

(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
2024年9月26日(26.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/195640 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009657

(22) 国際出願日: 2024年3月12日(12.03.2024)

(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 2023-043644 2023年3月17日(17.03.2023) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 白木 文也 (SHIRAKI, Fumiya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
梅林 励 (UMEBAYASHI, Tsutomu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: IMAGE RECORDING METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE, AND IMAGE RECORDING APPARATUS

(54) 発明の名称: 画像記録方法、ラミネート体の製造方法、及び画像記録装置

(57) Abstract: Provided is an image recording method including an image recording step in which an ink is applied by inkjet recording onto a substrate for image recording that includes a polymer containing vinyl chloride as a constituent unit, and the ink applied to the substrate for image recording is irradiated with active energy rays X to obtain an image. In the image recording step, at the time when the ink impacts the substrate for image recording, the temperature of the surface of the substrate for image recording that is impacted by the ink is 30°C or higher, and the ink comprises a colorant and a polymerizable monomer A having a (meth)acryloyl group and a solubility parameter of 16.5 MPa^{1/2} to 21.3 MPa^{1/2}. Also provided are applications of the image recording method.

(57) 要約: 塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する画像記録用基材上に、インクジェット記録方式にてインクを付与し、前記画像記録用基材上に付与された前記インクに対して活性エネルギー線Xを照射して画像を得る画像記録工程を含み、前記画像記録工程において、前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾する時点における、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度が30°C以上であり、前記インクは、(メタ)アクリロイル基を有し溶解度パラメータが16.5 MPa^{1/2}~21.3 MPa^{1/2}である重合性モノマーAと、着色剤と、を含有する、画像記録方法、及びその応用。



WO 2024/195640 A1

明 細 書

発明の名称：

画像記録方法、ラミネート体の製造方法、及び画像記録装置

技術分野

[0001] 本開示は、画像記録方法、ラミネート体の製造方法、及び画像記録装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、インクを用いた画像記録に関し、様々な検討がなされている。

[0003] 例えば、特許文献1には、(A)重合性化合物と、(B)光重合開始剤と、(C)紫外線吸収剤および／または(D)ラジカル捕捉剤とを含む活性エネルギー線硬化型インク組成物であって、(A)重合性化合物が単官能重合性化合物及び多官能重合性化合物を含み、単官能重合性化合物が、分子量が 250 g/mol 以下であり且つ融点が 25°C 以上である単官能重合性化合物(a-1)、分子量が 250 g/mol 以下であり、融点が 25°C 未満であり且つ 25°C における粘度が $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上である単官能重合性化合物(a-2)、および単官能重合性化合物(a-1)及び単官能重合性化合物(a-2)以外の単官能重合性化合物であって、アミド基と環状構造を有する単官能重合性化合物(a-3)よりなる群から選択される少なくとも一種の単官能重合性化合物(a)を含むことを特徴とするインク組成物が記載されている。

[0004] 特許文献1：特開2021-161182号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 塩化ビニルを構成単位として含む重合体（例えば、ポリ塩化ビニル）を含有する画像記録用基材上に画像を記録して画像記録物を得た後、画像記録物における画像上に、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有するラミネート用基材を、直接又は他の層を介してラミネートして、ラミネート体を

製造する場合がある。この場合、得られたラミネート体の剥離強度（以下、「ラミネート剥離強度」ともいう）をより向上させることが求められる場合がある。

[0006] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものである。

本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、ラミネート剥離強度に優れた画像記録物を得ることができる、画像記録方法、ラミネート体の製造方法、及び画像記録装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示は以下の態様を含む。

<1> 塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する画像記録用基材上に、インクジェット記録方式にてインクを付与し、前記画像記録用基材上に付与された前記インクに対して活性エネルギー線Xを照射して画像を得る画像記録工程を含み、

前記画像記録工程において、前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾する時点における、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度が30℃以上であり、

前記インクは、（メタ）アクリロイル基を有し溶解度パラメータが16.5 MPa^{1/2}～21.3 MPa^{1/2}である重合性モノマーAと、着色剤と、を含有する、
画像記録方法。

<2> 前記画像記録工程において、前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾する時点における、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度が35℃～45℃である、<1>に記載の画像記録方法。

<3> 前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾した時点から前記インクに対して前記活性エネルギー線Xが照射されるまでの時間が、0.05秒～15.00秒である、<1>又は<2>に記載の画像記録方法。

<4> 前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾した時点から前記インクに対して前記活性エネルギー線Xが照射されるまでの時間が、0.05

秒～3.00秒である、＜1＞～＜3＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜5＞ 前記インクに対して照射される前記活性エネルギー線Xの照度が、 0.30 W/cm^2 以下である、＜1＞～＜4＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜6＞ 前記画像記録工程は、活性エネルギー線Xの照射によって得られた画像に対し、更に、活性エネルギー線Yを照射することを含む、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜7＞ 前記インクが溶剤を含有しないか、又は、含有する場合には、前記インクの全量に対する溶剤の含有量が5質量%以下である、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜8＞ 前記重合性モノマーAの分子量が、215以下である、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜9＞ 前記インクが、更に、N-ビニル化合物を含有する、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜10＞ 前記インクに含まれる全ての重合性モノマーをそれぞれホモポリマーとした場合のガラス転移温度の加重平均値が、 0°C ～ 100°C である、＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の画像記録方法。

＜11＞ ＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の画像記録方法により、前記画像記録用基材上に前記画像が記録されてなる画像記録物を得る工程と、

前記画像記録物における前記画像上に、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有するラミネート用基材を、直接又は他の層を介してラミネートするラミネート工程と、

を含む、ラミネート体の製造方法。

＜12＞ 前記ラミネート工程は、前記画像上に前記ラミネート用基材を、直接ラミネートする、＜11＞に記載のラミネート体の製造方法。

＜13＞ ＜1＞～＜10＞のいずれか1つに記載の画像記録方法に用いら

れ、前記画像記録用基材上に前記インクを付与するためのインクジェットヘッドと、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度を30℃以上に加熱するための基材加熱機構と、前記画像記録用基材上に付与された前記インクに対して活性エネルギー線Xを照射するための照射装置とを含む画像記録装置。

発明の効果

[0008] 本開示の一実施形態によれば、ラミネート剥離強度に優れた画像記録物を得ることができる、画像記録方法、ラミネート体の製造方法、及び画像記録装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本開示の画像記録方法の実施に用いる画像記録装置の一例を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示のラミネート体の製造方法、インクジェットインク、画像記録方法、及び画像記録装置について詳細に説明する。

[0011] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0012] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の

工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0013] 本明細書において、「画像」とは、前処理液及びインクをこの順に付与することによって形成される膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。

また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0014] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念である。また、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念である。

[0015] 〔画像記録方法〕

本開示の画像記録方法は、

塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する画像記録用基材上に、インクジェット記録方式にてインクを付与し、前記画像記録用基材上に付与された前記インクに対して活性エネルギー線Xを照射して画像を得る画像記録工程を含み、

前記画像記録工程において、前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾する時点における、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度が30℃以上であり、

前記インクは、（メタ）アクリロイル基を有し溶解度パラメータが $16.5 \text{ MP a}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MP a}^{1/2}$ である重合性モノマーAと、着色剤と、を含有する、
画像記録方法である。

本開示の画像記録方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0016] 本開示の画像記録方法によれば、ラミネート剥離強度に優れた画像記録物を得ることができる。

本開示において、画像記録物のラミネート剥離強度とは、画像記録物にお

ける画像上に、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有するラミネート用基材を、直接又は他の層を介してラミネート（即ち、熱融着）してラミネート体を製造した場合のラミネート体の剥離強度を意味する。

[0017] ラミネート剥離強度の効果が奏される理由は、以下のように推測される。

ラミネート剥離強度を向上させるためには、画像記録用基材に対し、インクを適度に浸み込ませた状態で、インク中の重合性モノマーを重合させることが有効であると考えられる。これにより、画像記録用基材と、画像記録用基材に付与されたインク（以下、「インク膜」ともいう）と、の密着性が向上するためである。

画像記録用基材に対するインクの浸み込みが不足する場合、インク膜と画像記録用基材との密着性が不足し、その結果、ラミネート剥離強度が不足すると考えられる。

一方、画像記録用基材に対するインクの浸み込みが過度である場合も、ラミネート剥離強度が低下すると考えられる。その理由は、画像記録用基材に対するインクの浸み込みが過度であると、重合性モノマーが画像記録用基材の内部に浸み込み過ぎる一方で、画像記録用基材上に、造膜性を持たない成分（例えば着色剤等）のみが残り、インク膜の膜厚が不足して膜強度が不足するためである。

[0018] 本開示の画像記録方法では、画像記録用基材に対してインクが着弾する時点における、画像記録用基材のインクが着弾する面の温度（以下、「インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度」ともいう）が30℃以上であることにより、画像記録用基材に対するインクの浸み込みを加速させることができると考えられる。

更に、インクに含有される重合性モノマーAの溶解度パラメータを $16.5 \text{ MP a}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MP a}^{1/2}$ と規定することにより、インクと、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する画像記録用基材と、の親和性が適度となり、その結果、画像記録用基材に対するインクの浸み込みが適度になると考えられる。

更に、インクに含有される重合性モノマーAを、（メタ）アクリロイル基を有する重合性モノマーに限定することにより、重合性モノマーの重合によりインク膜が硬化した際、硬化後のインク膜の膜強度が確保され、その結果、優れたラミネート剥離強度が得られると考えられる。

