(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
2023年10月12日(12.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/195433 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/101 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
C09D 11/38 (2014.01) *B41J 2/01* (2006.01)
C09D 11/40 (2014.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/013728

(22) 国際出願日： 2023年3月31日(31.03.2023)

(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 2022-064745 2022年4月8日(08.04.2022) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原 未奈子 (**HARA, Minako**); 〒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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/195433 A1

(54) **Title:** INK SET, IMAGE-RECORDING METHOD, AND OBJECT WITH RECORDED IMAGE

(54) 発明の名称： インクセット、画像記録方法、及び画像記録物

(57) **Abstract:** An ink set comprising a first ink, which is an actinic-ray-curable ink-jet ink containing a polymerizable compound, and a second ink, which is an actinic-ray-curable ink-jet ink comprising indium-containing metal particles and a polymerizable compound, the first ink having a surface tension of 30 mN/m or greater; and uses of the ink set.

(57) 要約：重合性化合物を含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第１インクと、インジウムを含む金属粒子と重合性化合物とを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第２インク、とを備え、第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上である、インクセット及びその応用。

明　細　書

発明の名称 ： インクセット、画像記録方法、及び画像記録物

技術分野

[0001] 本開示は、インクセット、画像記録方法、及び画像記録物に関する。

背景技術

[0002] 近年、重合性化合物を含有する活性エネルギー線硬化型インクを用いて画像を記録する方法について検討されている。

[0003] 例えば、特開２０１３－２３０６３７号公報には、紫外線の照射により重合する第１の重合性化合物を含む第１のインクを、インクジェット法により少なくとも表面が非吸液性の材料で構成された基材の表面に付与する第１のインク付与工程と、第１の重合性化合物を重合・硬化させる第１の硬化工程と、紫外線の照射により重合する第２の重合性化合物および金属粉末を含有する第２のインクを、インクジェット法により第１の重合性化合物の硬化物上に付与する第２のインク付与工程と、第２の重合性化合物を重合・硬化させる第２の硬化工程とを有する、記録物の製造方法が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、重合性化合物を含有する活性エネルギー線硬化型のインクを用いて、高速印刷した場合において、視覚的に重厚感のある画像を得ることが求められる場合がある。

[0005] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態によれば、高速印刷を行った場合であっても、視覚的に重厚感のある画像を記録することができるインクセット及び画像記録方法が提供される。

また、本発明の他の実施形態によれば、視覚的に重厚感のある画像が記録された画像記録物が提供される。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示は以下の態様を含む。

＜１＞重合性化合物を含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第１インクと、インジウムを含む金属粒子と重合性化合物とを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第２インク、とを備え、第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上である、インクセット。

＜２＞第１インクに含まれる重合性化合物は、アミド構造を有する重合性化合物を含む、＜１＞に記載のインクセット。

＜３＞アミド構造を有する重合性化合物の含有量は、第１インクの全量に対して、５質量％～５０質量％である、＜２＞に記載のインクセット。

＜４＞第１インクに含まれる重合性化合物は、多官能重合性化合物を含む、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のインクセット。

＜５＞重合性化合物に占める多官能重合性化合物の割合は、１質量％～５０質量％である、＜４＞に記載のインクセット。

＜６＞第１インクに含まれる重合性化合物は、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物を含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のインクセット。

＜７＞第１インクに含まれる重合性化合物は、アミド構造を有する重合性化合物と、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物と、を含む、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のインクセット。

＜８＞＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載のインクセットが用いられ、基材上に、インクジェット記録方式を用いて、第１インクを付与する工程と、基材上に付与された第１インクに、活性エネルギー線Ａを照射して第１インク膜を形成する工程と、第１インク膜上に、インクジェット記録方式を用いて、第２インクを付与する工程と、第１インク膜上に付与された第２インクに、活性エネルギー線Ｂを照射して、画像を記録する工程と、を含む画像記録方法。

＜９＞画像を記録する工程は、活性エネルギー線Ｂより照射エネルギーが小さい活性エネルギー線Ｂ１の照射によって、第２インクを仮硬化させる工程

と、第２インクの仮硬化によって形成されたインク膜に、活性エネルギー線Ｂを照射する工程と、を含む＜８＞に記載の画像記録方法。

＜１０＞基材と、基材上に配置された画像と、を含み、画像は、基材の表面上に形成された第１インク層と、第１インク層の表面上に形成された第２インク層と、を含み、第２インク層の表面から第２インク層の内部に向かって、第２インク層の厚さの７０％までの領域にのみ、インジウムを含む金属粒子が存在する画像記録物。

