

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-140751

(P2017-140751A)

(43) 公開日 平成29年8月17日(2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A	2 C 0 5 6
C 0 9 D 11/38 (2014.01)	C 0 9 D 11/38	2 H 1 8 6
C 0 9 D 11/101 (2014.01)	C 0 9 D 11/101	4 J 0 3 9
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 1 2 9	
	B 4 1 M 5/00 E	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-22992 (P2016-22992)
 (22) 出願日 平成28年2月9日 (2016.2.9)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100116481
 弁理士 岡本 利郎
 (72) 発明者 吉野 美枝
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 平岡 孝朗
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 飯尾 雅人
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性インクを用いるインクジェット印刷装置及び硬化物

(57) 【要約】

【課題】 スプレー塗装などの大規模な設備を用いることなく小型で簡便に塗工ができるインクジェット方式の印刷において、種々の基材に対して良好な密着性を示す光重合性インクの効率的な硬化手段を備えたインクジェット印刷装置の提供。

【解決手段】 少なくともn-ペンチルメタクリレートとポリマー成分とを含む光重合性インクを用いて印刷する装置であって、少なくとも紫外線照射手段を備え、UVA領域（波長：320nm～390nm）の紫外光による1回の光照射において、積算光量が1.8 J/cm²である場合に厚さ0.5mmのステンレス板の温度を23℃から36℃以上まで上昇させることができるインクジェット印刷装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも n -ペンチルメタクリレートとポリマー成分とを含む光重合性インクを用いて印刷する装置であって、少なくとも紫外線照射手段を備え、UVA 領域（波長：320 nm～390 nm）の紫外光による 1 回の光照射において、積算光量が 1.8 J/cm^2 である場合に厚さ 0.5 mm のステンレス板の温度を 23℃ から 36℃ 以上まで上昇させることができることを特徴とするインクジェット印刷装置。

【請求項 2】

前記ステンレス板の温度を、23℃ から 43℃ 以上まで上昇させることができることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット印刷装置。

10

【請求項 3】

前記ステンレス板の温度を、23℃ から 54℃ 以上まで上昇させることができることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット印刷装置。

【請求項 4】

前記光重合性インクが、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドから選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のインクジェット印刷装置。

20

【請求項 5】

少なくとも n -ペンチルメタクリレートとポリマー成分とを含む光重合性インクを基材上に塗布し、該インクに対し、紫外線照射装置を用いた UVA 領域（波長：320 nm～390 nm）の紫外光による 1 回の光照射において、積算光量が 1.8 J/cm^2 である場合に、厚さ 0.5 mm のステンレス板の温度を 23℃ から 36℃ 以上まで上昇させることができる照射条件で光照射して作製した硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光重合性インクを用いるインクジェット印刷装置及び硬化物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

(メタ)アクリル酸エステルを用いた光重合性インクジェットインクは広く知られている(特許文献 1 など)。また、光重合性インクにポリマー成分を配合することにより塗膜に様々な機能を付与することも公知である(特許文献 2 など)。

ポリマー成分を配合することの利点の一つとして、液が浸透し難く、比較的平滑で塗膜の密着性を確保し難いプラスチック材料などの基材に対しても十分な密着性を確保できる点がある。しかし、光重合性インクジェットインクにポリマー成分を配合する場合には、ポリマー成分の配合に伴う粘度増加が著しいため、インクのベースとなるモノマー材料として十分に低粘度なものを使用しないと、吐出可能な範囲に低粘度化することが難しい。

40

しかし、従来の光重合性インクジェットインクに使用されているモノマーの多くは毒性を有し、特に安価で容易に調達可能な(メタ)アクリル酸エステルであって十分に低粘度のものは、皮膚に触れるとアレルギーを引き起こす皮膚感さ性について殆どが高い毒性を有している。したがって、皮膚感さ性に問題がなく、ポリマー成分を配合してもなお室温で吐出できる程度に十分に低粘度な光重合性インクジェットインクを得ることは難しく、有効な解決手段は存在しなかった。そこで、本発明者らは鋭意検討を行い、特許文献 3 に係るインクを見出したが、このインクをより効率的に硬化乾燥させる方法について検討する必要があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0003】

本発明は、スプレー塗装などの大規模な設備を用いることなく小型で簡便に塗工ができるインクジェット方式の印刷において、ポリマー成分を含み種々の基材に対して良好な密着性を示す光重合性インクを効率的に硬化できる手段を備えたインクジェット印刷装置の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