本開示の画像記録方法では、以上の作用が相まって、優れたラミネート剥離強度が実現されることが考えられる。

[0019] <画像記録用基材>

本開示の画像記録方法に用いられる画像記録用基材は、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する。

[0020] 塩化ビニルを構成単位として含む重合体は、塩化ビニルの単独重合体（すなわち、ポリ塩化ビニル）であってもよく、塩化ビニルと、塩化ビニル以外の他のモノマーとを構成単位として含む共重合体であってもよい。

[0021] 塩化ビニルと、塩化ビニル以外の他のモノマーとを構成単位として含む共重合体としては、例えば、塩化ビニルーウレタン共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルーマレイン酸共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニルービニルアルコール共重合体、及び塩化ビニルーエチレンー酢酸ビニル共重合体が挙げられる。

[0022] 中でも、画像記録用基材は、ポリ塩化ビニルを含むことが好ましい。

[0023] 画像記録用基材は、塩化ビニルを構成単位として含む重合体以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、バインダー樹脂、及び白色顔料が挙げられる。

[0024] 画像記録用基材は、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する層と、表面処理層と、を有していてもよいが、画像記録用基材に対するインクの溶解により、画像記録用基材と画像との密着性を得る観点から、表面処理層を有しないことが好ましい。すなわち、画像記録用基材の、インクが付与される表面は、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有することが好ましい。

[0025] 画像記録用基材の厚さは特に限定されないが、例えば、 $0.1\mu\text{m} \sim 1$,

000 μm であることが好ましく、0.1 μm ～800 μm であることがより好ましく、1 μm ～500 μm であることがさらに好ましい。

[0026] <画像記録用基材の搬送>

本開示の画像記録方法は、画像記録用基材を搬送しながら実施することが好ましい（例えば、後述の図1の画像記録装置10参照）。

この場合、画像記録用基材の搬送速度は、好ましくは2 m/分～120 m/分、より好ましくは30 m/分～80 m/分、更に好ましくは30 m/分～70 m/分、更に好ましくは40 m/分～60 m/分である。

一般に、画像記録用基材の搬送速度が速い程、画像記録の生産性に対しては有利であるが、反面、インクが画像記録用基材に浸透する時間が確保されにくくなるので、ラミネート剥離強度に対しては不利となる傾向がある。

しかし本開示の画像記録方法では、（メタ）アクリロイル基を有し溶解度パラメータが $16.5 \text{ MP a}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MP a}^{1/2}$ である重合性モノマーAを含むインクを用いること、及び、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度が30℃以上であることにより、画像記録用基材の搬送速度が速い（例えば30 m/分以上）である場合であっても、ラミネート剥離強度が確保される。

[0027] 画像記録用基材は、張力が印加された状態で搬送され、張力が印加された状態で巻き取られることが好ましい。

搬送中の張力は、巻き取り時の張力と同じ張力であっても異なる張力であってもよい。また、搬送方向の位置により、張力が異なってもよいし、一様の張力であってもよい。

画像記録用基材に印加される張力は、好ましくは1 N/m～2000 N/m、より好ましくは10 N/m～1000 N/m、更に好ましくは50 N/m～500 N/mである。

張力が1 N/m以上である場合には、画像記録用基材の搬送バタつき及び画像のスジ欠陥をより抑制できる。

張力が2000 N/m以下である場合には、2種以上のインクを用いて多

次色画像を記録する場合の色間位置ズレをより抑制できる。

[0028] <インク>

本開示の画像記録方法に用いられるインクは、(メタ)アクリロイル基を有し溶解度パラメータが $16.5 \text{ MP a}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MP a}^{1/2}$ である重合性モノマーAと、着色剤と、を含有する。

インクは、必要に応じ、その他の成分を含んでもよい。

[0029] (着色剤)

インクは、少なくとも1種の着色剤を含有する。

着色剤としては、特に制限はなく、顔料、水溶性染料、分散染料等の公知の色材から任意に選択して使用することができる。中でも、耐候性に優れ、色再現性に富む点から、着色剤は、顔料であることが好ましい。

[0030] 顔料の種類は特に限定されず、有機顔料及び無機顔料のいずれであってもよい。

顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の事典」(2000年刊)、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報及び特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

[0031] インクが、着色剤として顔料を用いる場合、必要に応じて分散剤を含有してもよい。

顔料等の着色剤及び顔料分散剤については、特開2011-225848号公報の段落0152~0158、特開2009-209352号公報の段落0132~0149、等の公知文献を適宜参照することができる。

[0032] インクが着色剤としての顔料と分散剤とを含有する場合、インクは、顔料及び分散剤として、顔料が分散剤としての樹脂によって被覆されてなる樹脂被覆顔料を含有してもよい。

樹脂被覆顔料としては、塩酢ビ被覆顔料が挙げられる。

塩酢ビ被覆顔料は、顔料原体が、塩酢ビ樹脂(即ち、塩化ビニルー酢酸ビ

ニル共重合体樹脂)によって被覆されてなる顔料である。

塩酢ビ被覆顔料としては、例えば、DIC社製の塩酢ビ樹脂被覆シアン顔料「Microlith BLUE 7080K」が挙げられる。

[0033] インクの全量に対する着色剤の含有量は、0.1質量%～20質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましい。

[0034] (重合性モノマーA)

インクは、少なくとも1種の重合性モノマーAを含有する。

重合性モノマーAは、(メタ)アクリロイル基を有し溶解度パラメータ(以下、「SP値」ともいう)が $16.5 \text{ MPa}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MPa}^{1/2}$ である重合性モノマーである。

[0035] 重合性モノマーAのSP値は、 $16.5 \text{ MPa}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MPa}^{1/2}$ である。

これにより、画像記録用基材に対してインクが適度に浸み込んだ状態で重合性モノマーAの重合が進行し、画像記録用基材に対する密着性に優れた画像が得られ、その結果、優れたラミネート剥離強度が実現される。

重合性モノマーAのSP値は、 $18 \text{ MPa}^{1/2} \sim 19.5 \text{ MPa}^{1/2}$ であることが好ましい。

[0036] 本開示において、重合性モノマーAのSP値(即ち、溶解度パラメータ)は、ハンセン(Hansen)溶解度パラメータを意味する。

ハンセン(Hansen)溶解度パラメータは、ヒルデブランド(Hildebrand)によって導入された溶解度パラメータを、分散項 δ_d 、極性項 δ_p 、及び水素結合項 δ_h の3成分に分割し、3次元空間に表したものである。

[0037] 重合性モノマーAのSP値 δ は、下記式(A)を用いて算出される値とする。

$$\text{SP値}(\delta) [\text{MPa}^{1/2}] = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \dots (\text{A})$$

[0038] なお、分散項 δ_d 、極性項 δ_p 、及び水素結合項 δ_h は、HSPiP(version 4.1.07)ソフトウェアを用いて算出される。

[0039] 重合性モノマーAは、（メタ）アクリロイル基（好ましくアクリロイル基）を有する。

これにより、重合性モノマーAは重合性に優れる。その結果、インクは硬化性に優れる。

インクの硬化性（即ち、重合性モノマーAは重合性）をより向上させる観点から、重合性モノマーAは、（メタ）アクリロイルオキシ基（好ましくアクリロイルオキシ基）を有することが好ましい。

[0040] 重合性モノマーAに含まれる（メタ）アクリロイル基の数は1つのみであってもよく、2つ以上であってもよいが、1つのみであることが好ましい。

[0041] 重合性モノマーAの分子量は、好ましくは215以下である。

これにより、インクが画像記録用基材に対してより浸み込みやすくなるので、画像記録用基材に対する画像の密着性がより向上する。更に、架橋点間距離が短くなるので、インク膜の密度がより向上する。これらの結果、ラミネート剥離強度がより向上する。

重合性モノマーAの分子量は、205以下であることがより好ましく、200以下であることが更に好ましい。

[0042] 重合性モノマーAとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

テトラヒドロフルフリルアクリレート（SP値：18.8MPa^{1/2}）

環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（SP値：19.0MPa^{1/2}）

エトキシジエチレングリコールアクリレート（SP値：18.2MPa^{1/2}）

シクロヘキシルアクリレート（SP値：17.9MPa^{1/2}）

イソボルニルアクリレート（SP値：17.1MPa^{1/2}）

フェノキシエチルアクリレート（SP値：19.44MPa^{1/2}）

N，N－ジメチルアクリルアミド（SP値：21.4MPa^{1/2}）

4－tert－ブチルシクロヘキシルアクリレート（SP値：16.7MPa^{1/2}）

3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート (SP値: 16, 7 MPa^{1/2})

4-ヒドロキシブチルアクリレート (SP値: 21, 0 MPa^{1/2})

2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル)メチルアクリレート (SP値: 18, 2 MPa^{1/2})

ベンジルアクリレート (SP値: 19, 0 MPa^{1/2})

(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルアクリレート (SP値: 18, 6 MPa^{1/2})

2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルアクリレート (SP値: 21, 2 MPa^{1/2})

ラウリルアクリレート (SP値: 16, 7 MPa^{1/2})

[0043] 中でも、画像記録用基材との密着性、及び、ラミネート用基材との密着性を向上させる観点から、重合性モノマーAは、テトラヒドロフルフリルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、及びエトキシジエチレングリコールアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、及びエトキシジエチレングリコールアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、シクロヘキシルアクリレート及びエトキシジエチレングリコールアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが更に好ましい。