発明の効果

[0007] 本発明の一実施形態によれば、高速印刷した場合であっても、視覚的に重厚感のある画像を記録することができるインクセット及び画像記録方法が提供される。

本発明の他の実施形態によれば、視覚的に重厚感のある画像が記録された画像記録物が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示のインクセット、画像記録方法、及び画像記録物について詳細に説明する。

[0009] 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。

[0010] 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。

[0011] 本明細書において、「画像」とは、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。

[0012] 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り、「（メタ）アクリロイル基」はアクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸の両方を包含する概念である。

[0013] ［インクセット］

本開示のインクセットは、重合性化合物を含む第１インクと、インジウムを含む金属粒子と、重合性化合物と、を含む第２インクとを備え、第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上である。

[0014] 本開示のインクセットによれば、高速印刷を行った場合であっても、視覚的に重厚感のある画像が得られる。

[0015] 以下、本開示の一実施形態であるインクセットにおける第１インク及び第２インクに含まれる各成分について説明する。

[0016] 本開示のインクセットは、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第１インクと、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第２インクと、を備える。すなわち、第１インク及び第２インクはそれぞれ、活性エネルギー線の照射によって硬化する。活性エネルギー線としては、例えば、γ線、β線、電子線、紫外線、及び可視光線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線は紫外線であることが好ましい。第１インク及び第２インクはそれぞれ、紫外線硬化型インクであることが好ましい。

[0017] 第１インク及び第２インクはそれぞれ、インクジェットインクである。すなわち、第１インク及び第２インクはそれぞれ、インクジェット記録方式で

吐出するのに用いられるインクである。

[0018] ＜第１インク＞

（重合性化合物）

本開示のインクセットに含まれる第１インクは、重合性化合物を少なくとも１種含有する。

[0019] 重合性化合物は、重合性基を有する化合物である。重合性基は、ラジカル重合性基又はカチオン重合性基が好ましく、ラジカル重合性基がより好ましい。

重合性化合物は、重合性基を１種のみ有していてもよいし、２種以上有していてもよい。

重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物が好ましい。

[0020] ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和基であることが好ましく、（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、及びビニル基からなる群から選択される少なくとも１種であることがより好ましく、（メタ）アクリロイル基であることがさらに好ましい。

カチオン重合性基としては、エポキシ基及びオキセタニル基が挙げられる。

[0021] 重合性化合物は、重合性モノマーであってもよく、重合性ポリマーであってもよく、重合性モノマー及び重合性ポリマーの組み合わせであってもよい。

ここで、重合性モノマーとは、分子量が１０００未満である重合性化合物を意味し、重合性ポリマーとは、重量平均分子量（Ｍｗ）が１０００以上である重合性化合物を意味する。本開示における「重合性ポリマー」の概念には、いわゆるオリゴマーも包含される。

[0022] 重合性化合物は、重量平均分子量（Ｍｗ）が、３００００以下であることが好ましく、２００００以下であることがより好ましく、１００００以下であることがさらに好ましい。

重合性化合物のＭｗの下限としては、例えば、５０、６０、及び７０が挙

げられる。

[0023] 本開示において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲル透過クロマトグラフ（ＧＰＣ）によって測定された値を意味する。

[0024] ＧＰＣによる測定は、測定装置として、ＨＬＣ（登録商標）－８０２０ＧＰＣ（東ソー（株））を用い、カラムとして、ＴＳＫｇｅｌ（登録商標）Ｓｕｐｅｒ Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ ＨＺ－Ｈ（４．６ｍｍＩＤ×１５ｃｍ、東ソー（株））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。また、測定条件としては、試料濃度を０．４５質量％、流速を０．３５ｍｌ／ｍｉｎ、サンプル注入量を１０μＬ、及び測定温度を４０℃とし、ＲＩ検出器を用いて行う。

検量線は、東ソー（株）の「標準試料ＴＳＫ ｓｔａｎｄａｒｄ，ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ」：「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サンプルから作製する。

[0025] 重合性化合物は、単官能重合性化合物であってもよいし、多官能重合性化合物であってもよい。

ここで、単官能重合性化合物とは、一分子中に重合性基を１つのみ含む化合物を意味し、多官能重合性化合物とは、一分子中に重合性基を２つ以上含む化合物を意味する。

[0026] 単官能重合性化合物としては、例えば、単官能（メタ）アクリレート、単官能（メタ）アクリルアミド、単官能芳香族ビニル化合物、単官能ビニルエーテル、及び単官能Ｎ－ビニル化合物が挙げられる。

[0027] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－オクチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（

メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、４－ｎ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルジグリコール（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、２－クロロエチル（メタ）アクリレート、４－ブロモブチル（メタ）アクリレート、シアノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－（２－メトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、２－（２－ブトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、４－ブチルフェニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、２，４，５－テトラメチルフェニル（メタ）アクリレート、４－クロロフェニル（メタ）アクリレート、２－フェノキシメチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルオキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジルオキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルオキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキシド（メタ）アクリレート、

ポリエチレンオキシドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド（ＥＯ）変性フェノール（メタ）アクリレート、ＥＯ変性クレゾール（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド（ＰＯ）変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、ＥＯ変性－２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、（３－エチル－３－オキセタニルメチル）（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレー、及び３－（メタ）アクリロイル－２－オキサゾリジノンが挙げられる。

[0028] 単官能（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリロイルモルフォリンが挙げられる。

[0029] 単官能芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロメチルスチレン、

メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、３－エチルスチレン、４－エチルスチレン、３－プロピルスチレン、４－プロピルスチレン、３－ブチルスチレン、４－ブチルスチレン、３－ヘキシルスチレン、４－ヘキシルスチレン、３－オクチルスチレン、４－オクチルスチレン、３－（２－エチルヘキシル）スチレン、４－（２－エチルヘキシル）スチレン、アリルスチレン、イソプロペニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、４－ｔ－ブトキシカルボニルスチレン及び４－ｔ－ブトキシスチレンが挙げられる。

[0030] 単官能ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｔ－ブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｎ－ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、４－メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、２－ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、４－ヒドロキシメチルシクロヘキシルメ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、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル及びフェノキシポリエチレングリコールビニルエーテルが挙げられる。

[0031] 単官能Ｎ－ビニル化合物としては、Ｎ－ビニルカプロラクタム及びＮ－ビニルピロリドンが挙げられる。

[0032] 多官能重合性化合物は、２官能以上の重合性化合物である。

[0033] ２官能重合性化合物としては、例えば、２官能（メタ）アクリレート、２官能ビニルエーテル、２官能（メタ）アクリルアミド、及び、ビニルエーテル基と（メタ）アクリロイル基とを含む２官能重合性化合物が挙げられる。

[0034] ２官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、３－メチル－１，５－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘプタンジオールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、及びトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0035] ２官能ビニルエーテルとしては、例えば、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレ

ングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジビニルエーテル、及びビスフェノールＦアルキレンオキシドジビニルエーテルが挙げられる。

[0036] ２官能（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、及びＮ，Ｎ’－エチレンビス（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0037] ビニルエーテル基と（メタ）アクリロイル基とを含む２官能重合性化合物としては、（メタ）アクリル酸２－（２－ビニロキシエトキシ）エチルが挙げられる。

[0038] ３官能以上の重合性化合物としては、例えば、３官能以上の（メタ）アクリレート及び３官能以上のビニルエーテルが挙げられる。

[0039] ３官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ＰＯ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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（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、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、及びトリス（２－アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートが挙げられる。

[0040] ３官能以上のビニルエーテルとしては、例えば、トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペン

タビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、ＥＯ変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ＰＯ変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ＥＯ変性ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、ＰＯ変性ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、ＥＯ変性ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ＰＯ変性ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ＥＯ変性ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、及びＰＯ変性ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルが挙げられる。

[0041] 多官能重合性化合物としては、ウレタン（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0042] ウレタン（メタ）アクリレートは、２つ又は３つの（メタ）アクリロイル基と、少なくとも１つのウレタン結合と、を含む化合物であることが好ましい。

[0043] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、２官能イソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリレートと（必要に応じその他の活性水素基含有化合物と）の反応物であるウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0044] ２官能イソシアネート化合物としては、例えば、メチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジプロピルエーテルジイソシアネート、２，２－ジメチルペンタンジイソシアネート、３－メトキシヘキサンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、３－ブトキシヘキサンジイソシアネート、１，４－ブチレングリコールジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベン

ゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、１，４－ナフタレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、２，６－ナフタレンジイソシアネート、２，７－ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；及び、

水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。

[0045] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、及びペンタエリスリトール（メタ）トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0046] ウレタン（メタ）アクリレートの市販品としては、サートマー社のＣＮ９９６（２官能ウレタンアクリレート、重量平均分子量（Ｍｗ）＝２８５０）、新中村化学工業（株）のＵＡ－１２２Ｐ（２官能ウレタンアクリレート、Ｍｗ＝１１００）、日本合成化学（株）の紫光（登録商標）ＵＶ－６６３０Ｂ（２官能ウレタンアクリレート、Ｍｗ＝３０００）、紫光（登録商標）ＵＶ－３３１０Ｂ（２官能ウレタンアクリレート、Ｍｗ＝５０００）、及び紫光（登録商標）ＵＶ－７６３０Ｂ（６官能ウレタンアクリレート、Ｍｗ＝２２００）が挙げられる。

