上に印刷または塗布するが、該印刷または塗布の方法としては特に限定はなく、従来からインクや塗料の印刷または塗布に用いられている方法を採用することができる。

[0136] 本発明の積層物を得るためには、印刷または塗布を行った後に、基材上に印刷または塗布された近赤外線硬化型組成物に近赤外線を照射し、近赤外線硬化型組成物を、硬化させる。

[0137] 近赤外線の照射を行うための光源としては、特に限定はないが近赤外線レーザー、近赤外線発光ダイオード（N I R - L E D）、ハロゲンランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

[0138] 前記近赤外線レーザーとしては、レーザー光として近赤外線を照射できるものであればよく、特に限定はないが、半導体レーザー、Y A Gレーザー等を用いることができる。

なお、近赤外線の照射は、光源の種類、印刷または塗布された近赤外線硬化型組成物の面積等によっても異なるが、一か所に行ってもよく、順次照射箇所を変えて複数の場所に行ってもよい。複数の場所に近赤外線の照射を行う場合には、順次近赤外線硬化型組成物が印刷または塗布された基材の位置を変えながら照射を行っても、光源の位置を変えながら行っても、近赤外線硬化型組成物が印刷または塗布された基材および光源の位置を変えながら行ってもよい。

[0139] また、近赤外線硬化型組成物に照射される時点の近赤外線の出力は、0.01～100Wであることが好ましく、0.1～50Wであることがより好ましい。また、近赤外線硬化型組成物に照射される時点の近赤外線の単位面積当たりの照射エネルギーは、0.01～10000mW/mm²であることが好ましく、0.1～1000mW/mm²であることがより好ましい。

[0140] また、近赤外線の照射時間は、近赤外線の出力によっても異なるが、通常は一か所あたり1～600秒であり、好ましくは2～300秒である。上述の近赤外線硬化型組成物を用いることにより、短時間で硬化することが可能である。

[0141] 本発明の積層体は、基材の種類、形状、近赤外線硬化型組成物の組成を適宜選択することにより、自動車部品、家電部品、トイレタリー周りの部品、浴室周りの部品、その他の工業部品、食品包装材、合成紙等の各種用途に用

いることが可能である。

[0142] 〔立体造形物〕

本発明の立体造形物は、近赤外線硬化型組成物を、近赤外線を用いた光造形法により、射出、硬化することにより得られる。

[0143] 光造形法としては、インクジェット光造形法、熱溶解積層法等が挙げられる。

インクジェット光造形法や熱溶解積層法は、３Ｄプリンター等で採用されている光造形法である。従来のインクジェット光造形法や熱溶解積層法では、照射される光として紫外線を使用することが多いが、本発明の立体造形物を得る際には、照射される光として近赤外線を用いる。照射される光が紫外線である場合には、原料となる組成物には、硬化を阻害する紫外線吸収剤を含有させることが困難であったが、本発明の立体造形物は、照射される光が近赤外線であるため、近赤外線硬化型組成物中に紫外線吸収剤を含有させることが容易である。このため、本発明の立体造形物としては、耐光性に優れた立体造形物を得ることが容易である。

[0144] 近赤外線を用いたインクジェット光造形法は、インクジェット方式により近赤外線硬化型組成物の微小な液滴をノズルから所定の形状パターンを描画するよう吐出し、近赤外線を照射して硬化薄膜を形成する方式の光造形法である。

[0145] 具体的には、近赤外線を用いたインクジェット光造形法に用いる光造形装置は、目的とする立体造形物を光造形するための平面ステージと、平面ステージに対して少なくとも平行な平面上に移動可能なインクジェットノズルを少なくとも１個と、近赤外線硬化型組成物に対して近赤外線（硬化光）を照射するための光源とを有する。立体造形物を製造する方法としては、ＣＡＤデータ等に基づいて目的とする立体造形物の形状を複数の断面形状に分割した断面形状データに応じた所望のパターンでインクジェットノズルから近赤外線硬化型組成物を吐出して、同組成物からなる薄層（近赤外線硬化型組成物層）を形成した後、光源から近赤外線を照射して該薄層を硬化させ、硬化