[0044] 重合性モノマーAの含有量は、インクの全量に対して30質量%~75質量%であることが好ましく、40質量%~70質量%であることがより好ましく、44質量%~63質量%であることがさらに好ましい。

[0045] (N-ビニル化合物)

インクは、少なくとも1種のN-ビニル化合物を含有することが好ましい。

これにより、画像と画像記録用基材との密着性がより向上し、その結果、ラミネート剥離強度がより向上する。

N-ビニル化合物は、窒素原子にビニル基が結合した化合物であり、重合性モノマーに分類される。

N-ビニル化合物は、重合性モノマーAと同様に、 SP 値が $16.5 MPa^{1/2} \sim 21.3 MPa^{1/2}$ に該当する化合物が多い。このため、画像記録用基材と画像との密着性に寄与する。

[0046] N-ビニル化合物としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルフタリミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、及び5-メチル-3-ビニル-2-オキサゾリジノンが挙げられる。

[0047] 中でも、画像記録用基材に対する溶解性が高く、画像記録用基材と画像との密着性を向上させる観点から、N-ビニル化合物は、N-ビニルカプロラクタム及び5-メチル-3-ビニル-2-オキサゾリジノンからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0048] N-ビニル化合物の含有量は、インクの全量に対して10質量%～50質量%であることが好ましく、15質量%～40質量%であることがより好ましく、20質量%～30質量%であることがさらに好ましい。

[0049] 重合性モノマーAの含有量に対するN-ビニル化合物の含有量の質量比率は、0.30以上であることが好ましく、0.35以上であることがより好ましく、0.50以上であることが更に好ましい。上記質量比率が0.30以上であると、インクの硬化性が向上し、画像とラミネート用基材との密着性がより向上する。

[0050] N-ビニル化合物は、ホモポリマーとした場合のガラス転移温度が高い傾向にある。そのため、上記質量比率の上限値は特に限定されないが、インク膜における熱軟化性を得る観点から、重合性モノマーAの含有量に対するN-ビニル化合物の含有量の質量比率は、0.30～0.80であることが好ましく、0.35～0.75であることがより好ましく、0.5～0.70

であることがさらに好ましい。

[0051] インクに含まれる全ての重合性モノマーに占める、重合性モノマー A 及び N-ビニル化合物の合計の割合は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。上記割合の上限値は特に限定されず、上記割合は100質量%であってもよい。すなわち、インクに含まれる全ての重合性化合物が、重合性モノマー A 及び N-ビニル化合物であってもよい。

[0052] (その他の重合性モノマー)

インクは、その他の重合性モノマー（以下、「その他のモノマー」ともいう）として、重合性モノマー A 及び N-ビニル化合物以外の重合性モノマーを含んでいてもよい。

[0053] その他の重合性モノマーが有する重合性基は、ラジカル重合性基であることが好ましく、光ラジカル重合性基であることがより好ましく、エチレン性不飽和基であることがさらに好ましい。その他の重合性モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリルアミド化合物、ビニルエーテル化合物、アリル化合物、及び不飽和カルボン酸類が挙げられる。

[0054] インクに含まれる全ての重合性モノマーに占める、分子量が205以下である重合性モノマーの割合は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。上記割合が80質量%以上であると、画像記録用基材に対するインクの溶解性が高くなり、画像記録用基材と画像との密着性が向上する。上記割合の上限値は特に限定されず、上記割合は100質量%であってもよい。すなわち、インクに含まれる全ての重合性化合物が、分子量が205以下である重合性モノマーであってもよい。

[0055] なお、ここでいう「重合性モノマー」は、少なくとも1つの重合性基を有する化合物を意味し、分子量は特に限定されない。

[0056] インクに含まれる全ての重合性モノマーに占める、単官能重合性モノマー（即ち、重合性基を1つ有する重合性モノマー。以下同じ。）の割合は90

質量%以上であることが好ましく、92質量%以上であることがより好ましい。上記割合が90質量%以上であると、残留応力による硬化収縮が抑制され、画像記録用基材と画像との密着性が向上する。上記割合の上限値は特に限定されず、上記割合は100質量%であってもよい。すなわち、インクに含まれる全ての重合性モノマーが、単官能重合性モノマーであってもよい。

[0057] (ホモポリマーとした場合のガラス転移温度の加重平均値)

インクに含まれる全ての重合性モノマーをそれぞれホモポリマーとした場合のガラス転移温度の加重平均値は、0℃～100℃であることが好ましく、5℃～50℃であることがより好ましく、10℃～30℃であることが更に好ましい。

上記加重平均値が0℃～100℃であると、インクの硬化によって得られるインク膜（すなわち、画像）が熱軟化性に優れることから、画像とラミネート用基材との密着性がより向上する。

[0058] 重合性モノマーをホモポリマーとした場合のガラス転移温度は、以下の方法で測定される。なお、ここでいう「重合性モノマー」とは、重合性基を有し、かつ、分子量が1000以下の化合物をいう。

[0059] まず、重合性モノマーを用いて重量平均分子量10,000～20,000のホモポリマーを製造する。JIS K7121:2012に記載されている方法に従い、製造したホモポリマーのガラス転移温度を測定する。

[0060] 本開示において、ガラス転移温度は、示差走査熱量計を用いて測定され、例えば、島津製作所社製の製品名「DSC-60」を用いて測定される。

本開示において、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）を用いて測定される。例えば、GPCとして、HLC-8220GPC（東ソー社製）を用い、カラムとして、TSKgel、Super Multi pore HZ-H（東ソー社製、4.6mmID×15cm）を3本用い、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いる。条件は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40℃とし、示差屈折率（RI）検出器を用いて検出する。

検量線は、標準試料として、東ソー社製の製品名「TSK標準ポリスチレン」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルを用いて作製する。

[0061] なお、ホモポリマーの重量平均分子量によって、ホモポリマーのガラス転移温度は変動するが、重量平均分子量が10,000～20,000の場合には、変動は無視できる程度に小さい。

[0062] ガラス転移温度の加重平均値は、以下の式を用いて算出される。

式中、 T_i は、インクに含まれる*i*番目の重合性モノマーの、ホモポリマーとした場合のガラス転移温度を表し、 C_i は、インク全量に対する*i*番目の重合性モノマーの含有量（質量％）を表す。

[0063] ガラス転移温度の加重平均値 $=\sum T_i C_i / \sum C_i$

[0064] （重合開始剤）

インクは、少なくとも1種の重合開始剤を含むことが好ましい。

重合開始剤としては、光を吸収して重合開始種であるラジカルを生成する、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0065] 重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィン化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアルキルアミン化合物が挙げられる。

[0066] 中でも、重合開始剤は、アシルホスフィン化合物及びチオ化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、アシルホスフィンオキシド化合物及びチオキサントン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、アシルホスフィンオキシド化合物及びチオキサントン化合物の併用であることがさらに好ましい。

[0067] アシルホスフィンオキシド化合物としては、モノアシルホスフィンオキシド化合物及びビスアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられ、ビスアシル

ホスフィンオキシド化合物が好ましい。

[0068] モノアシルホスフィンオキシド化合物としては、例えば、イソブチリルジフェニルホスフィンオキシド、2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)エトキシフェニルホスフィンオキシド、*o*-トルイルジフェニルホスフィンオキシド、*p*-*t*-ブチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、3-ピリジルカルボニルジフェニルホスフィンオキシド、アクリロイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸ビニルエステル、アジポイルビスジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルジフェニルホスフィンオキシド、*p*-トルイルジフェニルホスフィンオキシド、4-(*t*-ブチル)ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、テレフタルイルビスジフェニルホスフィンオキシド、2-メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、バーサトイルジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、1-メチル-シクロヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル及びピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステルが挙げられる。

[0069] ビスアシルホスフィンオキシド化合物としては、例えば、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-クロロフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)デシル

ホスフィンオキシド、ビス（2，6-ジクロロベンゾイル）-4-オクチルフェニルホスフィンオキシド、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シド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-2，5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，6-ジクロロ-3，4，5-トリメトキシベンゾイル）-2，5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，6-ジクロロ-3，4，5-トリメトキシベンゾイル）-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-2，5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メチル-1-ナフトイル）-2，5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-メトキシ-1-ナフトイル）-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2-クロロ-1-ナフトイル）-2，5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド及びビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドが挙げられる。

[0070] 中でも、アシルホスフィンオキシド化合物は、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シド（製品名「Omni rad 819」、IGM Resins B. V. 社製）及び2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド（製品名「Omni rad TPO-H」、IGM Resins B. V. 社製）からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0071] チオキサントン化合物としては、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2，4-ジクロロチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2，4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3

ー（２－メトキシエトキシカルボニル）チオキサントン、４－ブトキシカルボニルチオキサントン、３－ブトキシカルボニル－７－メチルチオキサントン、１－シアノ－３－クロロチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－クロロチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－エトキシチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－アミノチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－フェニルスルフリルチオキサントン、３，４－ジ〔２－（２－メトキシエトキシ）エトキシカルボニル〕チオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－（１－メチル－１－モルホリノエチル）チオキサントン、２－メチル－６－ジメトキシメチルチオキサントン、２－メチル－６－（１，１－ジメトキシベンジル）チオキサントン、２－モルホリノメチルチオキサントン、２－メチル－６－モルホリノメチルチオキサントン、*n*－アリルチオキサントン－３，４－ジカルボキシイミド、*n*－オクチルチオキサントン－３，４－ジカルボキシイミド、*N*－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）チオキサントン－３，４－ジカルボキシイミド、１－フェノキシチオキサントン、６－エトキシカルボニル－２－メトキシチオキサントン、６－エトキシカルボニル－２－メチルチオキサントン、チオキサントン－２－ポリエチレングリコールエステル、及び２－ヒドロキシ－３－（３，４－ジメチル－９－オキソ－９*H*－チオキサントン－２－イルオキシ）－*N*，*N*，*N*－トリメチル－１－プロパンアミニウムクロリドが挙げられる。