[0047] 多官能重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を有するシリコーン化合物も挙げられる。

[0048] エチレン性不飽和基を有するシリコーン化合物として、シリコーンポリエーテルアクリレートであることが好ましく、多官能のシリコーンポリエーテ

ルアクリレートであることがより好ましく、５～６官能のシリコーンポリエーテルアクリレートであることがさらに好ましい。

[0049] 上述した２官能重合性化合物及び３官能以上の重合性化合物としては、エポキシ（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0050] ここで、エポキシ（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリル酸中のカルボキシ基と、２個又は３個のエポキシ基を含むエポキシ化合物中の２個又は３個のエポキシ基と、が反応した反応生成物を意味する。すなわち、エポキシ（メタ）アクリレートの構造中には、エポキシ基は含まれない。

[0051] エポキシ（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸とエポキシ樹脂との反応物が挙げられる。

[0052] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、及び、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

重合性化合物の含有量は、インクの全量に対して５０質量％～９５質量％であることが好ましく、６０質量％～９０質量％であることがより好ましい。

[0053] 中でも、第１インクに含まれる重合性化合物は、アミド構造を有する重合性化合物を含むことが好ましい。以下、アミド構造を有する重合性化合物を「重合性化合物Ａ」として説明する。

[0054] 本開示において、アミド構造とは、「－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ＜」で表される構造を意味する。末端の炭素原子及び窒素原子とそれぞれ結合する原子は特に限定されず、例えば、水素原子及び炭素原子が挙げられる。

[0055] 第１インクに重合性化合物Ａが含まれていると、第１インクを付与した後に第２インクを付与した場合に、第２インクへ重合性化合物Ａの一部が移行する。重合性化合物Ａの移行により、第２インク膜のエネルギーが向上し、第２インクに含まれる金属粒子の気液界面への押し上げが促進され、画像の金属光沢性がより向上する。また、第２インクに含まれる金属粒子の気液界面への移動が速くなり、高速印刷を行った場合であっても、画像の明度が低下し、視覚的に重厚感のある画像が得られる。

[0056] 重合性化合物Ａとしては、例えば、上記単官能（メタ）アクリルアミド、２官能（メタ）アクリルアミド、３－（メタ）アクリロイル－２－オキサゾリジノン、Ｎ－ビニルピロリドン、及びＮ－ビニルカプロラクタムが挙げられる。

[0057] 重合性化合物Ａの含有量は、第２インクに含まれる金属粒子の気液界面への移動速度を向上させる観点から、第１インクの全量に対して、５質量％～５０質量％であることが好ましく、１０質量％～５０質量％であることがより好ましく、１５質量％～５０質量％であることがさらに好ましい。

[0058] 第１インクは、重合性化合物として、多官能重合性化合物を含むことが好ましく、単官能重合性化合物及び多官能重合性化合物を含むことがより好ましい。第１インクに多官能重合性化合物を含有させることにより、硬化性に優れる第１インク膜を形成することができる。第１インク膜の硬化性が高いと、第１インク膜の表面が平滑化する。これにより、第１インク膜の上に第２インクを付与した際に、第２インク膜の表面の平滑性も得られ、金属光沢性に優れた画像が得られる。

[0059] 重合性化合物に占める多官能重合性化合物の割合は、画像の金属光沢性を向上させる観点から、１質量％～５０質量％であることが好ましく、１０質量％～４０質量％であることがより好ましい。

[0060] また、第１インクは、重合性化合物として、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物を含有することが好ましい。以下、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物を「重合性化合物Ｂ」として説明する。

[0061] 環構造を有する重合性化合物はガラス転移温度が高い傾向にあり、インク膜の弾性と粘性とのバランスが良好であることから、第１インクに重合性化合物Ｂが含まれていると、基材との密着性が向上する。

[0062] 重合性化合物Ｂにおいて、環状エーテル構造としては、例えば、フラン環構造、ピラン環構造、オキシラン環構造、オキセタン環構造、ジオキサン環

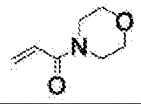
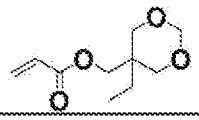
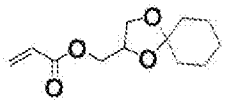
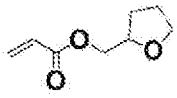
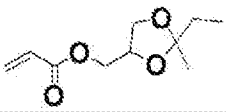
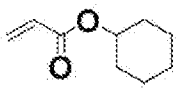
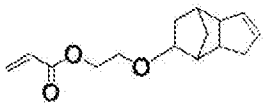
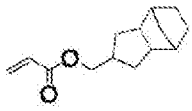
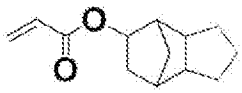
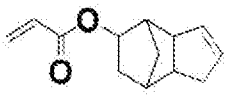
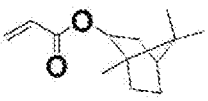
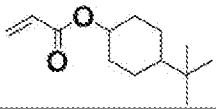
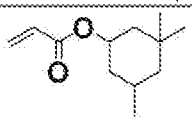
構造、ジオキソラン環構造、及びモルホリン環構造が挙げられる。