層を形成する。次いで、該硬化層の上に、次の断面形状に応じてインクジェットノズルから近赤外線硬化型組成物を供給する。以上を繰り返すことにより、各断面形状に相当する硬化層を積層して、目的とする立体造形物を形成することが可能である。

[0146] 近赤外線を用いた熱溶解積層法は、溶融した近赤外線硬化型組成物を細いノズルの先端から少しずつ吐出するとともに、ノズル（または受け台）を主走査方向（X方向）へ移動させることにより、吐出した溶融状態の近赤外線硬化型組成物を線状に置きつつ、吐出と同時またはその後に光源から近赤外線を照射することにより吐出された近赤外線硬化型組成物を固化させ、目的とする立体造形物の寸法（当該層・当該副走査方向位置での当該主走査方向の寸法）で決まる端部に至ると、ノズル（または受け台）を副走査方向（Y方向）へ所定の微小距離移動させ、次に、主走査方向に沿う反対方向（-X方向）へ移動させるという処理を、目的とする立体造形物の寸法（当該層・当該副走査方向の寸法）で決まる副走査範囲まで繰り返して第1層を形成する。次に、第1層の主走査方向と交差する方向を主走査方向として、同様に処理して、第2層を形成する。かかる処理を、目的とする立体造形物の高さで決まる範囲までくりかえすことにより、立体造形物を形成する方法である。なお、前記熱溶解積層法における近赤外線の照射は、別のタイミングで行われてもよく、具体的には、吐出前の近赤外線硬化型組成物を溶融状態にするために行われてもよい。

[0147] 前記光源としては、特に限定はないが近赤外線レーザー、近赤外線発光ダイオード（N I R - L E D）、ハロゲンランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

前記近赤外線レーザーとしては、レーザー光として近赤外線を照射できるものであればよく、特に限定はないが、半導体レーザー、Y A Gレーザー等を用いることができる。

[0148] また、近赤外線硬化型組成物に照射される時点の近赤外線の出力は、0.01～100Wであることが好ましく、0.1～50Wであることがより好

ましい。また、近赤外線硬化型組成物に照射される時点の近赤外線の単位面積当たりの照射エネルギーは、 $0.01 \sim 10000 \text{ mW/mm}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 1000 \text{ mW/mm}^2$ であることがより好ましい。

[0149] また、近赤外線の照射時間は、近赤外線の出力によっても異なるが、通常は一か所あたり $1 \sim 600$ 秒であり、好ましくは $2 \sim 300$ 秒である。上述の近赤外線硬化型組成物を用いることにより、短時間で硬化することが可能である。

[0150] 本発明の立体造形物は、近赤外線硬化型組成物の組成を適宜選択することにより、製品や部品などの試作やモックアップ、建築模型、術前検討用モデル等の各種立体造形物として得ることが可能である。

実施例

[0151] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例、比較例において照射したレーザー光はすべて、レーザー装置 (JenLas fiber ns 40-advanced) (イエナオプティック社製) を用いた。該装置は、Output power: 40 W (最大値)、Centre wave length: 1062 nm 、Beam diameter: 1.15 mm であった。

[0152] なお、実施例 1～6、比較例 1～4 では、レーザー光の照射は、被照射物への照射距離が 3 cm 、被照射物に照射される時点のビーム径が約 8 mm (7 倍拡大) となる条件で行った。拡大後の照射エネルギーは約 1.5 W であった。

[0153] なお、実施例 7～14 では、レーザー光の照射は、被照射物への照射距離が 3 cm 、被照射物に照射される時点のビーム径が約 8 mm (7 倍拡大) となる条件で行った。拡大後の照射エネルギーは約 2.6 W であった。

[0154] [製造例 1] (ブチルホスホン酸銅塩/リン酸系分散剤の製造)

フラスコに、 19.92 g のブチルホスホン酸、 7.5 g のリン酸系分散剤、 99.61 g のエタノールを入れ溶解させた (A 液)。

[0155] 反応容器に、30.00gの酢酸銅(Ⅰ)一水和物、1650gのエタノールを入れ溶解させ、室温攪拌下、A液を滴下した。

1時間後、溶媒を留去し、得られた固形物に300gのトルエンを添加して、超音波処理を行った。トルエンを留去し、得られた固形物に300gのトルエンを添加して、超音波処理を行った。