[0072] チオキサントン化合物は、市販品であってもよい。市販品としては、Lambson社製のSPEEDCUREシリーズ（例：SPEEDCURE 7010、SPEEDCURE CPTX、SPEEDCURE ITX等）が挙げられる。

[0073] インクが重合開始剤を含む場合、重合開始剤の含有量は、インクの硬化性を向上させる観点から、インクの全量に対して２質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがより好ましい。重合開始剤の含有量の上限値は特に限定されないが、例えば、１０質量％である。

[0074] （界面活性剤）

インクは、少なくとも1種の界面活性剤を含んでいてもよい。ただし、画像記録用基材とインクとの親和性を高める観点から、インクは、界面活性剤を含まないか、又は、インクの全量に対する界面活性剤の含有量が0.1質量%未満であることが好ましい。インクが界面活性剤を含む場合には、界面活性剤としては、通常公知の界面活性剤を用いることができる。

[0075] (重合禁止剤)

本開示のインクは、少なくとも1種の重合禁止剤を含むことが好ましい。

[0076] 重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、キノン類（例えば、ハイドロキノン、ベンゾキノン、メトキシベンゾキノン等）、フェノチアジン、カテコール類、アルキルフェノール類（例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）等）、アルキルビスフェノール類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、チオジプロピオン酸エステル類、メルカプトベンズイミダゾール、ホスファイト類、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル（TEMPO L）、及びトリス（N-ニトロソーN-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩（別名：クペロンAI）が挙げられる。

[0077] 中でも、重合禁止剤は、p-メトキシフェノール、カテコール類、キノン類、アルキルフェノール類、TEMPO、TEMPO L、及びトリス（N-ニトロソーN-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ベンゾキノン、BHT、TEMPO、TEMPO L、及びトリス（N-ニトロソーN-フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0078] インクが重合禁止剤を含む場合、重合禁止剤の含有量は、インクの全量に対して0.01質量%~2.0質量%であることが好ましく、0.02質量%~1.0質量%であることがより好ましく、0.03質量%~0.5質量%

%であることがさらに好ましい。

[0079] (樹脂)

インクは、少なくとも1種の樹脂を含有してもよい。

[0080] 樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、(メタ)アクリル樹脂、塩素化ポリオレフィン、及びポリケトンが挙げられる。

[0081] 塩化ビニル系樹脂とは、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を意味する。塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニルの単独重合体(すなわち、ポリ塩化ビニル)であってもよく、塩化ビニルと、塩化ビニル以外の他のモノマーとを構成単位として含む共重合体であってもよい。

[0082] 塩化ビニル系樹脂の市販品としては、例えば、ダウケミカルズ社製のUCAR Solution Vinyl Resin VYHD、VYHH、VMCA、VROH、VYLF-X;日信化学工業製のソルバイン樹脂CL、CNL、C5R、TA5R;及びワッカー社製のVINNOL(登録商標)E15/40、E15/45、H14/36、H15/42、H15/50、H11/59、H40/43、H40/50、H40/55、H40/60、H15/45M、E15/45M、E15/40Aが挙げられる。

[0083] ポリエステル樹脂の市販品としては、例えば、ユニチカ社製のエリーテルシリーズ、東洋紡績株式会社製のバイロンシリーズ、日立化成工業株式会社製のエスベルシリーズ、及びエボニック社製のTEGO(登録商標) add bondシリーズが挙げられる。

[0084] (メタ)アクリル樹脂としては、例えば、メタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルとの共重合体が挙げられる。

[0085] (メタ)アクリル樹脂の市販品としては、例えば、Lucite International社製のElvacite 2013(メタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルとの共重合体、 $M_w=34000$)、Elvacite 2014(メタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルとの共重合体、 $M_w=119000$)、Elvacite 4099(メタクリル

ル酸メチルとメタクリル酸 *n*-ブチルとの共重合体、 $M_w = 15000$) ;
三菱ケミカル社製のダイヤナール (登録商標) BR-113 (メタクリル酸
ブチル樹脂、 $M_w = 30000$) が挙げられる。

[0086] 塩素化ポリオレフィンの市販品としては、例えば、日本製紙社製のスーパー
クロン (登録商標) 814HS が挙げられる。

[0087] ポリケトンの市販品としては、例えば、エボニック社製の TEGO (登録
商標) VARIPLUS AP、CA、SK が挙げられる。

[0088] 中でも、インクは、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、及び、ポリエステル
樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。塩
化ビニル-酢酸ビニル共重合体、及び、ポリエステル樹脂は、画像記録用基
材との親和性に優れ、インクにこれらの樹脂が含まれると、画像記録用基材
に対するインクの溶解性が高くなり、画像記録用基材と画像との密着性が向
上する。

[0089] 樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、 $1000 \sim 70,000$ であることが
好ましく、 $5000 \sim 50,000$ であることがより好ましい。

[0090] インクが樹脂を含む場合、樹脂の含有量は、インクの全量に対して 1 質量
% $\sim$ 10 質量% であることが好ましく、1.5 質量% $\sim$ 8 質量% であること
がより好ましく、2 質量% $\sim$ 6 質量% であることがさらに好ましい。

[0091] (溶剤)

インクは、溶剤を含有しないか、又は、含有する場合には、インクの全量
に対する溶剤の含有量が 5 質量% 以下 (好ましくは 3 質量% 以下であり、よ
り好ましくは 2 質量% 以下であり、さらに好ましくは 1 質量% 以下) である
ことが好ましい。

ここでいう「溶剤」との語は、有機溶剤及び無機溶剤 (例えば水) の両方
を包含する。

[0092] (その他の成分)

インクは、上記以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、紫外線吸収剤、増感剤、酸化防止剤、褪色防止

剤、導電性塩等が挙げられる。

その他の成分については、特開2011-225848号公報、特開2009-209352号公報等の公知文献を適宜参照することができる。

[0093] (インクの物性)

インクの粘度は、吐出性の観点から、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがさらに好ましい。

[0094] 粘度は、 25°C で測定される値を意味する。

粘度は、粘度計を用いて測定される値であり、例えば、VISCOMETER RE-85L（東機産業社製）を用いて測定することができる。

[0095] インクの表面張力は、吐出性の観点から、 $60\text{ mN}/\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ mN}/\text{m}\sim 50\text{ mN}/\text{m}$ であることがより好ましく、 $25\text{ mN}/\text{m}\sim 45\text{ mN}/\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0096] 表面張力は、 25°C で測定される値を意味する。

表面張力は、表面張力計を用いて測定される値であり、例えば、製品名「Automatic Surface Tensionmeter CBVP-Z（共和界面科学社製）」を用いて測定することができる。

[0097] <インクの付与方法>

画像記録工程では、上述の画像記録用基材上に、インクジェット記録方式にて上述のインクを付与する。

[0098] インクジェット記録方式におけるインクの吐出方式には特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式のいずれであってもよい。

[0099] インクジェット記録方式としては、特に、特開昭54-59936号公報

に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に利用することができる。インクジェット記録方式として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法も適用できる。

[0100] 画像記録用基材上へのインクジェット記録方式によるインクの付与は、インクジェットヘッドのノズルからインクを吐出することにより行う。

[0101] インクジェットヘッドの方式としては、短尺のシリアルヘッドを、被記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、被記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式と、がある。

[0102] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に被記録媒体を走査させることで被記録媒体の全面に画像記録を行なうことができる。ライン方式では、シャトル方式における、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、シャトル方式と比較して、キャリッジの移動と被記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、被記録媒体だけが移動する。このため、ライン方式によれば、シャトル方式と比較して、画像記録の高速化が実現される。

但し、本開示の画像記録方法におけるインクジェットヘッドの方式は、ライン方式には限定されず、シャトル方式であってもよく、いずれの方式を適用した場合においても、前述した本開示の画像記録方法による効果が奏される。

[0103] インクの付与は、300 dpi 以上（より好ましくは600 dpi 以上、さらに好ましくは800 dpi 以上）の解像度を有するインクジェットヘッドを用いて行うことが好ましい。ここで、dpi は、dot per inch の略であり、1 inch（1インチ）は2.54 cmである。

[0104] インクジェットヘッドのノズルから吐出されるインクの液滴量は、高精細な画像を得る観点から、1 pL（ピコリットル）～10 pL が好ましく、1

、5 p L ~ 6 p L がより好ましい。

[0105] <インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度>

画像記録工程において、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度（即ち、画像記録用基材に対してインクが着弾する時点における、画像記録用基材のインクが着弾する面の温度）は、30℃以上である。

これにより、画像記録用基材に対するインクの浸み込みが促進され、その結果、得られた画像記録物のラミネート剥離強度が向上する。

[0106] 画像記録工程では、好ましくは、画像記録用基材を加熱するための基材加熱機構により、インクジェットヘッドからのインクの付与に先立って、画像記録用基材を加熱する。これにより、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度が30℃以上であることをより実現しやすい（例えば、後述の図1に示す画像記録装置10参照）。