上記課題は、次の1)の発明によって解決される。

1) 少なくともn-ペンチルメタクリレートとポリマー成分とを含む光重合性インクを用いて印刷する装置であって、少なくとも紫外線照射手段を備え、UVA領域(波長: 320nm~390nm)の紫外光による1回の光照射において、積算光量が 1.8 J/cm^2 である場合に厚さ0.5mmのステンレス板の温度を23℃から36℃以上まで上昇させることができることを特徴とするインクジェット印刷装置。

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、スプレー塗装などの大規模な設備を用いることなく小型で簡便に塗工ができるインクジェット方式の印刷において、ポリマー成分を含み種々の基材に対して良好な密着性を示す光重合性インクを効率的に硬化できる手段を備えたインクジェット印刷装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】本発明のインクジェット印刷装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明のインクジェット印刷装置に係る3次元立体像の形成装置の一例を示す概略図である。

【図3】本発明のインクジェット印刷装置に係る3次元立体像の形成装置の他の例を示す概略図である。(A)貯留プール(収容部)1中の光重合性インク5に、紫外線4を照射して、硬化層6を可動ステージ3上に形成する様子を示す概略図である。(B)硬化層6が所定形状になった状態を示す概略図である。(C)硬化層6が所定形状になった後、可動ステージ3を所定の高さ分、降下させる様子を示す概略図である。(D)貯留プール(収容部)1中の光重合性インク5に、硬化層6が所定形状になるまで紫外線4を照射し、硬化層6を積層する様子を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、上記本発明1)について詳しく説明するが、本発明1)の実施の形態には、次の2)~5)も含まれるので、これらについても併せて説明する。

2) 前記ステンレス板の温度を、23℃から43℃以上まで上昇させることができることを特徴とする1)に記載のインクジェット印刷装置。

3) 前記ステンレス板の温度を、23℃から54℃以上まで上昇させることができることを特徴とする1)に記載のインクジェット印刷装置。

4) 前記光重合性インクが、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドから選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする1)~3)のいずれかに記載のインクジェット印刷装置。

5) 少なくともn-ペンチルメタクリレートとポリマー成分とを含む光重合性インクを基材上に塗布し、該インクに対し、紫外線照射装置を用いたUVA領域(波長: 320nm~390nm)の紫外光による1回の光照射において、積算光量が 1.8 J/cm^2 である場合に、厚さ0.5mmのステンレス板の温度を23℃から36℃以上まで上昇させることができる照射条件で光照射して作製した硬化物。

【0008】

前述したように、発明者らは特許文献3のような基材に対して良好な密着性を示すインクを見出した。このインクは既存の光重合性インクの課題であった皮膚感さ性という毒性についても問題のない材料だけで構成していることが特徴であり、皮膚感さ性の程度を示すSI値の詳細は特許文献3に記載したとおりである。しかし、一般的にアクリル酸エステルよりも重合反応性に乏しいとされるメタクリル酸エステルが主成分である上に、重合に関与しないポリマー成分を含むため、潜在的に硬化しにくい要因を抱えている。そこで、このインクをより効率的に硬化乾燥させるため、硬化光源である紫外線照射装置に着目し、発生する熱を有効活用することについて検討した結果、本発明に至った。

【0009】

皮膚感さ性が陰性である光重合性モノマーとは、次の(1)～(3)の少なくとも一つに該当する化合物を言う。

(1) LLNA法(Local Lymph Node Assay)による皮膚感さ性試験において、感さ性の程度を示すStimulation Index(SI値)が3未満である化合物

(2) MSDS(化学物質安全性データシート)において、「皮膚感さ性陰性」又は「皮膚感さ性なし」と評価された化合物

(3) 文献「例えば、Contact Dermatitis 8 223-235(1982)」において「皮膚感さ性陰性」又は「皮膚感さ性なし」と評価された化合物

(1)については、例えば「機能材料」2005年9月号、Vol. 25、No. 9、P55にも示されるように、SI値が3未満の場合に皮膚感さ性が陰性であると判断される。SI値が低いほど皮膚感さ性が低いことになるから、本発明ではSI値がなるべく低いモノマーを用いることが好ましく、3未満、好ましくは2以下、更に好ましくは1.6以下のものを用いる。