[0156] 得られた銅塩分散液のうち、11.25g(ブチルホスホン酸銅塩：分散剤：トルエン=1：0.25：10)を反応容器に量りとり、20gのトルエンを加えて希釈した。室温攪拌下、0.0208gのブチルホスホン酸のエタノール溶液(10g)を滴下した。

[0157] 4時間後、溶媒を留去し、得られた固形物(ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤)(近赤外線吸収剤)に20gのトルエンを添加して、超音波処理を行った。トルエンを留去し、得られた固形物に20gのトルエンを添加して、超音波処理を行い、ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤(近赤外線吸収剤)を銅塩微粒子として含むトルエン分散液を得た。該分散液中の銅塩微粒子の平均粒径は53nmであった。なお、平均粒径はELS Z-2(大塚電子株式会社製)を用いて測定した。

[0158] [実施例1]

25質量部の製造例1で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液(ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤1.5質量部)を、75質量部の市販の一液熱硬化型インク(メジウム)に添加し、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク(近赤外線照射型インク1)を作製した。

[0159] なお前記市販の一液熱硬化型インク(メジウム)の組成は、シリカ0-10%、合成樹脂30-60%、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート10-20%、石油ナフサ1-5%、トリメチルベンゼン1-5%、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート1-10%、酢酸エチル1-5%、キシレン0.3%未満、エチルベンゼン0.3%未満であり、150℃30分以上に加熱しないと硬化しないと記載されている。

[0160] 前記近赤外線照射型インク1をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外

線照射型インク 1 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 1 は照射から 2 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.1 mm で、ガラスに接着して剥がれなかった。

[0161] 〔実施例 2〕

2.5 質量部の製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液（ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤 1.5 質量部）を、7.5 質量部の市販の一液熱硬化型インク（白）に添加し、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク（近赤外線照射型インク 2）を作製した。

[0162] なお前記市販の一液熱硬化型インク（白）の組成は、シリカ 0-10%、酸化チタン 30-40%、合成樹脂 30-60%、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 10-20%、石油ナフサ 1-5%、トリメチルベンゼン 1-5%、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 1-10%、酢酸エチル 1-5%、キシレン 0.3%未満、エチルベンゼン 0.3%未満であり、150℃30分以上に加熱しないと硬化しないと記載されている。

[0163] 前記近赤外線照射型インク 2 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 2 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 2 は照射から 2 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.1 mm で、ガラスに接着して剥がれなかった。

[0164] 〔実施例 3〕

2.5 質量部の製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液（ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤 1.5 質量部）を、7.5 質量部の市販の一液熱硬化型インク（紅）に添加し、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク（近赤外線照射型インク 3）を作製した。

[0165] なお前記市販の一液熱硬化型インク（紅）の組成は、顔料 0-40%、合成樹脂 30-60%、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 10-20%、石油ナフサ 1-5%、トリメチルベンゼン 1-5%、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 1-10%、酢酸エチル 1-5

％、キシレン 0.3％未満、エチルベンゼン 0.3％未満であり、150℃ 30分以上に加熱しないと硬化しないと記載されている。

[0166] 前記近赤外線照射型インク 3 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 3 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 3 は照射から 2 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.1 mm で、ガラスに接着して剥がれなかった。

[0167] [実施例 4]

25 質量部の製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液（ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤 1.5 質量部）を、75 質量部の市販の一液熱硬化型インク（紫）に添加し、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク（近赤外線照射型インク 4）を作製した。

[0168] なお前記市販の一液熱硬化型インク（紫）の組成は、顔料 0-40％、合成樹脂 30-60％、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 10-20％、石油ナフサ 1-5％、トリメチルベンゼン 1-5％、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 1-10％、酢酸エチル 1-5％、キシレン 0.3％未満、エチルベンゼン 0.3％未満であり、150℃ 30分以上に加熱しないと硬化しないと記載されている。