基材加熱機構としては、例えば、ラバーヒーター、ホットプレート、加熱炉、温風乾燥装置、赤外線加熱装置、等が挙げられる。

画像記録用基材の加熱は、画像記録用基材のインク着弾面側及びインク非着弾面側の少なくとも一方から、インクを加熱することによって行うことができる。

インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度は、赤外線放射温度計によって測定することができる。

[0107] インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度は、好ましくは30℃~50℃、より好ましくは35℃~45℃である。

この温度が50℃以下である場合、画像記録用基材に対するインクの過度は浸み込みが抑制され、その結果、得られた画像記録物のラミネート剥離強度が向上する。

[0108] <活性エネルギー線Xの照射>

画像記録工程は、画像記録用基材上に付与されたインク（即ち、インク膜）に対して活性エネルギー線Xを照射して画像を得る。

本開示において、活性エネルギー線Xは、インク膜に対して最初に照射さ

れる活性エネルギー線を意味する。この意味で、活性エネルギー線Xは、例えば、後述する活性エネルギー線Yと区別される。

[0109] 画像記録用基材上のインク膜に活性エネルギー線Xを照射することにより、インク膜に含有される重合性モノマーの重合反応が進行する。この重合反応の進行により、インク膜が硬化し、画像が得られる。

[0110] 活性エネルギー線Xとしては、例えば、紫外線、可視光線、及び電子線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線Xは紫外線が好ましい。

[0111] 紫外線のピーク波長は、 $200\text{ nm} \sim 405\text{ nm}$ であることが好ましく、 $220\text{ nm} \sim 390\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $220\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

[0112] 紫外線の露光量は、 $20\text{ mJ/cm}^2 \sim 5\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $100\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,500\text{ mJ/cm}^2$ であることがより好ましい。照射条件及び基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている照射条件及び照射方法を適用することができる。具体的には、照射方法は、インクの吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査する方法、又は、駆動を伴わない別光源によって行われる方法が好ましい。

[0113] 紫外線照射用の光源としては、放電ランプ、レーザー光源（ガスレーザー及び固体レーザー等）が主に利用されており、放電ランプとしては、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ及び紫外線蛍光灯が広く知られている。また、UV-LED（発光ダイオード）及びUV-LD（レーザダイオード）等の半導体光源は、小型、高寿命、高効率、かつ、低コストであり、紫外線照射用の光源として期待されている。中でも、紫外線照射用の光源は、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、又はUV-LEDであることが好ましい。

[0114] インク膜に対して照射される活性エネルギー線Xの照度は、好ましくは $1,00\text{ W/cm}^2$ 以下、より好ましくは $0,50\text{ W/cm}^2$ 以下、更に好ましくは $0,30\text{ W/cm}^2$ 以下である。

インク膜に対して照射される活性エネルギー線Xの照度が 1.00 W/cm^2 以下である場合には、重合性モノマーの過度な重合反応が抑えられ、画像記録用基材へのインクの浸み込みが促進され、その結果、ラミネート剥離強度がより向上する。更に、重合性モノマーの重合反応の反応熱に起因する画像記録用基材の変形（以下、「基材変形」ともいう）がより抑制される。

一方、インク膜に対して照射される活性エネルギー線Xの照度の下限は、重合性モノマーの重合反応の進行及びインク膜の硬化の観点から、好ましくは 0.10 W/cm^2 である。

[0115] 本開示において、活性エネルギー線Xの照度及び活性エネルギー線Yの照度は、いずれも、UVA照度及びUVV照度の和を意味する。

[0116] <インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間>

画像記録工程において、インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間（即ち、画像記録用基材に対してインクが着弾した時点からインクに対して活性エネルギー線Xが照射されるまでの時間。以下同じ。）は、好ましくは $0.04\text{ 秒} \sim 16.00\text{ 秒}$ 、より好ましくは $0.05\text{ 秒} \sim 15.00\text{ 秒}$ 、更に好ましくは $0.05\text{ 秒} \sim 3.00\text{ 秒}$ である。

インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間が 0.04 秒 以上であると、画像記録用基材に対するインクの浸み込み不足が抑制され、その結果、得られた画像記録物のラミネート剥離強度が向上する。

インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間が 16.00 秒 以下であると、画像記録用基材に対するインクの過度な浸み込みが抑制され、その結果、得られた画像記録物のラミネート剥離強度が向上する。

[0117] インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間は、例えば、画像記録装置における画像記録用基材の搬送速度、インクジェットヘッドと活性エネルギー線Xの照射装置との距離、等を調整することによって調整できる。

[0118] <活性エネルギー線Yの照射>

画像記録工程は、活性エネルギー線Xの照射によって得られた画像に対し

、更に、活性エネルギー線Yを照射することを含むことが好ましい。

これにより、画像に含有される重合性モノマーの重合反応及び画像の硬化をより進行させることができる。その結果、画像の膜強度を向上させることができ、ラミネート剥離強度をより向上させることができる。

[0119] 活性エネルギー線Yの好ましい態様は、前述した活性エネルギー線Xの好ましい態様と同様である。

但し、活性エネルギー線X及び活性エネルギー線Yの各々の具体的態様は、同一であっても異なってもよい。

[0120] 画像に対して照射される活性エネルギー線Yの照度は、活性エネルギー線Xの照度よりも高いことが好ましい。

これにより、活性エネルギー線Yの照射による効果をより効果的に得られる。

活性エネルギー線Yの照度は、好ましくは $0.1\text{ W/cm}^2 \sim 12.0\text{ W/cm}^2$ 、より好ましくは $0.5\text{ W/cm}^2 \sim 8.0\text{ W/cm}^2$ 、更に好ましくは $1.0\text{ W/cm}^2 \sim 4.0\text{ W/cm}^2$ である。

[0121] <画像記録装置>

本開示の画像記録方法に用いる画像記録装置は、

上記画像記録用基材上にインクを付与するためのインクジェットヘッドと、

画像記録用基材のインクが着弾する面の温度を 30°C 以上に加熱するための基材加熱機構と、

画像記録用基材上に付与されたインクに対して活性エネルギー線Xを照射するための照射装置とを含む。

上記画像記録装置によれば、上述した本開示の画像記録方法と同様の効果が奏される。

[0122] <画像記録装置の一例>

以下、本開示の画像記録方法を実施するための画像記録装置の一例について、図面を参照しながら説明する。

但し、画像記録装置は以下の一例によって限定されるものではない。

[0123] 図 1 は、本開示の画像記録方法に用いる画像記録装置の一例である画像記録装置 10 を概念的に示す図である。

図 1 に示されるように、本一例に係るインクジェット記録装置である画像記録装置 10 は、概略的には、ロールツーロール方式で画像記録用基材を搬送する搬送機構を備えるインクジェット記録装置であり、詳細には、ロール状に巻き取られている長尺フィルム形状の画像記録用基材 11 を巻き出し、巻き出された画像記録用基材 11 を、張力が印加された状態で矢印の方向に搬送させ、基材加熱機構 14、インクジェットヘッド 12、活性エネルギー線 X 照射用の照射装置 E 1、及び、活性エネルギー線 Y 照射用の照射装置 E 2 を通過させ、最後に、張力が印加された状態で巻き取る装置である。

[0124] 画像記録用基材 11 は、張力が印加された状態で搬送され、張力が印加された状態で巻き取られる。搬送中の張力は、巻き取り時の張力と同じ張力であっても異なる張力であってもよい。また、搬送方向の位置により、張力が異なってもよいし、一様の張力であってもよい。画像記録用基材 11 は、画像記録用基材 11 に印加される張力を調整するための張力調整手段（例えば、ダンサーロール、テンションコントローラー等）を備えていてもよい。

なお、図 1 は、概念図であるため、画像記録用基材 11 の搬送経路を簡略化し、画像記録用基材 11 が一方向に搬送されるかのように図示しているが、実際には、画像記録用基材 11 の搬送経路は蛇行していてもよいことは言うまでもない。

画像記録用基材 11 の搬送方式としては、胴、ロール等の各種ウェブ搬送方式を適宜選択することができる。

[0125] 基材加熱機構 14 は、インクが付与される画像記録用基材 11 を、インクの付与に先立って予め加熱するための機構である。

基材加熱機構 14 として、具体的には、ラバーヒーター、ホットプレート、加熱炉、温風乾燥装置、赤外線加熱装置、等が挙げられる。

基材加熱機構 14 は、インクジェットヘッド 12 よりも上流側（詳細には、画像記録用基材 11 の搬送方向上流側。以下同じ。）の領域から照射装置 E 1 よりも下流側（詳細には、画像記録用基材 11 の搬送方向下流側。以下同じ。）の領域にかけて存在している。言い換えれば、画像記録用基材 11 が基材加熱機構 14 を通過する途中に、インクジェットヘッド 12 及び照射装置 E 1 がこの順に配置されている。これらの構成により、画像記録装置 10 では、インク着弾時点における画像記録用基材 11 のインク着弾面の温度が 30℃以上となるように、基材加熱機構 14 によって画像記録用基材 11 を予め加熱できる。

