

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-147274

(P2022-147274A)

(43)公開日 令和4年10月6日(2022.10.6)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/30 (2014.01)	C 0 9 D 11/30	2 C 0 5 6
C 0 9 D 11/40 (2014.01)	C 0 9 D 11/40	2 H 1 8 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 1 2 9	4 J 0 3 9
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1	
	B 4 1 J 2/01 1 2 1	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全24頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-48453(P2021-48453)	(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
(22)出願日	令和3年3月23日(2021.3.23)	(74)代理人	100107766 弁理士 伊東 忠重
		(74)代理人	100070150 弁理士 伊東 忠彦
		(74)代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
		(72)発明者	有田 学 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株 株式会社リコー内
		(72)発明者	小林 俊介 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株 株式会社リコー内
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 インクセット、及び積層体の製造方法

(57)【要約】

【課題】高生産性であり、高濃度での発色及び上層の画像の経時での維持に優れる積層体を製造するためのインクセットを提供する。

【解決手段】第一のインク、及び第二のインクを有するインクセットであって、前記第二のインクが、25における粘度が500mPas以上である高粘度成分と、25における粘度が30mPas以下である低粘度成分とを含有し、前記第一のインクの静的表面張力 1 (mN/m)、及び前記第二のインクの静的表面張力 2 (mN/m) が、下記一般式(1)を満たし、

$$-1 \text{ (mN/m)} \quad 1 - 2 \quad 5 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式(1)}$$

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量A(質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力B(mN/m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量C(質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力D(mN/m)が、下記一般式(2)を満たすインクセットである。

【化1】

$$\Sigma A / \Sigma (A / B) - \Sigma C / \Sigma (C / D) \geq 0 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式(2)}$$

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第一のインク、及び第二のインクを有するインクセットであって、  
前記第二のインクが、25 における粘度が500 m P a s 以上である高粘度成分と、  
25 における粘度が30 m P a s 以下である低粘度成分とを含有し、  
前記第一のインクの静的表面張力  $\gamma_1$  (m N / m)、及び前記第二のインクの静的表面張力  $\gamma_2$  (m N / m) が、下記一般式 (1) を満たし、

$$\gamma_1 - \gamma_2 \geq 5 \text{ (m N / m)} \cdots \text{一般式 (1)}$$

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B (m N / m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D (m N / m) が、下記一般式 (2) を満たすことを特徴とするインクセット。 10

## 【化 1】

$$\Sigma A / \Sigma (A / B) - \Sigma C / \Sigma (C / D) \geq 0 \text{ (m N / m)} \cdots \text{一般式 (2)}$$

## 【請求項 2】

前記第一のインク、及び前記第二のインクの少なくともいずれかの粘度が、5 m P a s 以上 40 m P a s 以下である、請求項 1 に記載のインクセット。

## 【請求項 3】

前記高粘度成分が、25 における粘度が1,000 m P a s 以上である、請求項 1 から 2 のいずれかに記載のインクセット。 20

## 【請求項 4】

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B (m N / m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D (m N / m) が、下記一般式 (3) を満たす、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインクセット。

## 【化 2】

$$\Sigma A / \Sigma (A / B) - \Sigma C / \Sigma (C / D) \geq 3 \text{ (m N / m)} \cdots \text{一般式 (3)}$$

30

## 【請求項 5】

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B (m N / m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D (m N / m) が、下記一般式 (4) を満たす、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のインクセット。

## 【化 3】

$$\Sigma A / \Sigma (A / B) - \Sigma C / \Sigma (C / D) \geq 5 \text{ (m N / m)} \cdots \text{一般式 (4)}$$

40

## 【請求項 6】

前記各成分が、液体成分である、請求項 1、4 及び 5 のいずれかに記載のインクセット。

## 【請求項 7】

前記第一のインク及び前記第二のインクの少なくともいずれかが、活性エネルギー線硬化型インクである、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のインクセット。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載のインクセットを用いた積層体の製造方法であって、  
基材上に、前記第一のインクを付与し、第一の層を形成する第一の層形成工程と、  
前記第一の層上に、前記第二のインクを付与し、第二の層を形成する第二の層形成工程 50

と、

前記第一の層及び前記第二の層を、硬化及び乾燥の少なくともいずれかによって固化させて積層体を形成する固化工程と、

を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 9】

前記第二の層形成工程における前記第一の層が液体であり、前記第一の層の 25 における粘度が、5 m P a s 以上 4 0 m P a s 以下である、請求項 8 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】

前記第一のインク及び前記第二のインクの各成分が、第一のインク及び第二のインクから H P L C により分離抽出された成分であり、H P L C の移動相を蒸留等により除去し、移動相が 1 質量%未満となった残留成分であり、

第一のインクの H P L C の移動相と第二のインクの H P L C の移動相が同一の移動相であり、

前記各成分の粘度及び静的表面張力が、前記残留成分を測定することにより得られる、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のインクセット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクセット、及び積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、他の記録方式に比べてプロセスが簡単であるためフルカラー化が容易であり、簡略な構成の装置であっても高解像度の画像が得られる利点がある。最近では、デジタル画像をコンピューター処理して容易に印刷媒体に記録することができるインクジェット印刷方式の普及は、例えば印刷業界、広告業界、サイン・ディスプレイ業界、各種イベント業界、アミューズメント業界、建築・インテリア設計業界などの様々な分野における視覚的キャッチ性、宣伝効果の高い精密印刷物として益々その用途を拡げている。

【0003】

インクジェット用インクとしては、これまでは例えば有機溶剤を主成分とした溶剤系インクジェットインクや、水を主成分とした水性インクジェットインク、重合性モノマーを主成分とした活性エネルギー線硬化型インクジェットインクなどが広く用いられてきた。

【0004】

近年、益々印刷速度の高速化のニーズが高まっているが、特に複層の印刷を行い、積層体を形成させる場合には、下層を印刷した後に下層を固化し、その上に上層を印刷するといった工程のために印刷に時間がかかるという問題が発生している。そこで、下層が液体の状態、上層となる画像をそのまま印刷するという方法も提案されているが、下層を被覆し、高濃度で発色し、さらに経時でも画像が滲んだり広がったりせずに維持できるものはなかった。また、経時での画像維持が困難であるため、活性エネルギー線硬化型インクなどの固化速度の速いインク以外への適用が困難であった。

【0005】

下層が液体の状態、下層を被覆し画像を形成する方法としては、例えば、第 1 の活性エネルギー線硬化性液体（A 液）の液面に、目的の周期的信号に従って、インクジェット法で第 2 の液体（B 液）を吐出した後、前記 A 液及び前記 B 液に活性エネルギー線を照射して硬化させ、周期的なパターンが形成された膜を精度よく簡易に作製する膜の作製方法が提案されている（例えば、特許文献 1 等）。

【0006】

一方、経時でも画像が広がらない方法としては、例えば、第一の硬化型液組成物からなる液層を形成した後、第二の硬化型液組成物を前記第一の液層に着弾させ、前記第二の硬

10

20

30

40

50

化型液組成物からなる第二の液滴を前記第一の液層の内部に形成し、さらにその液滴を上部に浮上させて第二の液滴層を形成させる方法が提案されている（例えば、特許文献 2 等）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、高生産性であり、高濃度での発色及び上層の画像の経時での維持に優れる積層体を製造するためのインクセット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】

前記課題を解決するための手段として本発明のインクセットは、第一のインク、及び第二のインクを有するインクセットであって、

前記第二のインクが、25 における粘度が 500 mPa s 以上である高粘度成分と、25 における粘度が 30 mPa s 以下である低粘度成分とを含有し、

前記第一のインクの静的表面張力  $\gamma_1$  (mN/m)、及び前記第二のインクの静的表面張力  $\gamma_2$  (mN/m) が、下記一般式(1)を満たし、

$$\gamma_1 - \gamma_2 \geq 5 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式(1)}$$

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B (mN/m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D (mN/m) が、

【化1】

$$\sum A / \sum (A/B) - \sum C / \sum (C/D) \geq 0 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式(2)}$$