[0063] 重合性化合物Ｂにおいて、脂環式構造の環を構成する炭素数は特に限定されないが、５～１０であることが好ましい。脂環式構造としては、例えば、シクロヘキサン環構造、ジシクロペンタニル環構造、ジシクロペンテニル環構造、ノルボルナン環構造、イソボルナン環構造、ノルボルネン環構造、イソボルネン環構造、及びアダマンタン環構造が挙げられる。

[0064] 重合性化合物Ｂとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。なお、アクリロイルモルフォリンは、上記重合性化合物Ａにも該当する。

[0065]

[表1]

名称	構造式
アクリロイルモルフォリン (ACMO)	
環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(CTFA)	
アクリル酸－1，4－ジオキサスピロ［4，5］デシ－2－イルメチル	
テトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA)	
(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	
シクロヘキシルアクリレート	
ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート	
ジシクロペンタニルメチルアクリレート	
ジシクロペンタニルアクリレート	
ジシクロペンテニルアクリレート	
イソボルニルアクリレート	
t－ブチルシクロヘキシルアクリレート	
3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート	

[0066] また、重合性化合物Ｂは、環状エーテル構造を含むことが好ましい。環状エーテル構造が含まれていると、臭気が低下する傾向にある。

[0067] 重合性化合物Ｂの含有量は、第１インクの全量に対して、４５質量％以上であることが好ましく、基材との密着性の観点から、６０質量％～８０質量％であることがより好ましく、６５質量％～８０質量％であることがさらに好ましい。

[0068] 第１インクに含まれる重合性化合物は、重合性化合物Ａと、重合性化合物Ｂと、を含むことが好ましい。

[0069] 第１インク中、重合性化合物Ａの含有量に対する重合性化合物Ｂの含有量の質量比率は、１～１０であることが好ましく、１～５であることがより好ましく、１～４であることがさらに好ましい。

[0070] 第１インク中、第１インクに含まれる全ての重合性化合物の合計含有量は、第１インクの全量に対して、７０質量％～９０質量％であることが好ましく、８０質量％～９０質量％であることがより好ましい。

[0071]（光重合開始剤）

第１インクは、光重合開始剤を少なくとも１種含有することが好ましい。

[0072] 重合開始剤は、光が照射されることによってラジカルを発生する、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0073] 光ラジカル重合開始剤としては、（ａ）アルキルフェノン化合物、（ｂ）アシルホスフィンオキシド化合物、（ｃ）芳香族オニウム塩化合物、（ｄ）有機過酸化物、（ｅ）チオ化合物（例えば、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物）、（ｆ）ヘキサアリールビイミダゾール化合物、（ｇ）ケトオキシムエステル化合物、（ｈ）ボレート化合物、（ｉ）アジニウム化合物、（ｊ）メタロセン化合物、（ｋ）活性エステル化合物、（ｌ）炭素ハロゲン結合を有する化合物、及び（ｍ）アルキルアミン化合物が挙げられる。

[0074] 中でも、光重合開始剤は、アシルホスフィンオキシド化合物を含むことが好ましい。

[0075] アシルホスフィンオキシド化合物としては、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、ビス（２，６－ジメチルベンゾイル）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－メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメチルベンゾイル）－２－メトキシ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）－２，４－ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメチルベンゾイル）－２，４－ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－２，４－ジペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６－ジメチルベンゾイル）－２，４－ジペンチルオキシ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、２，６－ジ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、２，４，６－トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、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、２，６－ジメチルベンゾイルメトキシ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（４－ペンチルオキシフェニル）フェニルホスフィンオキシド、及び２，６－ジメチルベンゾイル（４－ペンチルオキシフェニル）フェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

[0076] 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又は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が好ましい。

[0077] 光重合開始剤は、分子量が５００未満である低分子光重合開始剤であってもよいし、分子量が５００以上である高分子光重合開始剤であってもよい。

[0078] 光重合開始剤の分子量は、５００～３０００であることが好ましく、７００～２５００であることがより好ましく、９００～２１００であることがさらに好ましい。