【0010】

本発明で用いる光重合性インクは、皮膚感作性が陰性であることが望ましい。皮膚感さ性が陰性であって、安価で容易に調達可能な単官能モノマーとしては、 α -ブチルメタクリレート、 n -ペンチルメタクリレート、 n -ヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。また、同じく皮膚感さ性が陰性であって、安価で容易に調達可能な多官能モノマーとしては、グリセロールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノ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、トリメチロールプロパントリメタクリレート(アルキレンオキサイド変性したものでもよい)などが挙げられる。

【0011】

また、単体では皮膚感さ性に多少問題があったり、皮膚感さ性が未確認の化合物でも、必要に応じて皮膚感さ性が陰性のものに加えて使用可能である。その例としては、以下のような(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテルが挙げられる。

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、 γ -ブチロラクトンアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ホルマール化トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート〔 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{(OC}_2\text{H}_4)_n-\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=9$)、同($n=14$)、同($n=23$)〕、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート〔 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{(OC}_3\text{H}_6)_n-\text{OCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=7$)〕、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレー

10

20

30

40

50

ト、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、プロピレンオキサイド変性テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセリルトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエステルトリ(メタ)アクリレート、ポリエステルテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルペンタ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、ポリウレタンジ(メタ)アクリレート、ポリウレタントリ(メタ)アクリレート、ポリウレタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリウレタンペンタ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジシクロペンタジエンビニルエーテル、トリシクロデカンビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、エチルオキセタンメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなど。

【0012】

本発明で用いるインクには光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましく、更に皮膚感さ性が陰性の光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミドとその誘導体、及びビニルエーテル化合物は、イオン重合性も有することが知られている。しかし、イオン重合開始剤は一般に高価である上に、光を照射しない状態でも僅かに強酸・強アルカリを発生させるため、インクジェット塗工システム内のインク供給経路において耐酸・耐アルカリ性を持たせるなどの特別な配慮が必要となる。そのため、インクジェット塗工システムを構成する部材の選定に制約が生じる。これに対し、本発明で用いるインクは、安価で強酸・強アルカリを発生しない光ラジカル重合開始剤を使用することができるので、インクを安価に製造することができ、インクジェット塗工システムの部材選定も容易となる。もちろん電子線や α 、 β 、 γ 線、X線などの高エネルギーな光源を使用する場合においては、重合開始剤を使用せずに重合させることができるが、これは一般的に公知の事項であり、ここでは説明を省略する。

【0013】

光ラジカル重合開始剤としては、分子開裂型光重合開始剤や水素引抜き型光重合開始剤がある。

分子開裂型光重合開始剤の例としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシックアシッドメチルエステル、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフォスフィンオキサイド、1,2-オクタジオン-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]フェニルメタノンなどが挙げられる。

【0014】

10

水索引抜き型光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾイルベンゾエイト、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、フェニルベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物が挙げられる。

また重合促進剤としてアミンを併用することもできる。その例としては、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などが挙げられる。

【0015】

20

光重合性インクに含まれるポリマー成分は、印刷する基材に対する密着性を向上させるために加える。これにより、比較的平滑で塗膜の密着性を確保し難いプラスチック材料などの基材に対しても十分な密着性を確保できる。なお、ポリマー成分は高分子量であるため皮膚を通過することが困難であり、通常は皮膚感さ性を有しない。

ポリマー成分は前述したモノマー成分に対して良好な溶解性を有している必要がある。そのため架橋構造を持つものは不適であり鎖状のものが望ましい。また、鎖状であっても分子量が過度に大きいものは、インクに溶解させる際に作業性を著しく損なうため好ましくなく、質量平均分子量が10万未満のものが好ましい。更に溶解性についてはポリマーがあまり剛直でないことや結晶性が高すぎないことも重要であり、加えて実用的には安価で容易に調達できることも重要である。これらの点を踏まえると、ポリマー種としては、スチレン、スチレン誘導体、アクリル酸エステル、アクリル酸から選ばれた少なくとも1種からなる重合体又は共重合体や塩素化ポリオレフィンが好ましい。ビニル系モノマー、アクリルアミドやその誘導体を含む重合体、ポリウレタンやポリエステルなども使用できるが、分子量が小さい方が好ましいことを考慮すると、印刷塗工したものを立体的に積み重ねるなどの運用を想定した場合、ガラス転移温度が高いポリマーの方がインクの硬化塗膜表面にべたつき感が生じにくいので望ましい。したがって、前述したスチレン等からなる重合体又は共重合体や塩素化ポリオレフィンが好ましい。なお、前述したモノマーのt-ブチルメタクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレートは疎水性が強いため、溶解性の面からポリマー成分は極性基を多く含まない方がよく、酸価としては108mg KOH/g以下が望ましい。