【発明の効果】

【0009】

本発明は、高生産性であり、高濃度での発色及び上層の画像の経時での維持に優れる積層体を製造するためのインクセットを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、インクジェット吐出手段を備えた印刷装置の一例を示す概略図である。

【図2】図2は、複数のインクジェットヘッドとUV光源を一連のキャリアッジに搭載したインクジェット吐出装置を用いた、積層体の形成状態の一例を示す概略図である。

【図3】図3は、実施例1の積層体の作製において、第二のインクを150 dpiで印刷した積層体の断面観察写真であり、第一の層表面で第二のインク滴が潰れるような着弾挙動の一例である。

【図4】図4は、実施例4の積層体の作製において、第二のインクを150 dpiで印刷した積層体の断面観察写真であり、第一の層表面に第二のインク滴がのるような着弾挙動の一例である。

【図5】図5は、実施例1の積層体の作製において、第二のインクを600 dpiで印刷した積層体の断面観察写真であり、UV照射までの時間を0.2秒、2秒、10秒及び34秒において観察したときの積層体の構造の経時変化を示すものである。

【図6】図6は、実施例4の積層体の作製において、第二のインクを150 dpiで印刷した積層体の高さ方向を10倍に拡大した3D画像であり、UV照射までの時間を0.2秒、2秒、6秒、10秒、18秒及び34秒において観察したときのインク滴の形状や凹凸の経時変化を示すものである。

【図7】図7は、実施例1の積層体の作製において第二のインクを150 dpiで印刷した積層体の高さ方向を10倍に拡大した3D画像であり、それぞれUV照射までの時間を0.2秒、2秒、6秒、10秒、18秒、34秒において観察しており、インク滴の形状

10

20

30

40

50

や凹凸の経時変化を示すものである。また、ドット間の波打ちを示す一例である。

【図 8】図 8 は、従来の手法による、インク滴が潜る着弾挙動の一例である。

【図 9】図 9 は、従来の手法による、インク滴が表面で広がる着弾挙動の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(インクセット)

本発明のインクセットは、第一のインク、及び第二のインクを有するインクセットであって、

前記第二のインクが、25 における粘度が 500 mPa s 以上である高粘度成分と、25 における粘度が 30 mPa s 以下である低粘度成分とを含有し、

前記第一のインクの静的表面張力  $\gamma_1$  (mN/m)、及び前記第二のインクの静的表面張力  $\gamma_2$  (mN/m) が、下記一般式 (1) を満たし、

$$-1 \text{ (mN/m)} < \gamma_1 - \gamma_2 < 5 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (1)}$$

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B (mN/m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D (mN/m) が、下記一般式 (2) を満たす。

【化 2】

$$\Sigma A / \Sigma (A/B) - \Sigma C / \Sigma (C/D) \geq 0 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (2)}$$

【0012】

< 静的表面張力 >

前記第一のインクの静的表面張力  $\gamma_1$  (mN/m) と、前記第二のインクの静的表面張力  $\gamma_2$  (mN/m) は、下記一般式 (1) を満たす。

$$-1 \text{ (mN/m)} < \gamma_1 - \gamma_2 < 5 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (1)}$$

前記  $\gamma_1 - \gamma_2$  の値が  $-1 \text{ mN/m}$  未満であると、第二のインク滴が第一の層内に潜ってしまい、前記  $\gamma_1 - \gamma_2$  の値が  $5 \text{ mN/m}$  超であると、第二のインク滴は第一の層上で経時で広がり続けてしまう。本発明においては、この表面張力差は、経時での画像の維持の観点から  $0 \text{ mN/m}$  に近いことが好ましく、潜りにくくして下層を被覆するという観点からは正の値であることが好ましい。なお、前記  $\gamma_1 - \gamma_2$  の値が負の値であると、第二のインク滴が第一の層内に必ずしも潜るわけではなく、 $-1 \text{ mN/m}$  以上  $0 \text{ mN/m}$  未満の場合、第二のインク滴が第一の層内に潜ることが多いが、測定手法によっては表面張力の真値を測れていないのか、他の要因 (例えば、比重など) が影響しているのかは明らかになっておらず、第二のインク滴が第一の層上に浮くことがある。すなわち、前記高粘度成分の効果により潜りにくい着弾挙動である場合には  $0 \text{ mN/m}$  に近いことが好ましく、前記高粘度成分の効果が薄い場合には  $5 \text{ mN/m}$  までの範囲で正に偏っていることが好ましい。

インク又は成分の静的表面張力は、例えば、自動表面張力計 (DY-300、協和界面化学株式会社製) を用い、プレート法により白金プレートを用い、25 にて測定した。ただし、性状によって測定が困難な場合は、リング法、ペンダントドロップ法などの測定法を適宜選択することができる。固体の場合は、臨界表面張力の算出などが挙げられるが、除外して計算してもよい。

【0013】

本発明のインクセットは、前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B (mN/m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D (mN/m) が、下記一般式 (2) を満たし、下記一般式 (3) を満たすことが好ましく、下記一般式 (4) を満たすことがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【化 3】

$$\Sigma A / \Sigma (A/B) - \Sigma C / \Sigma (C/D) \geq 0 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (2)}$$

## 【化 4】

$$\Sigma A / \Sigma (A/B) - \Sigma C / \Sigma (C/D) \geq 3 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (3)}$$

## 【化 5】

$$\Sigma A / \Sigma (A/B) - \Sigma C / \Sigma (C/D) \geq 5 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (4)}$$

10

## 【0014】

本発明のインクセットが、前記一般式(2)を満たすことで、被覆率と経時における画像維持に優れるインクセットを実現させることができる。なお、本発明における「経時における画像維持」とは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、インクが着弾してから硬化までの時間差、及び複数のインクジェットヘッド(吐出装置)又はノズル列を用いたときに、前記時間差で画像が変わらないこと意味しており、例えば、ノズル間の距離が12mm、ヘッドUV間距離が100mm以上2,000mm以下、搬送速度が50mm/sec以上2,000mm/sec以下などが挙げられる。また、シリアルプリンタの場合、画像が完成してからUV照射において、数十秒以下の範囲をなどが挙げられる。

20

前述のようにインク自体の表面張力としては、第一のインクと第二のインクとの間である程度釣り合っていることが好ましいが、第一のインクは、第二のインクより静的表面張力が大きいことが好ましい。これにより、得られた積層体において綺麗な層を形成しやすく、高濃度に発色しやすかったり、例えば、部分的に潜ったインク滴があったりして積層体の層界面が乱雑であった(図5aや図5b)としても、経時で綺麗な層になったりする(図5d)。

## 【0015】

第一のインクと第二のインクの表面張力はある程度釣り合わせる必要があり、一方で構成成分の表面張力に差を出す方法としては、モノマーや溶剤等の主成分の表面張力に差を持たせ、界面活性剤等の微量で表面張力を制御できる成分で調整するという方法がある。

30

前記インクセットとしては、前記一般式(2)を満たす一方で、界面活性剤等の微量成分を除いた各構成成分としては、表面張力に差を持たせることが好ましく、すなわち、各成分の静的表面張力の重量比率に対する平均の関係として表すことができる。また、単一成分ごとに算出されることが好ましいが、すべての成分を完全に分離する必要はなく、一般式(2)を満たせば特に制限はなく、いくつかの成分ごとに分けたもの(一部が混合物のまま)であってもよい。また、固体成分については影響が少ないため、除外して計算してもよい。

## 【0016】

40

## &lt;粘度&gt;

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクの粘度は、25において5mPas以上40mPas以下である。少なくとも第二のインクは、上層として画像を描画するという観点から、インクジェットで吐出されることが好ましく、この粘度の範囲であることが好ましい。第一のインクが第二のインクと同様に低粘度である場合であっても、本発明を用いれば、第二のインクからなる滴が第一の層に潜りにくくなり、表面で潰れるような着弾挙動や液面上にのるような着弾挙動が得られる。第一のインクの粘度が5mPas未満であれば、潜りやすくなり、前述のような着弾挙動が得られにくい。すなわち、第一のインク、第二のインクともに、25において5~40mPasであることが好ましい。さらには、20~65を吐出温度として、吐出温度にて6~12m