[0079] 光重合開始剤については、特開２０１７－１０５９０２号公報（段落００

３８等）、特表２０１７－５２２３６４号公報（段落００１７～００５３）等の公知文献を参照できる。

[0080] ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、Ｏｍｎｉｒａｄ　ＴＰＯ　Ｈ、Ｏｍｎｉｒａｄ８１９、Ｏｍｎｉｒａｄ３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ２９５９、Ｏｍｎｉｐｏｌ　９１０、Ｏｍｎｉｐｏｌ　ＴＸ、Ｏｍｎｉｐｏｌ　９２１０（以上、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）；及びＳｐｅｅｄｃｕｒｅ　７００５、Ｓｐｅｅｄｃｕｒｅ　７０１０、Ｓｐｅｅｄｃｕｒｅ　７０１０Ｌ、Ｓｐｅｅｄｃｕｒｅ　７０４０、Ｓｐｅｅｄｃｕｒｅ　ＴＰＯ（Ｌａｍｂｓｏｎ社製）が挙げられる。

[0081] 光重合開始剤の含有量は、第１インクの全量に対して、１質量％～２０質量％であることが好ましく、５質量％～１５質量％であることがより好ましい。

[0082] 一方、第１インクが、活性エネルギー線としての電子線によって硬化するインクである場合、第１インクの全量に対する光重合開始剤の含有量は、１質量％未満であってもよい。

[0083] ここで、第１インクの全量に対する光重合開始剤の含有量が１質量％未満であるとは、第１インクが光重合開始剤を含有しないか、又は、含有する場合であっても第１インクの全量に対する光重合開始剤の含有量が１質量％未満である、という意味である。

[0084]（界面活性剤）

第１インクは、界面活性剤を少なくとも１種含有してもよい。

[0085] 界面活性剤としては、特開昭６２－１７３４６３号公報、及び特開昭６２－１８３４５７号公報に記載されたものが挙げられる。また、界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、アセチレングリコール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等の

ノニオン性界面活性剤；及び、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。また、界面活性剤は、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤であってもよい。

[0086] インクの表面張力を３０ｍＮ／ｍ以上とする観点から、第１インクは、界面活性剤を含まないか、又は、界面活性剤の含有量が０．０１質量％未満であることが好ましい。

[0087]（重合禁止剤）

第１インクは、重合禁止剤を少なくとも１種含有することが好ましい。

[0088] 重合禁止剤としては、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（ＴＥＭＰＯＬ）、及びトリス（Ｎ－ニトロソ－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Ａｌ）が挙げられる。

[0089] 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、ＴＥＭＰＯＬ、及びトリス（Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩から選ばれる少なくとも１種が好ましく、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、ＴＥＭＰＯＬ、及びトリス（Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

[0090] 第１インクが重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、第１インクの全量に対して、０．０１質量％～５．０質量％が好ましく、０．０５

質量％～４．０質量％がより好ましく、０．１質量％～３．０質量％が特に好ましい。

[0091]（その他の成分）

第１インクは、必要に応じ、上述した成分以外のその他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、着色剤（例えば、顔料、染料）、樹脂、分散剤、ワックス、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等が挙げられる。第１インクは、金属粒子を含まないことが好ましい。

[0092]（物性）

第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上である。第１インクの表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上であると、第１インクを付与した後に第２インクを付与した場合に、第１インクに含まれる成分の一部が第２インクへ移行したとしても、成分の移行によって第２インクの表面張力が低下するのを抑制できる。第２インクの表面張力が高いと、金属粒子が気液界面に集まりやすく、第２インク膜の表面に金属粒子が偏在する速度が速いため、高速印刷を行った場合であっても、視覚的に重厚感のある画像が得られる。

[0093] 第１インクの表面張力は、画質の観点から、４０ｍＮ／ｍ以下であることが好ましい。すなわち、第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ～４０ｍＮ／ｍであることが好ましく、３２ｍＮ／ｍ～３８ｍＮ／ｍであることがより好ましい。

[0094] 表面張力は、２５℃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 Ｔｅｎｔｉｏｍｅｔｅｒ ＣＢＶＰ－Ｚ（共和界面科学社製）」を用いて測定することができる。

[0095] 第１インクの粘度は、５ｍＰａ・ｓ～５０ｍＰａ・ｓであることが好ましく、１０ｍＰａ・ｓ～３０ｍＰａ・ｓであることがより好ましく、１０ｍＰａ・ｓ～２５ｍＰａ・ｓであることがさらに好ましい。