30

40

【0016】

更に、必要に応じて、4-メトキシ-1-ナフトール、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、ジ-t-ブチルヒドロキノン、メトキノン、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(α-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、p-ベンゾキノン、ジ-t-ブチルジフェニルアミン、9,10-ジ-n-ブトキシシアントラセン、4,4'-[1,10-ジオキソ-1,10-デカンジイルビス(オキシ)]ビス[2,2,6,6-テトラメチル]-1-ピペリジニルオキシなどの重合禁止剤や、ポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有する高級脂肪酸エステル、側鎖又は末端にポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基を有するポリジメチルシロキサン化合物、ポリエーテル、アミノ基、カルボキシル基、水酸基

50

を有するフルオロアルキル化合物などの界面活性剤や、極性基含有高分子顔料分散剤などを用いることができる。

【0017】

<紫外線>

本発明では光重合性インクを硬化させるために紫外線を用いる。紫外線照射については、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。更に、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。

【0018】

<色材>

本発明で用いる光重合性インクは、色材を含有していてもよい。色材としては、本発明で用いるインク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、金や銀等の光沢色、などを付与する種々の顔料や染料を用いることができる。色材の含有量は、所望の色濃度やインク中における分散性等を考慮して適宜決定すればよく、特に限定されないが、インクの総質量（100質量%）に対して、0.1～20質量%であることが好ましい。なお、本発明で用いる光重合性インクは、色材を含まず無色透明であってもよく、その場合には、例えば、画像を保護するためのオーバーコート層として好適である。

顔料としては、無機顔料又は有機顔料を使用することができ、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

無機顔料としては、例えば、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C.I.ピグメントブラック7）類、酸化鉄、酸化チタンを使用することができる。

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、昼光蛍光顔料が挙げられる。

また、顔料の分散性をより良好なものとするため、分散剤を更に含んでもよい。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が挙げられる。

染料としては、例えば、酸性染料、直接染料、反応性染料、及び塩基性染料が使用可能であり、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

<有機溶媒>

本発明で用いる光重合性インクは、有機溶媒を含んでもよいが、可能であれば含まない方が好ましい。有機溶媒、特に揮発性の有機溶媒を含まない（VOC（Volatile Organic Compounds）フリー）インクであれば、当該インクを扱う場所の安全性がより高まり、環境汚染防止を図ることも可能となる。なお、「有機溶媒」とは、例えば、エーテル、ケトン、キシレン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、トルエンなどの一般的な非反応性の有機溶媒を意味するものであり、反応性モノマーとは区別すべきものである。また、有機溶媒を「含まない」とは、実質的に含まないことを意味し、0.1質量%未満であることが好ましい。

【0020】

<その他の成分>

本発明で用いる光重合性インクは、必要に応じてその他の公知の成分を含んでもよい。その他成分としては、特に制限されないが、例えば、従来公知の、界面活性剤、重合禁止剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、浸透促進剤、湿潤剤（保湿剤）、定着剤、粘度

10

20

30

40

50

安定化剤、防黴剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、キレート剤、pH調整剤、及び増粘剤などが挙げられる。

【0021】

＜光重合性インクの調製＞

本発明で用いる光重合性インクは、上述した各種成分を用いて作製することができ、その調製手段や条件は特に限定されないが、例えば、重合性モノマー、顔料、分散剤等をボールミル、キティーミル、ディスクミル、ピンミル、ダイノームルなどの分散機に投入し、分散させて顔料分散液を調製し、当該顔料分散液に更に重合性モノマー、開始剤、重合禁止剤、界面活性剤などを混合させることにより調製することができる。

【0022】

＜粘度＞

本発明で用いる光重合性インクの粘度は、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、当該インク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3～40mPa・sが好ましく、5～15mPa・sがより好ましく、6～12mPa・s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、上記粘度は、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℃～65℃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-150IIIを用いることができる。