50

P a ・ s が特に好ましい。すべての工程をインクジェット方式にて行うことができる。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 V I S C O M E T E R T V E - 2 2 L により、コーンロータ ( 1 ° 3 4 ' × R 2 4 ) を使用し、回転数 5 0 r p m、恒温循環水の温度を 2 0 ~ 6 5 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 V I S C O M A T E V M - 1 5 0 I I I を用いることができる。

【 0 0 1 7 】

従来では、液状の下層の上に上層を形成させる際には、一般的には下層を高粘度化させて上層インクを広げる方法や、上層インクの表面張力を下層インクに対して低くして上層インクを広げる方法などが挙げられる。前者の場合は、下層インクとしてインクジェットインクを採用することが粘度の関係から困難になるという問題があり、後者の場合は、層形成を重視すると経時で画像が広がってしまうか、経時での画像の維持を重視すると上層による下層の被覆が不十分になるという問題があった。特に、経時での画像の維持を重視した場合において、着弾直後に上層のインク滴が下層に潜りやすいということが、被覆性と経時での画像維持の両立を妨げる一因となっており、潜りにくい着弾挙動を得ることが両立のための一つの方法と考えられた。

10

本発明のインクセットを用いることで、第一のインクからなる第一の層上に、第二のインクからなるインク滴を着弾させた際に、第二のインク滴が第一の層内に潜りにくく、第一の層表面で第二のインク滴が潰れるような着弾挙動 ( 図 3 )、又は第一の層表面に第二のインク滴がのるような着弾挙動 ( 図 4 ) が得られ、瞬時に表面で広がるのではなく多層形成状態や画像形状を乱さずに、第二のインクからなる液滴を第一の層上に配列することができ、被覆性と経時での画像維持を両立することが可能になる。さらに、例えば第二のインクが顔料を含んでいた場合には、経時でも画像が広がりにくく顔料成分も混合拡散しにくく、鮮鋭性を確保したまま高濃度で発色することが可能になり、経時でも高画質を得ることができる。経時でも鮮鋭性と濃度が得られることで、固化に時間がかかるインクにも適用可能となり、また、レベリング時間が設けられることでより高画質化が可能になる。

20

【 0 0 1 8 】

( 第一のインク及び第二のインク )

前記第一のインクは、基材上に付与し、第一の層を形成するために用いられる。

前記第二のインクは、前記第一の層上に付与し、第二の層を形成するために用いられる

30

【 0 0 1 9 】

前記第一のインクは、モノマー、界面活性剤、重合開始剤、及び粒子を含むことが好ましく、更に必要に応じて、その他の成分を含む。前記第一のインクを電子線で硬化する場合は、前記重合開始剤は含まなくてもよい。

前記第二のインクは、25における粘度が500 m P a s 以上の高粘度成分と、25における粘度が30 m P a s 以下の低粘度成分とを含有し、モノマー、界面活性剤、重合開始剤、及び粒子を含むことが好ましく、更に必要に応じて、その他の成分を含む。前記第二のインクを電子線で硬化する場合は、前記重合開始剤は含まなくてもよい。

【 0 0 2 0 】

< 高粘度成分 >

前記第二のインクに含まれる高粘度成分は、25における粘度が500 m P a s 以上の成分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、モノマー、重合性オリゴマー、重合性ポリマー、溶剤、ポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、活性エネルギー線硬化性があるモノマーであることが好ましい。さらには、インクジェットによる吐出性の観点から、低分子量のモノマーであることが好ましい。さらには、25における粘度が1000 m P a s 以上であることが好ましい。

40

【 0 0 2 1 】

例えば、高粘度成分の含有量を調整して、インクとしての粘度が同等であったとしても、高粘度成分の粘度が高いほど、第二のインクからなる液滴が第一の層に潜りにくく、表

50

面で潰れるような着弾挙動が得られ、被覆性や濃度と経時での画像の維持が両立されやすい。高粘度成分のインク中の含有量としては、着弾挙動のためには多いほうが好ましいが、インクとしての粘度が増加してしまうため、高粘度成分の粘度により、適宜調整することができる。高粘度であれば少量であっても効果が得られる。前記高粘度成分としては、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、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートやジペンタエリスリトールペンタアクリレートや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などのジペンタエリスリトール骨格の(メタ)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やペンタエリスリトールトリアクリレートやEO変性ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのペンタエリスリトール骨格の(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレートやエトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレートなどのイソシアヌレート骨格の(メタ)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などのジトリメチロールプロパン骨格の(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートなどのビスフェノールA骨格の(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートなどの水添ビスフェノールA骨格の(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アクリルアクリレート、シリコンアクリレート、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。中でも特に粘度が高く、低分子であるジペンタエリスリトール骨格の(メタ)アクリレートやイソシアヌレート骨格の(メタ)アクリレートが好ましい。粘度が高いほど、本発明の積層体の製造方法においてより効果的な着弾挙動が得られ、低分子であると良好な吐出性が得られやすい。その中でも粘度、分子量、コストなどの観点から、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい。

#### 【0022】

##### <低粘度成分>

前記第二のインクに含まれる前記低粘度成分は、25における粘度が30mPa s以下の成分であればよく、特に限定はされない。モノマーや、重合性オリゴマー、重合性ポリマー、又は、溶剤、ポリマーなどが挙げられ、その中でも、活性エネルギー線硬化性があることが好ましい。第二のインクの25における粘度が40mPa s以下であり、高粘度成分の25における粘度が500mPa s以上で、量が多いほうが効果的であるため、第二のインクの低粘度成分としては、より低粘度であることが好ましく、二官能モノマー又は単官能モノマーであることが好ましい芳香族や水酸基などの官能基やヘテロ原子を含まない成分であることが好ましい。前記低度成分としては、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、ジプロピレングリコールジアクリレートやトリプロピレングリコールジアクリレートなどのグリコール骨格のジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジアクリレートやノナンジオールジアクリレートなどのアルカンジオールジアクリレート、シクロヘキシルアクリレートやイソボルニルアクリレートや3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレートなどの脂肪族の単官能モノマー、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレートやテトラヒドロフルフリルアクリレートやメトキシトリエチレングリコールなどのエーテル系の単官能モノマー、その他有機溶剤や水などが挙げられる。

#### 【0023】

##### <界面活性剤>

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクは、界面活性剤又は少量添加で表面張力を制御する材料を含有することが好ましい。

前記少量添加で表面張力を制御する材料としては、少量添加で表面張力を制御する材料とは、一般式(1)と(2)を同時に満たすための材料であり、自然に満たす場合には添加は必ずしも必要ではない。成分の大部分において、第一のインクと第二のインクの表面張力差が大きく、一部の成分によって、インクの表面張力を釣り合わせることができる。すなわち、第一のインクと第二のインクの表面張力を釣り合わせるための界面活性剤又は

それに類する成分が、第一のインク又は第二のインクに含まれることが好ましい。

前記界面活性剤は、第一のインクと第二のインクの表面張力の関係から適宜選択することができ、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、有機系界面活性剤などが挙げられる。

前記少量添加で表面張力を制御する材料としては、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、長鎖アルキルアクリレートなどの低表面張力のモノマー等が挙げられる。

#### 【0024】

##### <モノマー>

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクが硬化型インクである場合には、モノマーを含有する。前記モノマーは、加熱、又は活性エネルギー線（紫外線、電子線等）によって生成された活性種により重合反応を生起し、硬化する化合物であり、官能基数に応じて、多官能モノマーや単官能モノマーが挙げられる。

前記モノマーとしては、重合性化合物であればよく、重合性オリゴマーや重合性ポリマー（マクロモノマー）を含んでいてもよい。

第一のインク及び第二のインクについて、第二のインクが前記高粘度成分を含有することを除いて、モノマーの種類について特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。高粘度成分としては、前述のとおり、粘度の観点から多官能モノマーが選択されることが多いが、単官能モノマーであってもよく、モノマーでなくてもよい。