[0096] 粘度は、２５℃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。

[0097] ＜第２インク＞

本開示のインクセットに含まれる第２インクは、インジウムを含む金属粒子と、重合性化合物と、を含む。

[0098] （金属粒子）

第２インクは、インジウムを含む金属粒子を少なくとも１種含有する。

[0099] 金属粒子の形状は特に限定されず、例えば、円形、楕円形、矩形、鱗片状、及び不定形状が挙げられる。中でも、金属粒子の形状は、鱗片状であることが好ましい。本開示において、「鱗片状」とは、薄く平たい形状を意味し、平板状、及び曲板状を包含する概念である。

[0100] 金属粒子は、インジウムを含むため、得られる画像の金属光沢性に優れる。また、インジウムを含む金属粒子が、第２インクによって形成される第２インク膜の表面に偏在すると、画像の白みが抑制され、明度が低下することによって、視覚的に画像の重厚感が得られる。

[0101] 金属粒子は、インジウム以外の金属を含んでいてもよい。インジウム以外の金属としては、例えば、ニッケル、アルミニウム、鉄、クロム、銀、金、白金、スズ、亜鉛、チタン、及び銅が挙げられる。

[0102] 中でも、金属光沢性をより向上させる観点から、金属粒子に含まれる金属はインジウムのみであることが好ましい。

[0103] 金属粒子は、非金属元素（例えば、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、炭素（Ｃ）等）を含んでいてもよい。

[0104] 金属粒子の全量に対する金属の含有量は、５０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましく、８０質量％以上であることがさらに好ましい。

[0105] 金属粒子の平均粒子径は特に限定されないが、０．０５μｍ～０．５μｍであることが好ましく、０．１μｍ～０．４μｍであることがより好ましい。

[0106] 平均粒子径が０．０５μｍ以上であると、画像の金属光沢性が向上する。平均粒子径が０．５μｍ以下であると、第２インクの保存安定性及び吐出性が向上する。

[0107] ここでいう平均粒子径は、金属粒子の一次粒子径の平均値（平均一次粒径）を意味する。

[0108] 金属粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて測定される。金属粒子の平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて５０％体積累積径（Ｄ５０）を３回測定して、３回測定した値の平均値として算出される。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置として、例えば、堀場製作所製の製品名「ＬＡ－９６０」を用いることができる。なお、金属粒子の平均粒子径は、金属粒子の形状を球と仮定した場合の平均粒子径である。

[0109] 金属粒子の平均アスペクト比は特に限定されないが、５～１００であることが好ましく、５～５０であることがより好ましく、５～２０であることがさらに好ましい。

[0110] 平均アスペクト比が５以上であると、画像の金属光沢性が向上する。平均アスペクト比が１００以下であると、金属粒子の製造適性が向上する。

[0111] 本開示において、平均アスペクト比は、平均厚さに対する平均円相当径の比を意味する。

[0112] 金属粒子の平均円相当径及び平均厚さは、以下の方法を用いて、測定される。

液体試料として、分散質としての金属粒子と、分散媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）と、を含む金属粒子分散液（金属粒子濃度２０質量％）を準備する。

この液体試料をポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布して塗膜を得る。

上記塗膜の表面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Ｎｏｖａ２００型　ＦＩＢ－ＳＥＭ、以下同じ。）によって観察し、得られたＳＥＭ像から、５０個の金属粒子を選び

、各々の金属粒子の円相当径を測定する。５０個の金属粒子の円相当径の算術平均値を求め、金属粒子の平均円相当径とする。

上記塗膜の断面を、ＳＥＭによって観察し、得られたＳＥＭ像から、５０個の金属粒子を選び、各々の金属粒子の厚さを測定する。５０個の金属粒子の厚さの算術平均値を求め、金属粒子の平均厚さとする。

[0113] 金属粒子の平均厚さは特に限定されないが、画像の金属光沢性を向上させる観点から、１０ｎｍ～５０ｎｍであることが好ましく、１５ｎｍ～４５ｎｍであることがより好ましく、２０ｎｍ～４０ｎｍであることがさらに好ましい。

[0114] 金属粒子の平面視形状としては、例えば、多角形状、楕円形状、及び不定形状が挙げられる。金属粒子は、画像の金属光沢性を向上させる観点から、平面視において、直線と曲線とが結合した輪郭を有することが好ましい。また、金属粒子は、平面視において、輪郭がＲ形状であることが好ましい。

[0115] 本開示において、Ｒ形状とは、２つの辺が接する頂点が存在しない形状を意味する。簡潔に言うと、金属粒子は、平面視において、丸みを帯びた輪郭を有することが好ましい。なお、金属粒子の平面視における輪郭は、凹部を有していてもよい。

[0116] 金属粒子は、表面の少なくとも一部がポリマーで被覆されていることが好ましく、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、及びセルロースアセテートからなる群より選択される少なくとも１種のポリマーで被覆されていることがより好ましい。