【0023】

＜用途＞

本発明で用いる光重合性インクの用途は、一般に光重合性インク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、各種光学材料などが挙げられる。

更に、本発明で用いる光重合性インクは、2次元の文字や画像、各種基材への意匠塗膜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。この立体造形用材料は、例えば、粉体層の硬化と積層を繰り返して立体造形を行う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用いてもよく、また、図2や図3に示すような積層造形法(光造形法)において用いる立体構成材料(モデル材)や支持部材(サポート材)として用いてもよい。なお、図2は、本発明で用いる光重合性インクを所定領域に吐出し、紫外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方法であり(詳細は後述)、図3は、本発明で用いる光重合性インク5の貯留プール(収容部)1に紫外線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方法である。

本発明で用いる光重合性インクを用いて立体造形物を造形するための立体造形装置としては、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、該インクの収容手段、供給手段、吐出手段や紫外線照射手段等を備えるものが挙げられる。

また、本発明は、光重合性インクを硬化させて得られた硬化物や当該硬化物が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することが必要な用途に好適に使用される。

上記基材としては、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、紙、糸、繊維、布帛、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、セラミックス、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。

【0024】

<インクの収容容器>

本発明で用いるインクの収容容器は、光重合性インクが収容された状態の容器を意味し、上記のような用途に供する際に好適である。例えば、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、又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。

【0025】

10

<インクジェット印刷方法、インクジェット印刷装置>

本発明のインクジェット印刷方法は、少なくとも本発明で用いる光重合性インクを硬化させるために紫外線を照射する照射工程を有し、本発明のインクジェット印刷装置は、紫外線照射手段と、本発明で用いる光重合性インクを収容するための収容部とを備えているが、該収容部には前記したインクの収容容器を収容してもよい。更に、光重合性インクを吐出する吐出工程、吐出手段を有していてもよい。吐出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。

【0026】

図1は、本発明のインクジェット印刷装置の一例を示す概略図である。

20

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色の光重合性インクのインクカートリッジと吐出ヘッドを備える印刷ユニット23の各色のインクジェット吐出部23a、23b、23c、23dにより、供給ロール21から供給された記録媒体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から紫外線を照射して硬化させ、カラー画像を形成する。また印刷の高速化などに際し、各色を印刷する毎に紫外線を照射すれば、より高い硬化性が得られる。その後、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。各色のインクジェット吐出部23a、23b、23c、23dには、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、接触又は非接触で記録媒体を室温程度まで冷却する機構を設けてもよい。また、インクジェット記録方式としては、吐出ヘッド幅に応じて間欠的に移動する記録媒体に対し、ヘッドを移動させて記録媒体上にインクを吐出するシリアル方式や、連続的に記録媒体を移動させ、一定の位置に保持されたヘッドから記録媒体上にインクを吐出するライン方式のいずれも適用することができる。

30

【0027】

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、面印刷のみを可能とする構成でも、両面印刷を可能とする構成でもよい。

更に、光源24a、24b、24cからの紫外線照射を微弱にするか又は省略し、複数を印刷した後に、光源24dから紫外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。

40

本発明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により、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。

【0028】

図2は、本発明のインクジェット印刷装置に係る3次元立体像の形成装置の一例を示す概略図である。インクジェット印刷装置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から第一の光重合性インクを、支持体用吐出ヘッドユニット31、32から第一の光重合性インクとは組

50

成が異なる第二の光重合性インクを吐出し、隣接した紫外線照射手段 33、34 で各インク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、第二の光重合性インクを支持体用吐出ヘッドユニット 31、32 から吐出し、紫外線を照射し固化させて溜部を有する第一の支持体層を形成した後、当該溜部に第一の光重合性インクを造形物用吐出ヘッドユニット 30 から吐出し、紫外線を照射し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により、支持体層と造形物層を積層して立体造形物 35 を作製する。その後、必要に応じて支持体積層部 36 を除去する。なお、図 2 では、造形物用吐出ヘッドユニット 30 を 1 つしか設けていないが、2 つ以上設けることもできる。

【0029】

硬化用光源には、UVA、UVB、UVC などの各紫外線領域が発光スペクトルとして出力されるもの、例えば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、無電極 UV ランプ、UV レーザー、キセノンランプ、LED ランプ、殺菌ランプ等を用いる。これらを用いるに当たり、赤外線を積極的に遮断する反射板を用いずに一定光量を照射するには、低照度とし、より少ない UVA 光量とすればよいことが分かった。なお、ここでいう UVA とは紫外光の中でも比較的長波長の 320～390 nm の波長範囲を指す。