[0126] インクジェットヘッド 12 は、基材加熱機構 14 を通過する途中の画像記録用基材 11 に対し、インクを付与するためのラインヘッドである。

インクジェットヘッド 12 は、このインクジェットヘッド 12 の長手方向が画像記録用基材 11 の搬送方向と交差（例えば略直交）するように配置されている。

インクジェットヘッド 12 には、画像記録用基材 11 の幅方向の全域に対応して記録素子が配列されている。これにより、搬送される画像記録用基材 11 の幅方向の全域に渡り、インクを付与できる。

[0127] インクジェットヘッド 12 の解像度は、好ましくは 300 dpi 以上（より好ましくは 600 dpi 以上、さらに好ましくは 800 dpi 以上）である。ここで、dpi は、dot per inch の略であり、1 inch（1 インチ）は 2.54 cm である。

[0128] インクジェットヘッド 12 のノズルから吐出されるインクの液滴量は、高精細な画像を得る観点から、1 pL（ピコリットル）～10 pL が好ましく、1.5 pL～6 pL がより好ましい。

[0129] インクジェットヘッド 12 は、画像記録用基材 11 の搬送方向に複数配列されていてもよい。これにより、2 色以上のインクを用いた画像記録を行うことができる。

[0130] 照射装置 E 1 は、画像記録用基材 11 上に付与されたインク 13 に対し、

活性エネルギー線Xを照射するための装置である。

照射装置E 1の位置は、インクジェットヘッド12よりも下流側であること以外には特に限定はない。

照射装置E 1の位置は、例えば、図1に示すように、画像記録用基材11が基材加熱機構14を通過する途中の位置である。これにより、インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間を0.05秒～15.00秒の範囲に調整しやすい。

[0131] 照射装置E 2は、インク13に対する活性エネルギー線Xの照射によって得られた画像に対し、更に、活性エネルギー線Yを照射するための装置である。

照射装置E 2の位置は、照射装置E 1よりも下流側であること以外には特に限定はない。

照射装置E 2の位置は、例えば、図1に示すように基材加熱機構14の端部よりも更に下流側の位置である。

[0132] 活性エネルギー線X及び活性エネルギー線Yの好ましい態様は、それぞれ前述のとおりである。

[0133] [ラミネート体の製造方法]

本開示のラミネート体の製造方法は、前述した本開示の画像記録方法により、画像記録用基材上に画像が記録されてなる画像記録物を得る工程と、

画像記録物における画像上に、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有するラミネート用基材を、直接又は他の層を介してラミネートするラミネート工程と、
を含む。

本開示のラミネート体の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでいてもよい。

[0134] <画像記録物を得る工程>

画像記録物を得る工程の好ましい態様は、前述した本開示の画像記録方法の好ましい態様と同様である。

[0135] <ラミネート工程>

ラミネート工程は、画像記録物における画像上に、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有するラミネート用基材を、直接又は他の層を介してラミネートする工程である。

[0136] 他の層としては、接着層が挙げられる。

本開示のラミネート体の製造方法では、他の層を設けないことが好ましい。

即ち、画像上にラミネート用基材を、直接ラミネートする（即ち、画像とラミネート用基材とが接するようにしてラミネートする）ことが好ましい。

これにより、画像記録用基材／画像／ラミネート用基材の積層構造を有するラミネート体を得られる。

[0137] ラミネート工程では、画像とラミネート用基材とを100℃以上の温度で熱融着させることが好ましい。インクに含まれる全ての重合性モノマーをそれぞれホモポリマーとした場合のガラス転移温度の加重平均値が0℃～100℃である場合には、100℃以上の温度で熱融着させることにより、画像とラミネート用基材とが熱融着し、画像とラミネート用基材との密着性が向上する。

[0138] 熱融着させる際の温度の上限値は、熱分解を抑制する観点から、200℃が好ましく、160℃がより好ましく、140℃がさらに好ましい。

[0139] なお、熱融着させる際の温度は、ラミネート用基材の表面温度を意味する。

[0140] 熱融着させる際の圧力は、0.1MPa～20MPaであることが好ましく、0.5MPa～15MPaであることがより好ましい。

[0141] 熱融着させる時間は、例えば、10秒～500秒である。

[0142] 熱融着は、2段階で行ってもよい。例えば、1段階目の圧力を0.5MPa～5MPaとし、2段階目の圧力は、1段階目の圧力よりも高く、6MPa～15MPaとしてもよい。

[0143] 本開示のラミネート体の製造方法により得られるラミネート体は、例えば

、輸送機器（鉄道、バス等）の床材又は壁材、建物の床材又は壁材として用いることができる。

実施例

[0144] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0145] [実施例 1～実施例 16、比較例 1～比較例 3]

<インクの調製>

表 1 及び表 2 に記載の成分を、表 1 及び表 2 に記載の含有量となるように混合し、インクを調製した。

表 1 及び表 2 中、空欄は、該当する成分を含有しないことを意味する。

表 1 及び表 2 における、各成分の詳細は以下のとおりである。

[0146] (重合性モノマー A)

- ・ E O E O E A … エトキシジエチレングリコールアクリレート
- ・ C H A … シクロヘキシルアクリレート
- ・ L A … ラウリルアクリレート

[0147] (N-ビニル化合物)

- ・ N V C … N-ビニルカプロラクタム

[0148] (その他のモノマー)

- ・ I O A … イソオクチルアクリレート
- ・ D V E - 3 … トリエチレングリコールジビニルエーテル

[0149] (着色剤)

- ・ M B 7 0 8 0 K … D I C 社製の塩酢ビ樹脂被覆シアン顔料「M i c r o l i t h B L U E 7 0 8 0 K」。

この塩酢ビ樹脂被覆シアン顔料は、顔料原体（ここでは P i g m e n t B l u e 1 5 : 3）が塩酢ビ樹脂（即ち、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂）によって被覆されてなるものである。塩酢ビ被覆顔料に占める顔料原体の割合は、50質量%である。

表 1 及び表 2 中の量は、顔料原体としての量である。

・ P B 1 5 : 3 … 大日精化社製のシアン顔料「P i g m e n t B l u e 1 5 : 3」

[0150] (分散剤)

・ B Y K - 1 6 8 … B Y K 社製の顔料分散剤、製品名「D I S P E R S E B Y K - 1 6 8」。

[0151] (光重合開始剤)

・ I T X : 2 - イソプロピルチオキサントン

・ O m n i . 8 1 9 : 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シド (製品名「O m n i r a d 8 1 9」、I G M R e s i n s B . V . 社製) ・ T P O : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (製品名「O m n i r a d T P O - H」、I G M R e s i n s B . V . 社製)

[0152] (重合禁止剤)

・ T E M P O L : 4 - ヒドロキシー - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジーン - 1 - オキシル

[0153] <画像記録>

ハイロン社製のインクジェット搬送装置を改造し、前述の図 1 に示す画像記録装置 1 0 を準備した。

インクジェットヘッド 1 2 としては、リコー社製 M H 5 4 2 0 を用いた。

活性エネルギー線 X を照射するための照射装置 E 1 及び活性エネルギー線 Y を照射するための照射装置 E 2 としては、それぞれ、ピーク波長 3 9 5 n m 、最大出力 1 0 W / c m ² の紫外線 (U V) 照射装置を用いた。

照射装置 E 1 は、画像記録用基材 1 1 が基材加熱機構 1 4 を通過する途中に配置した。

照射装置 E 2 は、基材加熱機構 1 4 の端部よりも更に下流側の位置に配置した。

基材加熱機構 1 4 は、ラバーヒーター ((株) スリーハイ製 S R 1 0 0) を用いた。

画像記録用基材 11、長尺状のポリ塩化ビニル基材（製品名「PVC35 phr」、オカモト社製）を用いた。

[0154] 画像記録装置 10 に、画像記録用基材 11 のロールをセットし、インクジェットヘッド 12 につながるインク供給部（不図示）に、上述したインクをセットした。

上記ロールから画像記録用基材 11 を巻き出して搬送し、搬送される画像記録用基材 11 に対し、画像記録用基材 11 の加熱、インクの付与、活性エネルギー線 X の照射、及び、活性エネルギー線 Y の照射（但し、実施例 12 では省略）を施した後、画像記録用基材 11 を巻き取った。

詳細には、インクが付与される領域に対し、インクの付与前に、基材加熱機構 14 による加熱を開始した。これにより、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度（℃）が表 1 及び表 2 に示す値となるように調整した。

次に、基材加熱機構 14 による加熱中の画像記録用基材 11 に対し、インクジェットヘッド 12 からインクをベタ画像状に付与し、付与されたインクに対し、上記加熱中に、照射装置 E1 から活性エネルギー線 X（UV）を照射した。インクの付与は、解像度を 600 dpi（dot per inch）× 600 dpi として行った。

その後、インクにおける活性エネルギー線 X が照射された領域が基材加熱機構 14 を通過した後、この領域に対し、照射装置 E2 から活性エネルギー線 Y を照射し（但し、実施例 12 では省略）、ベタ画像を得た。以上により、ベタ画像が記録された画像記録用基材 11 である画像記録物を得た。次いで、画像記録物を巻き取った。

[0155] 画像記録用基材 11 の搬送は、画像記録用基材 11 に張力を印加した状態で行った。

画像記録用基材 11 の張力は、50 N/m となるように調整した。

[0156] インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度（℃）、インク着弾時点から活性エネルギー線 X 照射までの時間（秒）、