また、使用するモノマーは1種単独又は2種以上を組み合わせる用いることができ、単官能複数種のみ、又は多官能と単官能モノマー複数ずつなど、多種を組み合わせてもよい。

#### 【0025】

##### <重合開始剤>

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクは、重合開始剤を含有していてもよい。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可能なものであればよい。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、塩基発生剤等を、1種単独もしくは2種以上を組み合わせる用いることができ、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、重合開始剤は、十分な硬化速度を得るために、組成物の総質量（100質量%）に対し、5～20質量%含まれることが好ましい。

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シド化合物、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）、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ポレート化合物、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。これらの中でも、アシルフォスフィンオキシド化合物が好ましい。

また、上記重合開始剤に加え、重合促進剤（増感剤）を併用することもできる。重合促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p-ジエチルアミノアセトフェノン、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、N,N-ジメチルベンジルアミン及び4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどのアミン化合物が好ましく、その含有量は、使用する重合開始剤やその量に応じて適宜設定すればよい。前記重合開始剤としては、液体でも固体でもよいが、固体が好ましい。

#### 【0026】

##### <粒子>

前記粒子としては、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、顔料などが挙げられる。

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインク、特に第二のインクは

10

20

30

40

50

、不溶分として、顔料等の粒子を含有することが好ましい。顔料などの粒子は、溶液成分と比較して、積層体において混合拡散が起こりにくく、経時で状態や配置が維持できる。顔料以外にも、例えば硬度向上の目的で無機粒子を用いたり、樹脂膜の積層体を形成する目的で樹脂粒子を用いてもよい。

#### 【0027】

前記顔料としては、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を用いることができる。顔料の含有量は、所望の色濃度や組成物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、組成物の総質量(100質量%)に対して、0.1~20質量%であることが好ましい。なお、インクセットを構成する第一のインク及び第二のインクは、顔料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や、画像を発色させるためのアンダーコート層として好適である。特に、第二のインクにカラー顔料を含み、第一のインクに白色顔料を含んだり無色であることが、発色性の観点からはより好ましい。

10

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。

20

また、顔料の分散性をより良好なものとするため、分散剤をさらに含んでもよい。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。

無機粒子としては、シリカ粒子、ジルコニア粒子などが挙げられ、添加量としては、5~20質量%含むことが好ましい。5質量%未満では硬度向上やブロッキング抑制等の効果が得られにくいことが多く、20質量%以上含むとインクジェットでの吐出性が低くなることが多い。

30

樹脂粒子としては、ウレタン樹脂やアクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、シリコーン樹脂、又はそれらの複合樹脂などが挙げられる。樹脂粒子は積層体を形成後も粒子として存在してもよいし、加熱等により溶解して樹脂膜を形成してもよい。

#### 【0028】

##### <溶媒>

本発明の積層体の製造方法によると、積層体及びその画像が経時で維持できるために、乾燥等に時間がかかってもよく、本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクは、水や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。乾燥時に揮発により流動が発生しやすく、積層体の層構造や画像が乱れやすくなる。また、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)組成物であれば、当該組成物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。

40

#### 【0029】

50

### < その他の成分 >

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクは、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、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。

### 【0030】

#### < インクの調製 >

本発明のインクセットを構成する第一のインク及び第二のインクは、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、重合性モノマーや有機溶剤や水などの分散媒、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、ダイノミ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、当該顔料分散液にさらに重合性モノマーや有機溶剤や水などの分散媒、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。

### 【0031】

#### < 用途 >

本発明のインクセットの用途は、一般にインクや活性エネルギー線硬化型組成物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。

また、本発明のインクセットからなる積層体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、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。

### 【0032】

#### < インクセットの収容容器 >

本発明のインクセットの収容容器は、第一のインク及び第二の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、本発明の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。

### 【0033】

#### ( 積層体の製造方法 )

本発明の積層体の製造方法は、基材上に第一のインクを付与する第一の層形成工程、第一のインクからなる第一の層上に第二のインクをインクジェットにて付与し積層体を形成する積層工程、第一のインク及び第二のインクからなる積層体を硬化又は乾燥により固化する固化工程、からなる積層体の製造方法である。

さらには、第一の層形成工程と積層工程の間に、固化工程を実質的に挟まず、積層工程における第一の層が液体であり、25における粘度が5~40mPasである。

### 【0034】

#### < 第一の層形成工程 >

第一の層形成工程は、第一のインクからなる第一の層を形成する工程であり、基材上に第一のインクを付与する第一の層形成工程である。

第一のインクを付与する方法としては、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、ナイフコート法、ノズルコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、グラビアコート法、ロータリースクリーンコート法、リバースロールコート法、ロールコート法、スピンコート法、ニードルコート法、バーコート法、ブレードコート法、キャスト法、ディップ法、カーテンコート法等の塗工方法、インクジェット方式などが挙げられる。本発明の積層体の製造方法においては、第一のインクが固体だったり高粘度である必要がなく、第一の層が低粘度の液体のまま積層体を形成することができ、低粘度のインクを採用することができるためインクジェット方式を採用することができる。

#### 【0035】

10

##### < 積層工程 >

前記積層工程は、第一のインクからなる第一の層上に第二のインクをインクジェットにて付与し積層体を形成する積層工程である。

本発明の積層工程において、前記第一の層は、固化している必要はなく、第一の層形成工程と積層工程の間に、固化工程を実質的に挟まない。そのため、積層工程における第一の層が液体であり、25における粘度が5～40 m P a sとなる。

液状の第一の層の上に積層させるため、非接触の積層方法であることが好ましく、さらには着弾の衝撃が少ないことが好ましく、滴サイズが小さく、描画も可能なインクジェット方式が好ましい。

#### 【0036】

20

##### < 固化工程 >

前記固化工程は、第一のインク及び第二のインクからなる積層体を硬化又は乾燥により固化する工程である。活性エネルギー線による硬化、加熱による硬化、加熱による水や溶剤の蒸発による固化などが挙げられる。中でも、蒸発等による対流が発生しにくく、時間もかからない、活性エネルギー線硬化が好ましい。一方、本発明の積層体の製造方法においては、経時でも積層体の画像や構造が維持される傾向にあるため、加熱による硬化や、蒸発による乾燥を用いたものであっても適用することができる。

#### 【0037】

##### (印刷装置)

本発明の積層体の製造方法に用いる印刷装置は、基材上に第一のインクを付与する第一の層形成するための第一のインクの塗工手段と、第一のインクからなる第一の層上に第二のインクをインクジェットにて付与し積層体を形成する第二のインクの吐出手段と、第一のインク及び第二のインクからなる積層体を硬化又は乾燥により固化する固化手段とを有し、本発明のインクセットを搭載する印刷装置である。

30

第一のインクの塗工手段としては、第二のインクの吐出手段と同様にインクジェットであることが好ましい。インクジェットの吐出方式として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、静電方式などが挙げられる。また、固化手段としては、加熱装置であってもよいが、活性エネルギー線照射装置であることが好ましい。

#### 【0038】

40

ここで、図1は、インクジェット吐出手段を備えた印刷装置の一例である。第一のインク、及び第二のインクを含有したインクカートリッジと吐出ヘッドを備える各印刷ユニット23a、23b、23cにより、供給ロール21から供給された基材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24から、活性エネルギー線を照射して硬化させ、積層体を形成する。その後、基材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には、インク吐出部でインクが低粘度化するように、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基材を室温程度まで冷却する機構を設けてもよい。また、インクジェット印刷方式としては、吐出ヘッド幅に応じて間欠的に移動する基材に対し、ヘッドを移動させて基材上にインクを吐出するシリアル方式や、連続的に基材を移動させ、一定の位置に保

50

持されたヘッドから基材上にインクを吐出するライン方式のいずれであっても適用することができる。

【0039】

基材22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、フィルム状、シート状、又は板状であってもよい。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。

本発明のインクセットにより製造される積層体としては、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も含む。