硬化用光源には、出力される各領域の発光スペクトルの総出力のパワー変更制御機能が備えられており、0%出力から100%出力まで、インク硬化に必要な膜特性を得るために必要な照射強度、積算光量を任意に変更可能なシステムとなっている。これが照射強度及び積算光量の調節手段となる。

【0030】

図 3 は、本発明のインクジェット印刷装置に係る 3 次元立体像の形成装置の他の例を示す概略図である。この装置では、光重合性インク 5 の貯留プール（収容部）1 に紫外線 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。即ち、図 3（A）のように、貯留プール（収容部）1 中の光重合性インク 5 に紫外線 4 を照射して、硬化層 6 を可動ステージ 3 上に形成する。次に、図 3（B）のように硬化層 6 が所定形状になった後、図 3（C）のように、可動ステージ 3 を所定の高さ分、降下させる。更に、図 3（D）のように、貯留プール（収容部）1 中の光重合性インク 5 に、硬化層 6 が所定形状になるまで紫外線 4 を照射して硬化層 6 を積層し、これを順次繰り返すことによって、立体造形を行なう。

【実施例】

【0031】

以下、実施例及び比較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。

【0032】

図 1 に示す基本構成のインクジェット印刷装置を使用し、インクジェット吐出部 23a と硬化用光源 24a を稼働させて、以下のような印刷テストを行った。

UV 光源としては、次の 3 種類を使用した。

（I）フュージョンシステムズジャパン社製 UV 照射機 Light Hammer 6 「D バルブ」（同社製赤外光カット反射板付）

（II）フュージョンシステムズジャパン社製 UV 照射機 「D バルブ」（同社製反射板付：積極的に赤外光をカットしない）

（III）Integration Technology 社製 UV 照射機 SubZero 「D バルブ」（同社製反射板付：積極的に赤外光をカットしない）

【0033】

前記 3 種類の光源について、照射条件と温度上昇幅（加温効果）の関係を確認した。

即ち、厚さ 0.5 mm のステンレス板を使用し、同一の積算光量となるように照度と搬送速度を調整し、光源直下をベルトコンベア搬送で 1 回通した際のステンレス板の温度上昇幅（℃）を測定した。照度と積算光量は、EIT 社製 UV POWER PUCK II を用いて測定した。

10

20

30

40

50

結果を表1に示すが、同じUV積算光量を与えた場合でも、光源の種類・照度・搬送速度が異なる場合には、温度上昇幅が異なることが分かった。

【0034】

【表1】

UV照射条件	UV光源ランプ種	照度	搬送速度 (m/分)	積算光量	ステンレス板の温度		温度 上昇幅 (°C)
		UVAとして (W/cm ²)		UVAとして (J/cm ²)	UV照射前 (°C)	UV照射後 (°C)	
条件1	I	2.4	6.0	1.8	23	31	8
条件2	I	0.6	1.5		23	36	13
条件3	II	0.6	1.5		23	43	20
条件4	III	0.7	1.6		23	54	31

10

【0035】

実施例1～4、比較例1～3

下記の評価用インクA～Cを用いて硬化性評価を行った。各インクの主成分となるモノマーはメタクリル酸エステルであり、その他の成分も含めていずれも皮膚感さ性は陰性である。なお、前述したようにポリマー成分は、分子量が大きく皮膚を通過することは困難なため、通常は皮膚感さ性を有しない。

20

【0036】

(評価用インクA)

- ・n-ペンチルメタクリレート…70重量部
Zhangjiagang Render Chemical社製「n-Amyl Methacrylate」(陰性)文献での評価(試験方法:マキシマイゼーション法)
- ・ジエチレングリコールジメタクリレート…15重量部
新中村化学社製「2G」(1.1)
- ・エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート…15重量部
新中村化学社製「TMPT-3EO」(1.0)
- ・スチレンアクリル樹脂…14重量部
BASF社製「JONCRYL 611」(酸価53mg KOH/g 重量平均分子量8100)
- ・塩素化ポリオレフィン…1重量部
東洋紡社製「ハードレンDX-530P」(重量平均分子量40000)
- ・2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン…10重量部
BASF社製「Irgacure 379」(なし)MSDSでの評価(試験方法:OEC Dテストガイドライン406)