活性エネルギー線Xの照度 (W/cm^2)、及び、

活性エネルギー線Yの照射の有無は、それぞれ、表1及び表2に示すように調整した。

[0157] ここで、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度の調整は、基材加熱機構14としてのラバーヒーターの出力を調整することによって行った。インク着弾面の温度は、赤外線放射温度計 (A&D Company Limited 社製) によって測定した。

インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間は、画像記録用基材の搬送速度を $2m/m \sim 120m/m$ の範囲で調整し、かつ、インクジェットヘッド12と照射装置E1との距離 (詳細には、搬送方向における、インクジェットヘッド12の中心部と、照射装置E1の中心部との距離) を $0.08m \sim 0.53m$ の範囲で調整することによって調整した。

活性エネルギー線Xの照度の調整は、照射装置E1の出力の調整によって行った。活性エネルギー線Xの照度の測定は、UV Powermapを用い、UVA照度及びUVV照度を測定し、各測定値の和 (UVA照度+UVV照度) を求めることによって行った。即ち、各測定値の和 (UVA照度+UVV照度) を活性エネルギー線Xの照度とした。

活性エネルギー線Yの照射の有無は、シャッター開閉によって行った。

活性エネルギー線Yの照度は、照射装置E2の出力の調整によって行った。全実施例及び全比較例を通じ、活性エネルギー線Yの照度は、 $2.0 (W/cm^2)$ に固定した。活性エネルギー線Yの照度も、活性エネルギー線Xの照度と同様に測定した。

活性エネルギー線X照射から活性エネルギー線Y照射までの時間は、画像記録用基材の搬送速度を $2m/分 \sim 120m/分$ の範囲で調整し、かつ、照射装置E1と照射装置E2との距離 (詳細には、搬送方向における、照射装置E1の中心部と、照射装置E2の中心部との距離) を $0.1m \sim 5.0m$ の範囲で調整することによって調整した。

実施例群 (但し実施例12を除く) 及び比較例群における、活性エネルギー

一線X照射から活性エネルギー線Y照射までの時間は、3.0秒～10.0秒の範囲内であった。

[0158] <ラミネート工程>

上記で得られた画像記録物（即ち、ベタ画像が記録された画像記録用基材）におけるベタ画像上に、ラミネート用基材としてのポリ塩化ビニル基材（製品名「SG800」、ケイエヌトレーディング社製、厚さ75 μ m）を配置し、卓上自動転写プレス機（製品名「AF-54TEN」、アサヒ繊維機械株式会社）を用い、画像記録物とラミネート用基材とをラミネート（即ち、熱融着）させた。これにより、ラミネート用基材／画像／画像記録用基材の積層構造を有するラミネート体を得た。

ここで、ラミネート温度（熱融着温度）は130℃とした。

ラミネートは、詳細には、まず、ラミネート圧力2MPaにてラミネート時間300秒の熱融着を行い、引き続き、ラミネート圧力を10MPaにてラミネート時間60秒の熱融着を行うことにより実施した。

[0159] <評価>

上記で得られた画像記録物を用い、以下のようにしてラミネート剥離強度を測定した。

また、上記画像記録における活性エネルギー線X照射後の画像記録用基材を用い、基材変形を評価した。

これらの結果を表1及び表2に示す。

[0160] （ラミネート剥離強度）

上記ラミネート工程における操作を、以下のように変更することにより、ラミネート剥離強度評価用サンプルを作製した。

上記で得られた画像記録物におけるベタ画像が記録された領域から、3.2cm×3.2cmのサンプル片（以下、「画像記録物サンプル片」とする）を採取した。

同様に、ラミネート用基材から、3.2cm×3.2cmのサンプル片（以下、「ラミネート用基材サンプル片」とする）を採取した。

画像記録物サンプル片におけるベタ画像上であって画像記録物サンプル片の一辺を含む $1.0\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域上に、 $12\text{ }\mu\text{ m}$ 厚のPET（ポリエチレンテレフタレート）シートを配置した。

次に、画像記録物サンプル片におけるベタ画像上であって、PETシートを配置した領域（ $1.0\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域）及び残りの領域（ $2.2\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域）の全体に、 $3.2\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ のラミネート用基材サンプル片を重ねた。この状態で、上記ラミネート工程における条件と同様の条件で、画像記録物サンプル片とラミネート用基材サンプル片とをラミネート（即ち、熱融着）させた。得られた積層体からPETシートを除去することにより、剥離強度評価用サンプルを得た。

[0161] 剥離強度評価用サンプルにおいて、上記残りの領域（即ち、PETシートを配置しなかった $2.2\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域）では、画像記録物サンプルにおけるベタ画像と、ラミネート用基材サンプルと、が熱融着されている。

一方、この剥離強度評価用サンプルにおいて、ラミネート前にPETシートを配置しラミネート後にPETシートを除去した領域（ $1.0\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域）では、画像記録物サンプル片におけるベタ画像と、ラミネート用基材サンプル片と、が熱融着されていない。

[0162] 次に、剥離強度評価用サンプルにおける、画像記録物サンプル片の熱融着されていない領域（ $1.0\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域）と、ラミネート基材サンプル片の熱融着されていない領域（ $1.0\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ の領域）とを、反対方向（即ち、T型剥離の方向）に引っ張る引張試験を実施し、ラミネート剥離強度を測定した。引張試験は、引張試験機（製品名「オートグラフAGS-X 5KN」、島津製作所製）を用いて実施した。

以上の操作を、2個の剥離強度評価用サンプルについて行い、得られた2つのラミネート剥離強度の平均値を、その実施例又は比較例におけるラミネート剥離強度として採用した。

採用したラミネート剥離強度（2回の平均値）に基づき、下記評価基準に

より、ラミネート剥離強度を評価した。

下記評価基準において、ラミネート剥離強度に最も優れるランクは5である。

[0163] —ラミネート剥離強度の評価基準—

- 5：ラミネート剥離強度が7 N/cm以上である。
- 4：ラミネート剥離強度が3 N/cm以上7 N/cm未満である。
- 3：ラミネート剥離強度が2 N/cm以上3 N/cm未満である。
- 2：ラミネート剥離強度が1 N/cm以上2 N/cm未満である。
- 1：ラミネート剥離強度が0.1 N/cm以上1 N/cm未満である。
- 0：ラミネート剥離強度が0.1 N/cm未満である。

[0164] (基材変形抑制の評価)

上記画像記録における活性エネルギー線X照射直後（照射から5分以内）の画像記録用基材のインクが付与された領域について、面内での高低差を測定し、得られた結果に基づき、下記評価基準により、基材変形抑制を評価した。

面内での高低差は、活性エネルギー線Xの照射によるインク（画像）の反応熱に起因して発生すると考えられる。

下記評価基準において、基材変形抑制に最も優れる（即ち、基材変形が最も抑制されている）ランクは5である。

[0165] —基材変形抑制の評価基準—

- 5：面内での高低差が0.5 mm未満である。
- 4：面内での高低差が0.5 mm以上1 mm未満である。
- 3：面内での高低差が1 mm以上2 mm未満である。
- 2：面内での高低差が2 mm以上3 mm未満である。

[0166] 評価結果を表1及び表2に示す。

表1及び表2中、重合性モノマーA、N-ビニル化合物、及びその他のモノマーについて、SP値、分子量、及びガラス転移温度（T_g）を記載した。

表 1 及び表 2 中、「インク中の全モノマーをホモポリマーとした場合の T_g の加重平均値」は、インクに含まれる全ての重合性モノマーをそれぞれホモポリマーとした場合のガラス転移温度の加重平均値を意味する。

[0167] [表1]

			SP値	分子量	Tg (℃)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	
インク の 成分 (質量部)	重合性 モノマーA	EOEOEA	18.2	188	-54	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	
		CHA	17.9	154	15	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	45.6	
		LA	16.7	240	-30										
	N-ビニル 化合物	NVC	19.2	139	90	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3
		IOA	16.4	184	-54										
	その他の モノマー	DVE-3	17.2	202	10										
	着色剤	PB15:3		-											
		MB7080K		-		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	分散剤	BYK-168		-											
	光重合 開始剤	ITX		-		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		Omni-819		-		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
		TPO		-		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
重合 禁止剤	TEMPOL		-		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
インク中の全モノマーをホモポリマーとした場合の Tgの加重平均値 (℃)						23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	23.7	
画像 記録 工程	インク着弾時点における 画像記録用基材のインク着弾面の温度 (℃)					40	30	35	45	50	40	40	40	40	
	インク着弾時点から活性エネルギー線X照射まで の時間 (秒)					0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.04	3.00	10.00	16.00	
	活性エネルギー線Xの照度 (W/cm ²)					0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	活性エネルギー線Yの照射の有無					有	有	有	有	有	有	有	有	有	
評価	ラミネート剥離強度					5	4	5	5	4	3	5	4	3	
	基材変形抑制					5	5	5	5	4	5	5	5	5	

[0168]

[表2]