【0040】

図2は、複数のインクジェットヘッドとUV光源を一連のキャリッジに搭載したインク  
10  
ジェット吐出装置を用いた、積層体の形成状態を示した概略図である。左から、第一のインクを搭載した吐出手段34から吐出された第一のインク32aが基材31に着弾し、第一のインク32aからなる第一の層32bを形成する工程と、第二のインクを搭載した吐出手段35から吐出された第二のインク33aが第一のインクからなる第一の層32bに着弾し、第一の層32b上に第二のインク33aからなる第二のインクからなる液滴又は第二の層33bを形成する積層体を形成する積層工程と、活性エネルギー線照射手段36から照射された活性エネルギー線37によって硬化する固化工程と、をそれぞれ示す。

インクジェット印刷装置としては、第一のインク32を吐出するための第一の吐出手段34と、第二のインク33を吐出するための第二の吐出手段35と、活性エネルギー線37を照射して硬化させる活性エネルギー線照射手段36と、をこの順に有するものが好ま  
20  
しい。

【0041】

(積層体)

本発明の積層体の製造方法から得られる積層体は、第一のインクからなる第一の層と、第二のインクからなる第二の層とを有し、第一の層と第二の層の間には顔料等の粒子の分布の違いを除き明確な界面がない積層体となる。本発明によれば、経時で積層体の画像や構造を維持することができ、カラーなどの画像は各ドットごとに分かれた状態で維持できる一方で、層間剥離などが起こりにくい層間が合一した積層体  
30

また、本発明によれば、固化までの時間があるほど積層された層が整列することができ、第一及び第二の層の層間  
30  
が乱雑ではない滑らかな積層体  
30  
が得られる。(図5)これらの着弾後の積層体の形状変化については、本発明のインクセットとして活性エネルギー線硬化型インクを用い、着弾直後又は着弾後の任意の時間に活性エネルギー線を照射することで、瞬時に硬化することができ、断面観察等で確認することができる。

本発明の積層体の製造方法から得られる積層体は、第一のインクからなる第一の層の上に、第二のインクからなるインク滴がドット状に配列した積層体を含む。得られる積層体における第二のインクからなるインク滴の配置及び形状としては、着弾直後1秒以内に固化した場合には、上に凸な半楕円形を示し、下層である第一の層の上  
40  
にのるような配置(図4)又はやや沈みこんだ配置(図3)となる。着弾後時間が経つにつれて、表面の上に凸な形状はなだらかになり、下に凸な形状に移行していくが、沈んで潜るわけではない。また、ドット径は特に大きくは変化しない(図6)。  
40

従来  
40  
の表面張力を利用した手法では、着弾直後に下層に潜ってしまうか(図8)、潜らない場合は経時でドット径が広がってしまっていた(図9)。本発明によると、下層が低粘度の液体状態でありながら、上層をなすインク滴を下層に潜り込ませずに、下層の上方にのせることができ、ドット径も維持することができる。そのため、被覆性、発色性、経時での画像維持を両立した積層体  
40  
が得られる。

【実施例】

【0042】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。実施例においては、インクとして紫外線硬化型のインクを用いているが、積層体の多層構成の経時変化を観察するために、瞬時に固まる紫外線硬化を採用しているため  
50

であり、水性インクや溶剤系インクにも適用することができる。

【0043】

(実施例1)

- インクの調製 -

アクリロイルモルフォリン (ACMO) を15質量部、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート (M-5700) を15質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート (4HBA) を30質量部、フェノキシエチルアクリレート (PEA) を18質量部、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 (TPO) を10質量部、界面活性剤としてTwin4100を0.1質量部、不溶分として酸化チタン顔料を12質量部、添加し、攪拌して、表1のインク1を得た。

10

次に、ジプロピレングリコールジアクリレート (DPGDA) を76質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) を10質量部、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 (TPO) を10質量部、界面活性剤としてRS-76を0.1質量部、マゼンタ顔料としてPR122を4質量部、添加し、攪拌して、表2のインク6を得た。

それぞれ第一のインクとしてインク1を、第二のインクとしてインク6を用い、実施例1の積層体の作製に用いた。

【0044】

(実施例2~6及び比較例1~6)

- インクの調製 -

実施例1において、表1~表3に示す組成及び含有量に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2~3及び比較例1~6の第一のインク及び第二のインクとして、それぞれインク1~14を調製した。

20

【0045】

次に、得られたインク及び各成分について、以下のようにして、粘度及び静的表面張力を測定した。結果を表1~表3に示した。

【0046】

< 粘度 >

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' x R24) を使用し、恒温循環水の温度を25に設定して測定した。通常のリターン数を50rpmとし、高粘度で測定できない場合には、適宜リターン数を低減させて測定を実施した。

30

【0047】

< 静的表面張力 >

自動表面張力計 (DY-300、協和界面化学株式会社製) を用い、プレート法により白金プレートを用い、25にて測定した。高粘度成分については、ペンダントドロップ法により表面張力を算出した。

【0048】

< 一般式 (2) >

第一のインク及び第二のインクの不溶分を除く各成分について、前記第一のインクに含まれる各成分の含有量A (質量%)、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力B (mN/m)、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量C (質量%)、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力D (mN/m) としたときの「(重量比率)の総和 / (重量比率 / 静的表面張力)の総和」(即ち、下記式(1))を算出した。

40

【化6】

$$\Sigma A / \Sigma (A/B) - \Sigma C / \Sigma (C/D) \cdots (式1)$$

ここで、不溶分は影響がないとして除外し、界面活性剤は本実験例では重量比率が0.1質量%と小さく影響が少ないとして除外し、固体成分は重合開始剤であり芳香族やヘテ

50

口原子を含み表面張力低下能が小さいとして除外した。

なお、実施例 1 の第一のインク（インク 1）と第二のインク（インク 6）における「（重量比率）の総和 / （重量比率 / 静的表面張力）の総和」の差分は、5.9 mPa s であったが、実際の第一のインク及び第二のインクの界面活性剤を除く成分の実測値の差分は、6.2 mPa s であり、非常に近いものであった。

#### 【0049】

- 積層体の作製 -

次に、作製したインク 1 ~ 14 を第一のインク及び第二のインクとして用い、以下の表 1 ~ 表 4 の組み合わせで、積層体を作製した。なお、画像評価や多層形成状態の評価のために、適宜顔料を添加しているが、実際の印刷物として好適な色の組み合わせとは限らない。また、固化法として活性エネルギー線硬化を用いているが、瞬時に硬化させ着弾直後の挙動又は着弾後任意の時間での挙動を観察するためであり、必ずしも活性エネルギー線硬化系である必要はない。

10

図 2 に示すような複数のインクジェットヘッドと UV 光源を一連のキャリッジに搭載するインクジェット吐出装置に対し、インクジェットヘッドとして MH5421（株式会社リコー製）を、活性エネルギー線照射装置として波長 395 nm の UV-LED 光源を搭載し、表 1 ~ 表 3 に記載の組み合わせで硬化型液組成物を装着した。

#### 【0050】

上記インクジェット吐出装置により、ポリカーボネート基材（三菱ガス化学株式会社製、ユーピロン NF-2000、厚み 0.5 mm）上に、第一のインクを吐出した後、第二のインクを吐出し、さらに UV 照射を実施し、積層体を得た。第一のインクと第二のインクは同一のスキャン内で吐出しており、「0.24 秒後」と記載されているものについては、さらに UV 照射についてもインクの吐出と同一のスキャンで実施している。すなわち 1 スキャンで、2 種のインクの吐出と UV 照射を実施している。「34 秒後」と記載されているものは、2 種のインクを吐出後、34 秒後に UV 照射を行った。

20

下層である第一のインクを 2 cm 角、上層である第二のインクは中央部に 1 cm 角の印刷とした。なお、波長 395 nm の UV-LED 光源の出力は照度 4.5 W/cm<sup>2</sup> とし、キャリッジの移動速度は 840 mm/秒とし、第二のインクを吐出するヘッドから UV 照射機までの距離は 20 cm、1 滴あたりの滴量は 18 ng、ドット密度としては、600 dpi × 600 dpi とし、厚みが 10 μm となるように設定した。