[0169] 前記近赤外線照射型インク 4 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 4 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 4 は照射から 2 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.1 mm で、ガラスに接着して剥がれなかった。

[0170] [実施例 5]

25 質量部の製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液（ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤 1.5 質量部）を、75 質量部の市販の一液熱硬化型インク（藍）に添加し、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク（近赤外線照射型インク 5）を作製した。

[0171] なお前記市販の一液熱硬化型インク（藍）の組成は、銅及びその化合物 1-10％、合成樹脂 30-60％、ジエチレングリコールモノエチルエーテ

ルアセテート 10-20%、石油ナフサ 1-5%、トリメチルベンゼン 1-5%、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 1-10%、酢酸エチル 1-5%、キシレン 0.3%未満、エチルベンゼン 0.3%未満であり、150℃30分以上に加熱しないと硬化しないと記載されている。

[0172] 前記近赤外線照射型インク 5 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 5 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 5 は照射から 1 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.1 mm で、ガラスに接着して剥がれなかった。

[0173] [実施例 6]

25 質量部の製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液（ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤 1.5 質量部）を、75 質量部の市販の一液熱硬化型インク（黒）に添加し、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク（近赤外線照射型インク 6）を作製した。

[0174] なお前記市販の一液熱硬化型インク（黒）の組成は、カーボンブラック 1-10%、合成樹脂 30-60%、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 10-20%、石油ナフサ 1-5%、トリメチルベンゼン 1-5%、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート 1-10%、酢酸エチル 1-5%、キシレン 0.3%未満、エチルベンゼン 0.3%未満であり、150℃30分以上に加熱しないと硬化しないと記載されている。

[0175] 前記近赤外線照射型インク 6 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 6 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 6 は照射から 1 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.1 mm で、ガラスに接着して剥がれなかった。

[0176] [比較例 1～4]

実施例 1～4 で使用した一液熱硬化型インクに、製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液を加えずに、ガラス上に塗布し、塗布面から市販インクに向かってレーザー光の照射を行ったが、硬化しなかった。

[0177] なお、比較例 1 では一液熱硬化型インク（メジウム）、比較例 2 では一液

熱硬化型インク（白）、比較例 3 では、一液熱硬化型インク（紅）、比較例 4 では一液熱硬化型インク（紫）を用いた。

[0178] 〔実施例 7〕

バイアル中に、0.8 g のペンタエリスリトールトリアクリレート、0.7 g のウレタンアクリレート、0.1 g のエトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、0.04 g のパーブチルー O（重合開始剤）、0.5 g の製造例 1 で得られた近赤外線吸収剤を含むトルエン分散液（ブチルホスホン酸銅塩／リン酸系分散剤 0.03 g）を量りとり、スパチュラで混合して、銅塩含有熱硬化型インク（近赤外線照射型インク 7）を作製した。

[0179] 前記近赤外線照射型インク 7 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 7 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 7 は照射から 1 分程度で硬化することを確認した。また、硬化したインクの膜厚は 0.27 mm で無色であった。

[0180] ガラス上に前記近赤外線照射型インク 7 を、塗布、硬化することにより得られた積層体の透過光スペクトルを得た。透過光スペクトルの測定は分光光度計（U-4100 形、（株）日立製作所製）を使用しておこない、波長 2500 nm～180 nm の範囲について測定を行った。波長 300～2100 nm における透過光スペクトルを図 1 に示す。

[0181] 該透過光スペクトルより、得られた積層体は可視光の透過性に優れることがわかる。これは本発明で用いた近赤外線吸収剤が、透明性に優れる（可視光の透過性に優れる）ことが一因である。

[0182] 〔実施例 8〕

100 質量部の上記近赤外線照射型インク 7 に 10 質量部の PC Cyan 2P（日本化薬株式会社製、カラーフィルター用色素）を添加して混合し、近赤外線照射型インク 8 を作製した。

[0183] 前記近赤外線照射型インク 8 をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク 8 に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク 8 は照射から 1 分程度で硬化することを確認した。

[0184] 〔実施例 9〕

100質量部の上記近赤外線照射型インク7に10質量部のPC Green FOP（日本化薬株式会社製、カラーフィルター用染料）を添加して混合し、近赤外線照射型インク9を作製した。