			SP値	分子量	Tg (°C)	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3
インクの成分（質量部）	重合性モノマーA	EGDEA	18.2	188	-54	18.2	18.2	18.2		9.1	45.6	16.8	18.2		18.2
		CHA	17.9	154	15	45.6	45.6	45.6	45.6	82.0	27.3	41.9	54.7		54.7
		LA	16.7	240	-30				18.2						
	N-ビニル化合物	NVC	19.2	139	90	27.3	27.3	27.3	27.3		18.2	25.1	27.3		27.3
	その他のモノマー	IOA	16.4	184	-54									91.1	
		DVE-3	17.2	202	10							4.2			
	着色剤	PB15:3		—								2.5			
		MB7000K		—		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1	1.0
	分散剤	BYK-168		—								1.7			
	光重合開始剤	ITX		—		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2	2.0
		Omni-819		—		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
		TPO		—		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	重合禁止剤	TEMPOL		—		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
インク中の全モノマーをモノマーとした場合のTgの加重平均値 (°C)						23.7	23.7	23.7	28.5	8.1	-4.5	23.1	22.9	-54.0	22.9
画像記録工程	インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度 (°C)					40	40	40	40	40	40	40	20	40	20
	インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間 (秒)					0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	活性エネルギー線Xの照度 (W/cm ²)					0.30	1.00	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	1.00
	活性エネルギー線Yの照射の有無					有	有	無	有	有	有	有	有	有	有
評価	ラミネート剥離強度					5	4	4	4	3	4	5	2	1	2
	基材変形抑制					5	3	5	5	5	5	5	5	5	5

[0169] 表1及び表2に示すように、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度が30℃以上であり、インクが、（メタ）アクリロイル基を有し溶解度パラメータが $16.5 \text{ MPa}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MPa}^{1/2}$ である重合性モノマーAを含有する実施例1～16では、ラミネート剥離強度に優れた画像記録物が得られた。

[0170] これらの実施例に対し、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度が30℃未満である比較例1及び3、並びに、インクが重合性モノマーAを含有しない比較例2では、画像記録物のラミネート剥離強度が不足していた。

[0171] 実施例2～5の結果から、インク着弾時点における画像記録用基材のインク着弾面の温度が35℃～45℃である場合（実施例3及び4）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0172] 実施例6～9の結果から、インク着弾時点から活性エネルギー線X照射ま

での時間が0.05秒～15.00秒である場合（実施例7及び8）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0173] 実施例7及び8の結果から、インク着弾時点から活性エネルギー線X照射までの時間が0.05秒～3.00秒である場合（実施例7）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0174] 実施例10及び11の結果から、インクに対して照射される活性エネルギー線Xの照度が0.30W/cm²以下である場合（実施例10）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れ、かつ、基材変形がより抑制されることがわかる。

[0175] 実施例1及び12の結果から、インクに対する活性エネルギー線Xの照射によって得られた画像に対し、更に、活性エネルギー線Yを照射した場合（実施例1）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0176] 実施例1及び13の結果から、重合性モノマーAの分子量が215以下である場合（実施例1）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0177] 実施例1及び14の結果から、インクがN-ビニル化合物を含む場合（実施例1）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0178] 実施例1及び14の結果から、インク中の全モノマーをホモポリマーとした場合のT_gの加重平均値が0℃～100℃である場合（実施例1）、画像記録物のラミネート剥離強度により優れることがわかる。

[0179] 2023年3月17日に出願された日本国特許出願2023-43644の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有する画像記録用基材上に、インクジェット記録方式にてインクを付与し、前記画像記録用基材上に付与された前記インクに対して活性エネルギー線Xを照射して画像を得る画像記録工程を含み、
- 前記画像記録工程において、前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾する時点における、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度が30℃以上であり、
- 前記インクは、(メタ)アクリロイル基を有し溶解度パラメータが $16.5 \text{ MP a}^{1/2} \sim 21.3 \text{ MP a}^{1/2}$ である重合性モノマーAと、着色剤と、を含有する、
- 画像記録方法。
- [請求項2] 前記画像記録工程において、前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾する時点における、前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度が35℃～45℃である、請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項3] 前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾した時点から前記インクに対して前記活性エネルギー線Xが照射されるまでの時間が、0.05秒～15.00秒である、請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項4] 前記画像記録用基材に対して前記インクが着弾した時点から前記インクに対して前記活性エネルギー線Xが照射されるまでの時間が、0.05秒～3.00秒である、請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項5] 前記インクに対して照射される前記活性エネルギー線Xの照度が、 $0.30 \text{ W} / \text{cm}^2$ 以下である、請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項6] 前記画像記録工程は、前記活性エネルギー線Xの照射によって得られた前記画像に対し、更に、活性エネルギー線Yを照射することを含む、請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項7] 前記インクが溶剤を含有しないか、又は、含有する場合には、前記

インクの全量に対する溶剤の含有量が5質量%以下である、請求項1に記載の画像記録方法。

[請求項8] 前記重合性モノマーAの分子量が、215以下である、請求項1に記載の画像記録方法。

[請求項9] 前記インクが、更に、N-ビニル化合物を含有する、請求項1に記載の画像記録方法。

[請求項10] 前記インクに含まれる全ての重合性モノマーをそれぞれホモポリマーとした場合のガラス転移温度の加重平均値が、0℃～100℃である、請求項1に記載の画像記録方法。

[請求項11] 請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の画像記録方法により、前記画像記録用基材上に前記画像が記録されてなる画像記録物を得る工程と、

前記画像記録物における前記画像上に、塩化ビニルを構成単位として含む重合体を含有するラミネート用基材を、直接又は他の層を介してラミネートするラミネート工程と、
を含む、ラミネート体の製造方法。

[請求項12] 前記ラミネート工程は、前記画像上に前記ラミネート用基材を、直接ラミネートする、請求項11に記載のラミネート体の製造方法。

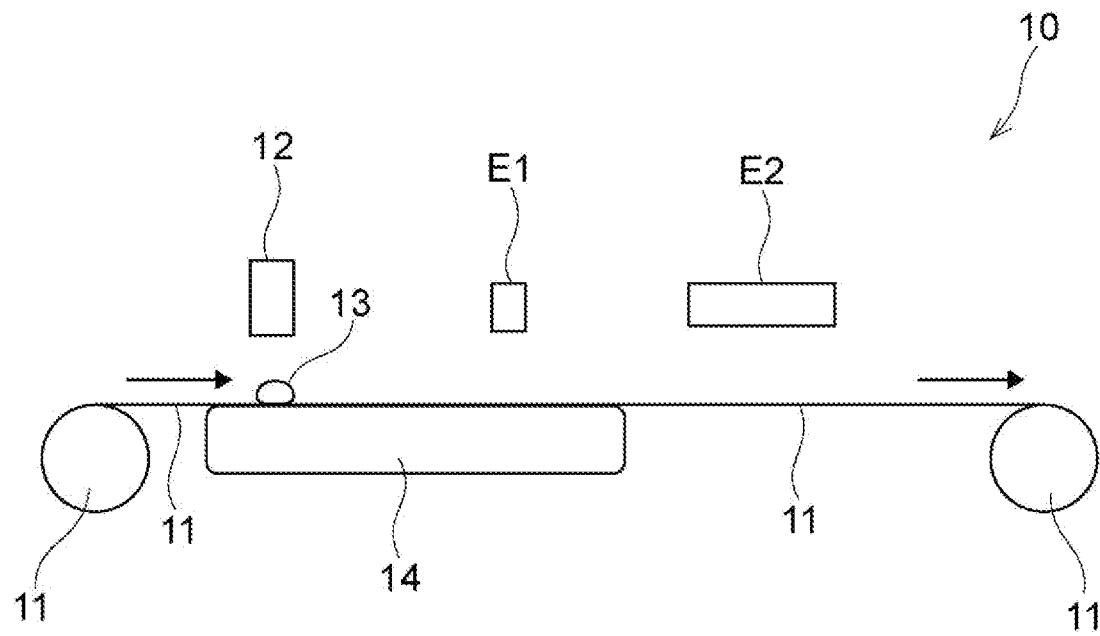
[請求項13] 請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の画像記録方法に用いられ、

前記画像記録用基材上に前記インクを付与するためのインクジェットヘッドと、

前記画像記録用基材の前記インクが着弾する面の温度を30℃以上に加熱するための基材加熱機構と、

前記画像記録用基材上に付与された前記インクに対して活性エネルギー線Xを照射するための照射装置とを含む画像記録装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B41M 5/00**(2006.01)i; **B41J 2/01**(2006.01)i; **C09D 11/30**(2014.01)i

FI: B41M5/00 100; B41M5/00 120; C09D11/30; B41J2/01 501; B41M5/00 134; B41M5/00 132; B41J2/01 129

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)

B41M5/00; B41J2/01; C09D11/30

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/087807 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 09 May 2019 (2019-05-09) paragraphs [0008]-[0200]	1-13
Y	JP 2014-24941 A (KONICA MINOLTA, INC.) 06 February 2014 (2014-02-06) paragraphs [0219]-[0253]	1-13



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

10 May 2024

Date of mailing of the international search report

28 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009657

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/087807	A1	09 May 2019	(Family: none)	
JP	2014-24941	A	06 February 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B41M 5/00(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i

FI: B41M5/00 100; B41M5/00 120; C09D11/30; B41J2/01 501; B41M5/00 134; B41M5/00 132; B41J2/01 129

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（IPC））

B41M5/00; B41J2/01; C09D11/30

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

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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）

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	WO 2019/087807 A1（富士フイルム株式会社）09.05.2019（2019 - 05 - 09） [0008]-[0200]	1-13
Y	JP 2014-24941 A（コニカミノルタ株式会社）06.02.2014（2014 - 02 - 06） [0219]-[0253]	1-13

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以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抵触するものではなく、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

10.05.2024

国際調査報告の発送日

28.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

中山 千尋 2C 7859

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009657

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/087807	A1	09.05.2019	(ファミリーなし)	
JP	2014-24941	A	06.02.2014	(ファミリーなし)	