30

#### 【0051】

- 積層体の評価 -

< 被覆率の測定 >

レーザー顕微鏡（OLS4100、オリンパス株式会社製）を用いて、積層体の中央部を観察し、カラー画像及びレーザー顕微鏡画像を得た。下層にホワイトインク、上層にマゼンタインクを用いており、下層の露出があればホワイトインクの酸化チタンの反射によりレーザー画像において反射が見られる。そのため、画像の濃淡から露出率を算出することができる。被覆率としては、着弾直後に低くなる傾向にあり、表 3 には UV 照射までの時間が 0.24 秒である画像作製条件における被覆率を記載した。85% 以上が好ましく、さらには 95% 以上、さらには 100% が好ましい。

40

: 100%

○ : 95% 以上 100% 未満

○ : 85% 以上 95% 未満

x : 67% 以上 85% 未満

x : 67% 未満

#### 【0052】

< 経時での画像維持性の評価 >

下層となる第一のインクの印刷を 2 cm 角、上層となる第二のインクの印刷を下層印刷中央部に 1 cm 角のサイズで印刷した。それぞれ UV 照射までの時間を 0.24 秒 ~ 34 秒まで設定して、画像を作製した。上層の入力画像サイズ 1 cm を基準として、上層印刷

50

部の画像サイズ変化により、経時での画像維持性を評価した。画像維持性としては、経時後に悪化する傾向にあり、表3にはUV照射までの時間が34秒である画像作製条件における画像サイズ変化を記載した。サイズ変化は、34秒後で50%未満であることが好ましく、さらには、20%未満であることが好ましい。実使用可能なレベルは20%以下であり、20%以上50%未満の場合は、UV照射までの時間を短くするなどして画像作製を行う必要が出てくる。なお、印刷部の画像サイズとは、上層着色部（この実施例ではマゼンタ）の色が濃い部分だけでなく、薄く滲んで広がっている部分も含めた最大長さとした。

○：20%未満

○：20%以上50%未満

×：50%以上

10

#### 【0053】

##### <濃度の評価>

得られた積層体の画像濃度をエックスライト社製 X-Rite eXact によって、マゼンタの濃度を測定した。濃度としては、着弾直後の被覆率の低さから低発色となる場合や、経時での薄膜化や顔料凝集などから低発色となる場合があり、表3にはUV照射までの時間が0.24秒及び34秒である画像作製条件における濃度を記載した。濃度は1.3以上が実使用可能なレベルである。

#### 【0054】

##### - 着弾挙動の評価 -

20

参考情報として、インク滴の形状及び配置の評価と、波打ちの評価を実施した。

##### <インク滴の形状の評価>

上層である第二のインクのドット密度を150dpi×150dpiとした以外は、前記積層体の作製方法と同様に、積層体を得た。得られた積層体を切断し、その断面をレーザー顕微鏡（OLS4100、オリンパス株式会社製）を用いて観察し、第二のインク滴の形状を確認した（図3, 4, 8, 9）。又は、得られた積層体の表面をレーザー顕微鏡（OLS4100、オリンパス株式会社製）を用いて観察し、その3D形状により凹凸を確認した（図6, 7）。

上に凸：インク滴の下部が平面に近く、上部が凸な形状

下に凸：インク滴の下部が凸な形状で、上部が平面に近い

30

-：楕円形や薄膜状など、明確に凸方向を示すことができないもの

#### 【0055】

##### <インク滴の配置の評価>

上層である第二のインクのドット密度を150dpi×150dpiとした以外は、前記積層体の作製方法と同様に、積層体を得た。得られた積層体を切断し、その断面をレーザー顕微鏡（OLS4100、オリンパス株式会社製）を用いて観察し、第二のインク滴の配置を確認した。（図3, 4, 8, 9）

○：第一の層が凹まず、第一の層の液面上にインク滴がのっている状態（図4）

○：インク滴の上部の界面がほぼ気液界面である（表面に露出している）（図3, 9）

40

○：インク滴が表面付近に存在するが、大部分が第一の層に被覆されている

×：インク滴が第一の層の内部に潜っている（図8）

#### 【0056】

##### <波打ち評価>

前記積層体の作製方法と同様に、積層体を得た。UV照射までの時間は、0.24秒、2秒、6秒、10秒、18秒、34秒とし、得られた積層体レーザー顕微鏡（OLS4100、オリンパス株式会社製）を用いて観察し、3D形状を確認した。波打ちの評価としては、前記いずれかのUV照射までの時間の作製条件の積層体において、振幅の最大値を評価した。なお、上層である第二のインクのドット密度を150dpi×150dpiとした際には振幅が大きくなる傾向が強い場合があった（図6, 7）が、600dpi×6

50

00 dpi のドット密度では振幅が小さい傾向にあった。

○：波が確認できない。又は振幅が1 μm未満（図6）

：波が確認でき、振幅が1 μm以上5 μm未満

×：振幅が5 μm以上（図7）

【0057】

【表1】

		成分	粘度	表面張力	インク1	インク2	インク3	インク4	インク5
インク構成 (第一のインク)	液体成分	ACMO	12	45	15	13	13		
		M-5700	170	42	15	13	13		
		4HBA	6	36	30	26	26		
		PEA	8	38	18	16	16	18	18
		DPGDA	8	32		10			
		IBOA	8	33			10	22	22
		CTFA	10	35				20	20
		2EHA	2	28				8	8
		HBPE-4	550	40				10	10
	固体成分	TPO	-	-	10	10	10	10	10
	界面活性剤	Twin4100	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	
		Twin4000	-	-					0.1
不溶分	TiO2	-	-	12	12	12	12	12	
合計					100.1	100.1	100.1	100.1	100.1
インク物性	粘度	インク			22	19	19	20	20
	表面張力	インク			33	34	34	32	27
		調和平均			39	38	38	35	35

10

20

【0058】

【表2】

		成分	粘度	表面張力	インク6	インク7	インク8	インク9	インク10	インク11	インク12	インク13	インク14
インク構成 (第二のインク)	高粘度成分	DPHA	7000	44	10				10				
		PETA	950	40		14							
		HBPE-4	550	40			16						
	液体成分 (低粘度成分 含む)	TMPTA	80	33				20		20	20	20	20
		DPGDA	8	32	76	72	70	56	56	40	40	40	40
		ACMO	12	45				10	20	26	26	26	26
	固体成分	TPO	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		RS-76	-	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1		
	界面活性剤	Glide432	-	-							0.1		
		Flow425	-	-									0.1
		Wet500	-	-									0.1
	不溶分	PR122	-	-	4	4	4	4	4	4	4	4	4
合計					100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	
インク物性	粘度	インク			28	27	27	26	26	26	26	26	26
		高粘度成分			7000	950	550	80	7000	80	80	80	80
	表面張力	インク			30	30	30	29	29	22	29	28	35
		調和平均			33	33	34	34	36	35	35	35	35

30

40

【0059】

50

【表 3】

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
積層体の構成	インクセット	第一のインク		インク1	インク1	インク1	インク2	インク3	インク4
		第二のインク		インク6	インク7	インク8	インク6	インク6	インク6
インク物性	粘度	第一のインク	インク	22	22	22	19	19	20
		第二のインク	インク	28	27	27	28	28	28
			高粘度成分	7000	950	550	7000	7000	7000
	表面張力	第一のインク	インク	33	33	33	34	34	32
			調和平均	39	39	39	38	38	35
		第二のインク	インク	30	30	30	30	30	30
			調和平均	33	33	34	33	33	33
	表面張力差	第一—第二	インク	3.7	3.7	3.7	4.0	4.1	2.5
調和平均			5.9	5.9	5.7	4.8	4.9	1.3	
積層体の画質	被覆率	0.2秒後		◎	◎	○	○	○	○△
	画像維持	34秒後		○	○	△	○	○	○
	濃度	0.2秒後		2	1.8	1.6	1.8	1.7	1.5
		34秒後		2	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6
(参考) 着弾挙動	インク滴 (0.2秒後)	形状		上に凸	上に凸	—	上に凸	上に凸	—
		配置		○：表面	○：表面	○：表面	◎：液面上	○：表面	○：表面
	波打ち	600dpi		○	○	○	○	○	○