[0185] 前記近赤外線照射型インク9をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク9に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク9は照射から1分程度で硬化することを確認した。

[0186] 〔実施例 10〕

100質量部の上記近赤外線照射型インク7に10質量部のPC Yellow 42P（日本化薬株式会社製、カラーフィルター用色素）を添加して混合し、近赤外線照射型インク10を作製した。

[0187] 前記近赤外線照射型インク10をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク10に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク10は照射から5分程度で硬化することを確認した。

[0188] 〔実施例 11〕

100質量部の上記近赤外線照射型インク7に10質量部のPC Magenta 10P（日本化薬株式会社製、水溶性色素）を添加して混合し、近赤外線照射型インク11を作製した。

[0189] 前記近赤外線照射型インク11をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク11に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク11は照射から5分程度で硬化することを確認した。

[0190] 〔実施例 12〕

100質量部の上記近赤外線照射型インク7に10質量部のベンゾフェノン系紫外線吸収剤を添加して混合し、近赤外線照射型インク12を作製した。

[0191] 前記近赤外線照射型インク12をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク12に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク12は照射から2分程度で硬化することを確認した。

[0192] 〔実施例 1 3〕

100質量部の上記近赤外線照射型インク7に10質量部のPC Magenta 10P（日本化薬株式会社製、水溶性色素）、10質量部のトリアゾール系紫外線吸収剤を添加して混合し、近赤外線照射型インク13を作製した。

[0193] 前記近赤外線照射型インク13をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク13に向かってレーザー光の照射を行ったところ、前記近赤外線照射型インク13は照射から5分程度で硬化することを確認した。

[0194] 〔実施例 1 4〕

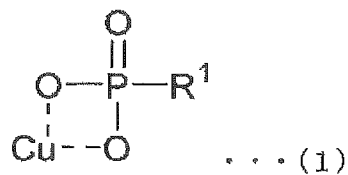
前記近赤外線照射型インク7をガラス上に塗布し、塗布面から前記近赤外線照射型インク7に向かってレーザー光の照射を行う操作を、5回繰り返しおこない、近赤外線照射型インク7の重ね塗りを行ったところ、前記近赤外線照射型インク7は厚み5mmまで積層硬化することができた。