30

【0037】

(評価用インクB)

- ・n-ペンチルメタクリレート…70重量部
Zhangjiagang Render Chemical社製「n-Amyl Methacrylate」(陰性)文献での評価(試験方法:マキシマイゼーション法)
- ・グリセロールジメタクリレート…15重量部
新中村化学社製「701」
- ・エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート…15重量部
新中村化学社製「TMPT-3EO」(1.0)
- ・スチレンアクリル樹脂…14重量部
BASF社製「JONCRYL 611」(酸価53mg KOH/g 重量平均分子量8100)

40

50

・塩素化ポリオレフィン…1重量部

東洋紡社製「ハードレンDX-530P」（重量平均分子量40000）

・2-ジメチルアミノ-2-（4-メチルベンジル）-1-（4-モルフォリン-4-イルフェニル）ブタン-1-オン…10重量部

BASF社製「Irgacure 379」（なし）MSDSでの評価（試験方法：OEC Dテストガイドライン406）

【0038】

（評価用インクC）

・n-ペンチルメタクリレート…84重量部

Zhangjiagang Render Chemical社製「n-Amyl Methacrylate」（陰性）文献での評価（試験方法：マキシマイゼーション法）

・ジエチレングリコールジメタクリレート…15重量部

新中村化学社製「2G」（1.1）

・エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリメタクリレート…15重量部

新中村化学社製「TMPT-3EO」（1.0）

・塩素化ポリオレフィン…1重量部

東洋紡社製「ハードレンDX-530P」（重量平均分子量40000）

・2-ジメチルアミノ-2-（4-メチルベンジル）-1-（4-モルフォリン-4-イルフェニル）ブタン-1-オン…10重量部

BASF社製「Irgacure 379」（なし）MSDSでの評価（試験方法：OEC Dテストガイドライン406）

【0039】

操作としては、気泡が入らないようにインクを密封したアルミ製パウチ袋をプラスチック製カートリッジに収納し、このカートリッジが収納できる筐体に、カートリッジからリコープリンティングシステムズ社製GEN4ヘッドに達するまでインク流路を設け、インクジェット吐出を行ってベタ塗膜を作製した。

吐出条件は、インク滴の飛翔速度が7m/sとなるようにヘッドの温度と吐出電圧を調整し、塗膜の平均厚さが8ミクロンとなるように吐出密度を調整した。

硬化は全て1回のUV照射で行い、評価は指触で行った。ベタつきが感じられなくなった状態を一般に呼称されるタックフリーとみなして硬化したと判断した。

結果を表2に示すが、タックフリーに必要なUVA積算光量が少ないほど硬化性が良好である。

なお、基材には、プラスチック基材の中でも熱に弱いとされるポリプロピレンフィルム「東洋紡社製ポリプロピレンフィルムP-2161（60ミクロン厚さ）」を使用した。

【0040】

【表2】

	評価用 インク	UV照射条件	タックフリーに必要な UVA積算光量 (J/cm ²)	UV照射前後の塗工物外観
実施例1	A	(条件2)	1.0	特に変化なし
実施例2	A	(条件3)	0.4	特に変化なし
実施例3	A	(条件4)	0.2	特に変化なし
実施例4	B	(条件3)	0.6	特に変化なし
比較例1	A	(条件1)	3.0	特に変化なし
比較例2	A	(条件4)連続2回繰り返し	判定不能	基材と塗膜が熱で変形し、一部溶融
比較例3	C	(条件4)	判定不能	基材と塗膜が熱で変形し、一部溶融

【0041】

表 2 の実施例 1 ～ 4 の結果から、より温度上昇幅の大きい（加温効果が高い）UV 照射条件を採用すると、より少ない UV A 光量で硬化できることが分かる。

また、比較例 1 は、条件 1 ～ 条件 4 の中で最も温度上昇幅が小さい（加温効果が低い）条件 1 のため、タックフリーに必要な積算光量が 3 J となり、非常に低効率であった。

また、条件 4 を連続 2 回繰り返した比較例 2 では、基材と塗膜が熱で変形し一部溶融してしまった。このように加温効果が過剰な場合には熱により基材と塗膜を損傷してしまうため、使用する基材に応じて、特に熱に弱い生地などの場合には、適切な条件を選定する必要がある。