10

20

【0060】

【表 4】

				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
積層体の構成	インクセット	第一のインク		インク1	インク4	インク4	インク4	インク5	インク5
		第二のインク		インク9	インク10	インク11	インク12	インク13	インク14
インク物性	粘度	第一のインク	インク	22	20	20	20	20	20
		第二のインク	インク	26	26	26	26	26	26
			高粘度成分	80	7000	80	80	80	80
	表面張力	第一のインク	インク	33	32	32	32	27	27
			調和平均	39	35	35	35	35	35
		第二のインク	インク	29	29	22	29	28	35
			調和平均	34	36	35	35	35	35
	表面張力差	第一—第二	インク	4.2	3.0	10.0	3.0	-1.0	-8.0
調和平均			5.8	-1.0	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	
積層体の画質	被覆率	0.2秒後		△×	△×	◎	△×	×	×
	画像維持	34秒後		△	○	×	△	○	○
	濃度	0.2秒後		1.3	1.4	1.6	1.2	1	0.6
		34秒後		1.5	1.6	1.2	1.5	1.2	0.8
(参考) 着弾挙動	インク滴 (0.2秒後)	形状		下に凸	上に凸	—：薄膜	—：楕円	—：楕円	—：楕円
		配置		○：表面	○：表面	○：表面	△：表面	×：内部	×：内部
	波打ち	600dpi		○	○	○	○	○	○

30

40

【0061】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 は、第二のインクの高粘度成分の粘度が異なり、高粘度成分の粘度が高いほど、被覆率、画像維持、及び濃度が向上した。また、高粘度成分の粘度が高いほど着弾挙動として上に凸なインク滴形状が得られ、一方、低ドット密度（150 dpi）での印刷において、図 7 に示すような波打ちが見られた。

実施例 1、6 及び比較例 2 は、第一のインク及び第二のインクの各成分の静的表面張力の重量比率に対する調和平均の差分が異なり、差分が大きいほど被覆率と濃度が向上した。

【0062】

50

実施例 4, 5 においては、第一のインクに、インク 1 に対しほぼ同程度の低表面張力モノマーを添加したインク 2, 3 を用意し、インク 2, 3 の表面張力としても同等なものになったが、第二のインクを構成する成分の中で低表面張力である成分 (C) である D P G D A を第一のインクに添加した実施例 4 (インク 2) においては、図 6 に示すような液面上にインク滴がのるような着弾挙動が得られ、実施例 1 で発生していた図 7 に示すような波打ちも抑制された。一方、第二のインクを構成する成分には入っていない、低表面張力である成分である I B O A を第一のインクに添加した実施例 5 (インク 3) においては、上に凸なインク形状が得られたものの、液面上にインク滴がのるような着弾挙動が得られず、実施例 1 で発生していた波打ちも抑制されなかった。

#### 【0063】

比較例 3 から 6 では、第二のインクに高粘度成分も含まず、各成分の静的表面張力の調和平均の差分も小さくなく、それぞれインクの表面張力差が異なる。比較例 3 は、瞬時に浮いて広がる着弾挙動であり、経時で画像サイズが拡大してしまい、経時で濃度も低下する。比較例 4 及び 5 は、着弾直後にはインク滴が潜ってしまうが経時で浮くことができ、画像サイズは維持される。比較例 6 は、経時でもインク滴が潜ったままとなる。インクの表面張力差としては、比較例 4, 5 あたりが、バランスがとれた範囲となる。着弾直後にインク滴が潜る比較例 4 及び 5 に対し、実施例 1 から 6 では着弾直後のインク滴の潜りがなく、着弾直後から被覆率や濃度が高くなっている。

#### 【0064】

表 1 ~ 表 2 の実施例及び比較例で使用した成分の詳細な内容については、以下の通りである。

#### 【0065】

<<液体成分>>

<低粘度成分>

・ A C M O : アクリロイルモルフォリン、K J ケミカルズ株式会社製、A C M O

・ 4 H B A : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート、大阪有機化学工業株式会社製、4 - H B A

・ P E A : フェノキシエチルアクリレート、大阪有機化学工業株式会社製、ビスコート # 1 9 2

・ D P G D A : ジプロピレングリコールジアクリレート、新中村化学工業株式会社製、A P G - 1 0 0

・ I B O A : イソボルニルアクリレート、大阪有機化学工業株式会社製、I B X A

・ C T F A : 環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、大阪有機化学工業株式会社製、ビスコート # 2 0 0

・ 2 E H A : 2 - エチルヘキシルアクリレート、東亜合成株式会社製、アクリル酸 2 - エチルヘキシル

#### 【0066】

<高粘度成分>

・ D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬株式会社製、K A Y A R A D D P H A

・ P E T A : ペンタエリスリトールトリアクリレート、第一工業製薬株式会社製、P E T - 3

・ H B P E - 4 : E O 変性水添ビスフェノール A ジアクリレート、第一工業製薬株式会社製、H B P E - 4

#### 【0067】

<その他液体成分>

・ M - 5 7 0 0 : 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、東亜合成株式会社製、M - 5 7 0 0

・ T M P T A : トリメチロールプロパントリアクリレート、第一工業製薬株式会社製、T M P T

10

20

30

40

50

【0068】

< 固体成分 >

- ・ T P O : 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、i G M 社製、O m n i r a d T P O H

【0069】

< 界面活性剤 >

- ・ T w i n 4 0 0 0 : E v o n i k 社製、T E G O T w i n 4 0 0 0
- ・ T w i n 4 1 0 0 : E v o n i k 社製、T E G O T w i n 4 1 0 0
- ・ R S - 7 6 : D I C 株式会社製、メガファック R S - 7 6 - N S
- ・ G l i d e 4 3 2 : E v o n i k 社製、T E G O G l i d e 4 3 2
- ・ F l o w 4 2 5 : E v o n i k 社製、T E G O F l o w 4 2 5
- ・ W e t 5 0 0 : E v o n i k 社製、T E G O W e t 5 0 0

10

【0070】

< < 不溶分 > >

< 粒子 >

- ・ T i O 2 : 酸化チタン ( ホワイトインク用顔料 )
- ・ P R 1 2 2 : P i g m e n t R e d 1 2 2 ( マゼンタインク用顔料 )

【0071】

本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 第一のインク、及び第二のインクを有するインクセットであって、  
前記第二のインクが、25 における粘度が500 m P a s 以上である高粘度成分と、  
25 における粘度が30 m P a s 以下である低粘度成分とを含有し、  
前記第一のインクの静的表面張力 1 ( m N / m )、及び前記第二のインクの静的表面  
張力 2 ( m N / m ) が、下記一般式 ( 1 ) を満たし、

20

$$- 1 ( m N / m ) \quad 1 - 2 \quad 5 ( m N / m ) \cdots \text{一般式 ( 1 )}$$

前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A ( 質量 % )、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B ( m N / m )、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C ( 質量 % )、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D ( m N / m ) が、下記一般式 ( 2 ) を満たすことを特徴とするインクセットである。

【化7】

30

$$\Sigma A / \Sigma ( A / B ) - \Sigma C / \Sigma ( C / D ) \geq 0 ( m N / m ) \cdots \text{一般式 ( 2 )}$$

< 2 > 前記第一のインク、及び前記第二のインクの少なくともいずれかの粘度が、5 m P a s 以上40 m P a s 以下である、前記< 1 >に記載のインクセットである。

< 3 > 前記高粘度成分が、25 における粘度が1,000 m P a s 以上である、前記< 1 > から< 2 > のいずれかに記載のインクセットである。

< 4 > 前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A ( 質量 % )、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B ( m N / m )、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C ( 質量 % )、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D ( m N / m ) が、下記一般式 ( 3 ) を満たす、前記< 1 > から< 3 > のいずれかに記載のインクセットである。

40

【化8】

$$\Sigma A / \Sigma ( A / B ) - \Sigma C / \Sigma ( C / D ) \geq 3 ( m N / m ) \cdots \text{一般式 ( 3 )}$$