請求の範囲

【請求項1】 少なくとも下記一般式（1）で表されるホスホン酸銅塩を含む近赤外線吸収剤と、

樹脂および重合することによりポリマーとなる化合物から選択される少なくとも一種の成分とを含むインクまたは塗料として用いられる近赤外線硬化型組成物。

【化1】

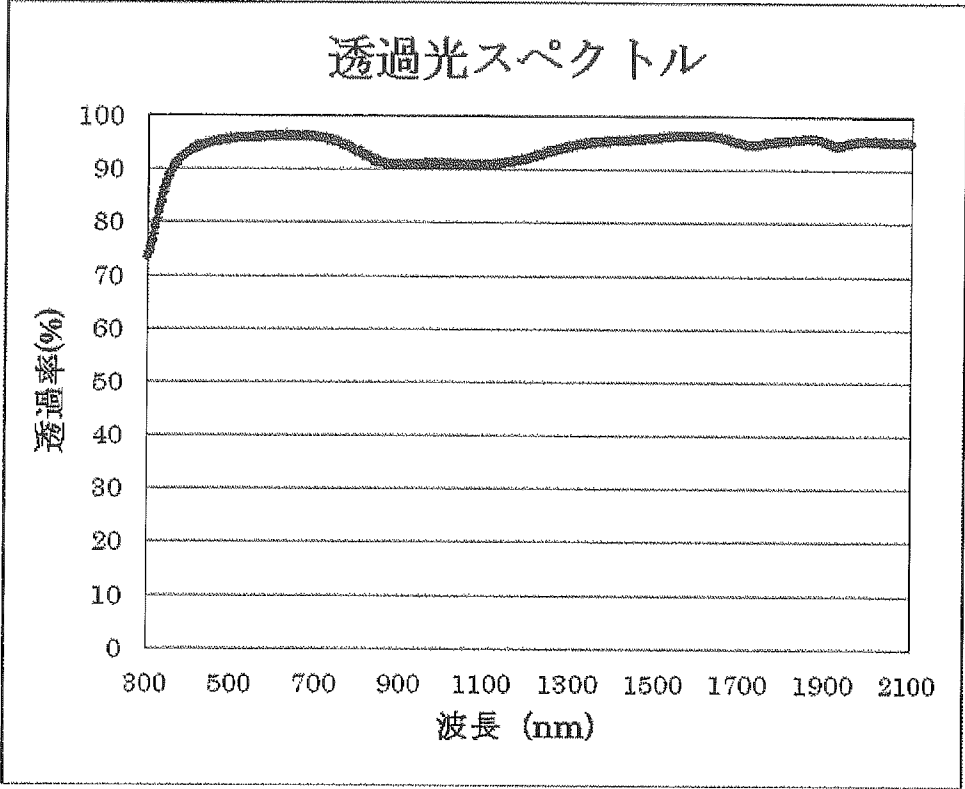


〔式中、 R^1 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^{11}$ で表される1価の基であり、 R^{11} は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、または炭素数1～20のフッ素化アルキル基を示す。〕

【請求項2】 請求項1に記載の近赤外線硬化型組成物を基材上に印刷または塗布し、次いで該近赤外線硬化型組成物に近赤外線を照射し、硬化させることにより得られる積層物。

【請求項3】 請求項1に記載の近赤外線硬化型組成物を、近赤外線を用いた光造形法により、射出、硬化することにより得られる立体造形物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/101(2014.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B29C67/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/101, B05D3/02, B05D7/24, B29C67/00, B32B27/16, B32B27/18, C09D7/12, C09D201/00, C09K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-526379 A (BASF AG.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims; paragraphs [0002] to [0012]; examples & JP 4855383 B & US 2007/0277700 A1 & US 2011/0064884 A1 & WO 2005/085372 A1 & DE 102004011347 A1 & CA 2557787 A1	1-3
Y	JP 2012-201865 A (Kureha Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2012-185385 A (Kureha Corp.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; paragraph [0060]; examples (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April 2015 (03.04.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050161

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-006101 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2012-201686 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; paragraphs [0001] to [0003]; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2011-503274 A (BASF SE), 27 January 2011 (27.01.2011), claims; examples & JP 2011-504157 A & JP 5322121 B & US 2010/0310787 A1 & US 2011/0024667 A1 & WO 2009/059900 A2 & WO 2009/059901 A2 & EP 2682265 A1 & EP 2684691 A1 & KR 10-2010-0076060 A & CN 101848811 A & CN 101848865 A & KR 10-2010-0088149 A & CN 102942818 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/101(2014.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B29C67/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/101, B05D3/02, B05D7/24, B29C67/00, B32B27/16, B32B27/18, C09D7/12, C09D201/00, C09K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-526379 A（ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト） 2007.09.13, 特許請求の範囲、【0002】－【0012】、実施例等 & JP 4855383 B & US 2007/0277700 A1 & US 2011/0064884 A1 & WO 2005/085372 A1 & DE 102004011347 A1 & CA 2557787 A1	1-3
Y	JP 2012-201865 A（株式会社クレハ）2012.10.22, 特許請求の範囲、実施例等 （ファミリーなし）	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 恵理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

4 7 6 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-185385 A (株式会社クレハ) 2012. 09. 27, 特許請求の範囲、【0060】、実施例等 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2002-006101 A (呉羽化学工業株式会社) 2002. 01. 09, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2012-201686 A (旭硝子株式会社) 2012. 10. 22, 特許請求の範囲、【0001】 - 【0003】、実施例等 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2011-503274 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2011. 01. 27, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 2011-504157 A & JP 5322121 B & US 2010/0310787 A1 & US 2011/0024667 A1 & WO 2009/059900 A2 & WO 2009/059901 A2 & EP 2682265 A1 & EP 2684691 A1 & KR 10-2010-0076060 A & CN 101848811 A & CN 101848865 A & KR 10-2010-0088149 A & CN 102942818 A	1-3