また、比較例 3 のように、ポリマー成分を含まないインクを用いた場合には、条件 4 であっても、基材と塗膜が熱で変形し一部溶融してしまうことが分かる。

10

【符号の説明】

【0042】

- 1 貯留プール（収容部）
- 3 可動ステージ
- 4 紫外線
- 5 光重合性インク
- 6 硬化層
- 21 供給ロール
- 22 記録媒体
- 23 印刷ユニット
- 23a インクジェット吐出部
- 23b インクジェット吐出部
- 23c インクジェット吐出部
- 23d インクジェット吐出部
- 24a 硬化用光源
- 24b 硬化用光源
- 24c 硬化用光源
- 24d 硬化用光源
- 25 加工ユニット
- 26 印刷物巻取りロール
- 30 造形物用吐出ヘッドユニット
- 31 支持体用吐出ヘッドユニット
- 32 支持体用吐出ヘッドユニット
- 33 紫外線照射手段
- 34 紫外線照射手段
- 35 立体造形物
- 36 支持体積層部
- 37 造形物支持基板
- 38 上下方向に可動なステージ
- 39 インクジェット印刷装置
- A 可動方向
- B 可動方向

20

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

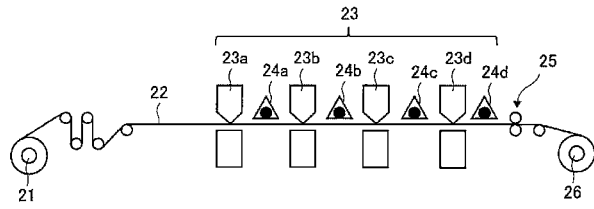
【0043】

【特許文献 1】特許第 4733909 号公報

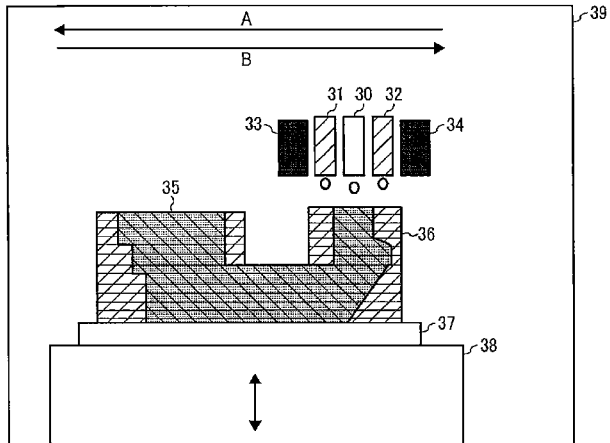
【特許文献 2】特公平 07-10894 号公報

【特許文献 3】特開 2013-249357 号公報

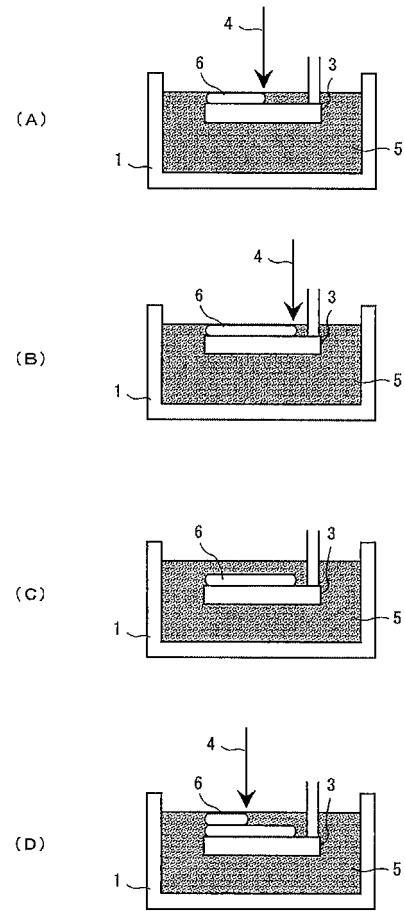
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 三木 大輔

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2C056 FB04 FC02 HA44

2H186 AB11 AB12 AB23 BA08 DA08 FB04 FB15 FB36 FB38 FB44

FB46 FB48

4J039 AD03 AD05 AD09 AD10 AD12 AD21 AE04 AE06 BC16 BE27

EA06 EA10 EA43 GA24