< 5 > 前記第一のインクに含まれる各成分の含有量 A ( 質量 % )、前記第一のインクに含まれる各成分の静的表面張力 B ( m N / m )、前記第二のインクに含まれる各成分の含有量 C ( 質量 % )、及び前記第二のインクに含まれる各成分の静的表面張力 D ( m N / m ) が、下記一般式 ( 4 ) を満たす、前記< 1 > から< 4 > のいずれかに記載のインクセ

50

ットである。

【化 9】

$$\Sigma A / \Sigma (A / B) - \Sigma C / \Sigma (C / D) \geq 5 \text{ (mN/m)} \cdots \text{一般式 (4)}$$

< 6 > 前記各成分が、液体成分である、前記< 1 >、< 4 >及び< 5 >のいずれかに記載のインクセットである。

< 7 > 前記第一のインク及び前記第二のインクの少なくともいずれかが、活性エネルギー線硬化型インクである、前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載のインクセットである。

< 8 > 前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載のインクセットを用いた積層体の製造方法であって、

基材上に、前記第一のインクを付与し、第一の層を形成する第一の層形成工程と、

前記第一の層上に、前記第二のインクを付与し、第二の層を形成する第二の層形成工程と、

前記第一の層及び前記第二の層を、硬化及び乾燥の少なくともいずれかによって固化させて積層体を形成する固化工程と、

を含むことを特徴とする積層体の製造方法である。

< 9 > 前記第二の層形成工程における前記第一の層が液体であり、前記第一の層の 25 における粘度が、5 mPa s 以上 40 mPa s 以下である、前記< 8 >に記載の積層体の製造方法である。

< 10 > 前記第一のインク及び前記第二のインクの各成分が、第一のインク及び第二のインクから HPLC により分離抽出された成分であり、HPLC の移動相を蒸留等により除去し、移動相が 1 質量%未満となった残留成分であり、

第一のインクの HPLC の移動相と第二のインクの HPLC の移動相が同一の移動相であり、

前記各成分の粘度及び静的表面張力が、前記残留成分を測定することにより得られる、前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載のインクセットである。

【0072】

前記< 1 >から< 7 >及び< 10 >のいずれかに記載のインクセット、及び前記< 8 >から< 9 >のいずれかに記載の積層体の製造方法は、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

【符号の説明】

【0073】

- 2 1 供給ロール
- 2 2 基材
- 2 3 印刷ユニット
- 2 3 a 第一のインクの印刷ユニット
- 2 3 b 第二のインクの印刷ユニット
- 2 4 光源
- 2 5 加工ユニット
- 2 6 巻取りロール
- 3 1 基材
- 3 2 a 第一のインク
- 3 2 b 第一のインクからなる第一の層
- 3 3 a 第二のインク
- 3 3 b 第二のインクからなる液滴又は第二の層
- 3 4 第一のインクを搭載した吐出手段
- 3 5 第二のインクを搭載した吐出手段
- 3 6 活性エネルギー線照射手段

10

20

30

40

50

3 7 活性エネルギー線

【先行技術文献】

【特許文献】

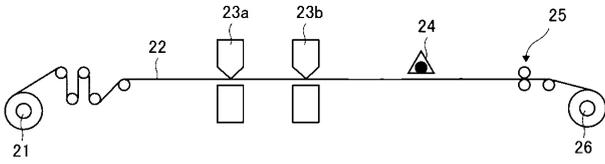
【0074】

【特許文献1】特開2011-230501号公報

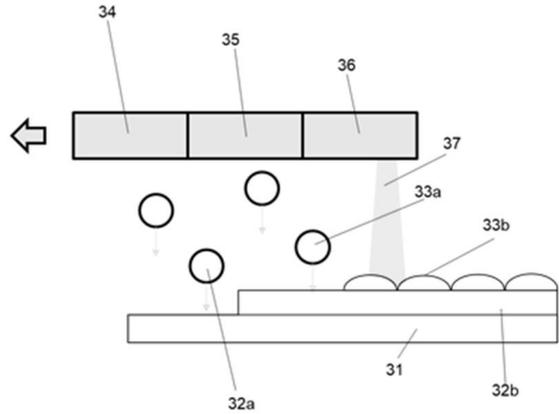
【特許文献2】特願2019-204358号公報

【図面】

【図1】



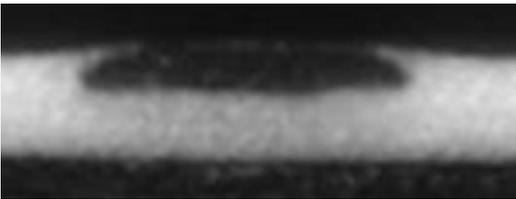
【図2】



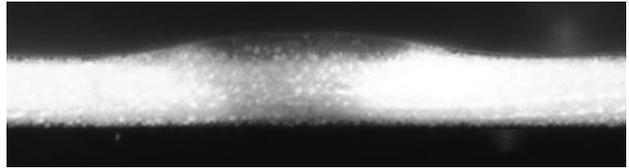
10

20

【図3】



【図4】

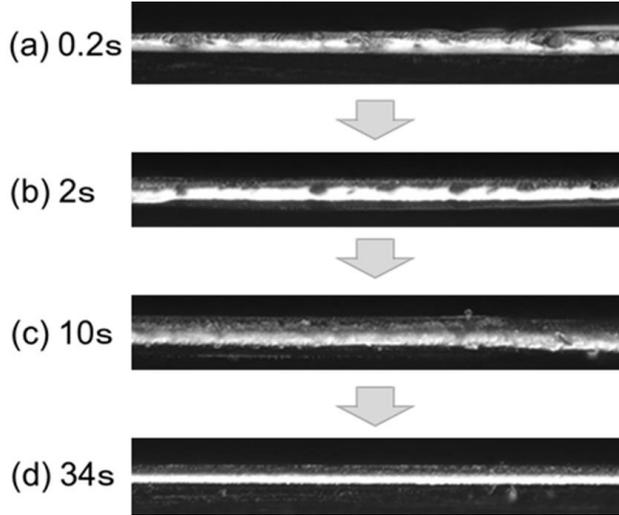


30

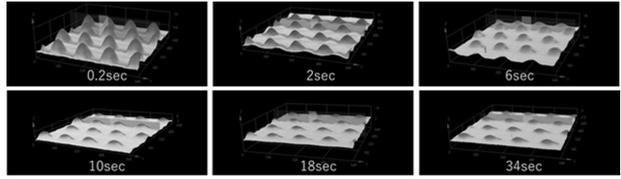
40

50

【 図 5 】

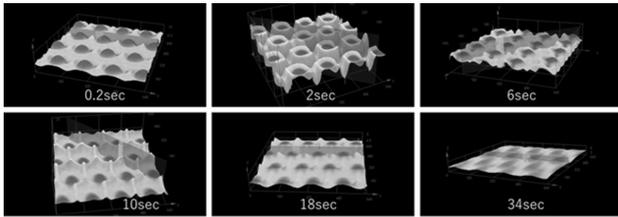


【 図 6 】

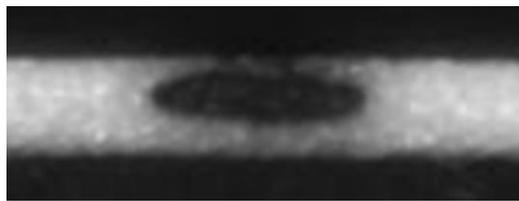


10

【 図 7 】

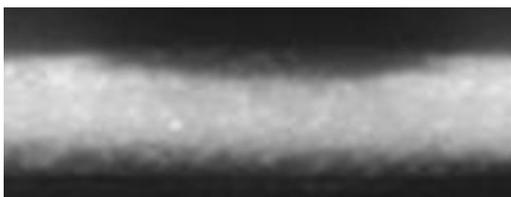


【 図 8 】



20

【 図 9 】



30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

B 4 1 M

5/00

1 2 0

F ターム (参考)

2C056 EA04 EA13 FA10 FA13 FC01 HA44

2H186 AB11 BA08 DA09 FA07 FB04 FB11 FB36 FB38 FB44 FB46

FB54 FB56

4J039 AD10 CA04 EA06 GA24