[0117] 金属粒子の表面が上記ポリマーで被覆されていると、上記ポリマーの表面エネルギーによって、上記ポリマーと共に金属粒子がインクの気液界面に押し上げられる。金属粒子がインクの気液界面に集まり、インクの硬化後にはインク膜の表面に偏在するため、金属光沢性に優れた画像が得られる。

[0118] 上記ポリマーで被覆されている金属粒子は、金属膜の剥離片であることが好ましい。金属膜の剥離片は、例えば、以下の方法で得られる。

[0119] 基材上に、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロ

ピオネート、及びセルロースアセテートからなる群より選択される少なくとも１種のポリマーを塗布し、ポリマー層を形成する。ポリマー層上に、金属を含む金属膜を形成する。ポリマー層を溶解させ、金属膜を剥離する。金属膜を解砕又は破砕することで、金属粒子が得られる。

[0120] 金属膜は、一方の面にポリマー層が吸着した状態で剥離される場合がある。金属膜の一方の面にポリマー層が吸着した状態で解砕又は破砕することで、上記ポリマーで被覆されている金属粒子が得られる。

[0121] 金属膜を形成する方法としては、蒸着、スパッタリング等が挙げられる。例えば、インジウムを含む金属膜は、蒸着時に、連続膜とならず、島状に点在する海島構造を形成する。そのため、大きな力を加えることなく、解砕のみで金属粒子が得られる。インジウムを含む金属膜の剥離片（すなわち、インジウムを含む金属粒子）は、平面視において、Ｒ形状の輪郭を有する。

[0122] 金属粒子の含有量は、第２インクの全量に対して、０．５質量％～１０質量％であることが好ましく、１．０質量％～８．０質量％であることがより好ましい。

[0123]（重合性化合物）

第２インクは、重合性化合物を少なくとも１種含有する。

[0124] 第２インクに含まれる重合性化合物としては、第１インクに含まれる重合性化合物と同様のものが挙げられる。

[0125] 中でも、第２インクは、表面硬化性を低下させる観点から、上記重合性化合物Ｂを含むことが好ましい。第２インク膜の表面硬化性が低下すると、第２インク膜の表面の平滑性が向上し、視覚的に重厚感のある画像が得られ、かつ、金属光沢性が向上する。

[0126] 第２インクは、重合性化合物として、多官能重合性化合物を含むことが好ましい。第２インクに多官能重合性化合物を含有させることにより、硬化性に優れる第２インク膜を形成することができる。

[0127] 多官能重合性化合物の含有量は、第２インクの全量に対して、４０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましい。上

記含有量の上限値は特に限定されず、例えば、８０質量％である。

[0128] 第２インクは、重合性化合物として、フッ素原子を含む重合性化合物である含フッ素重合性化合物を含むことが好ましい。含フッ素重合性化合物に含まれるフッ素原子は１つのみであってもよく、２つ以上であってもよい。

[0129] 本開示において、含フッ素重合性化合物とは、フッ素原子を有し、かつ、重合性基を有する化合物である。

[0130] 含フッ素重合性化合物は、酸素による重合阻害を受けやすい。そのため、第２インクに含フッ素重合性化合物が含まれていると、第２インク膜の表面における硬化性が低下する。第２インクに含まれる重合性化合物が重合して、第２インク膜が硬化する工程において、第２インク膜の表面が平滑な状態で硬化が進行し、平滑な表面を有する第２インク膜が形成されることにより、金属光沢性に優れた画像が得られる。

[0131] 含フッ素重合性化合物は、反応性の観点から、フッ素原子を有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0132] 含フッ素重合性化合物としては、例えば、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロ－２－プロピル（メタ）アクリレート、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、３，３，４，４，５，５，６，６，６－ノナフルオロヘキシル（メタ）アクリレート、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、及び３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0133] 含フッ素重合性化合物の含有量は、第２インクの全量に対して、０．５質量％～１０質量％であることが好ましく、１．０質量％～５．０質量％であることがより好ましい。

[0134] 第２インク中、第２インクに含まれる全ての重合性化合物の合計含有量は

、第２インクの全量に対して、７０質量％～９０質量％であることが好ましく、７５質量％～８５質量％であることがより好ましい。

[0135]（光重合開始剤）

第２インクは、光重合開始剤を少なくとも１種含有することが好ましい。

[0136] 第２インクに含まれる光重合開始剤の好ましい態様は、第１インクに含まれる光重合開始剤の好ましい態様と同様である。

[0137]（界面活性剤）

第２インクは、界面活性剤を少なくとも１種含有してもよい。

第２インクの表面張力を３０ｍＮ／ｍ以上とする観点から、第２インクは、界面活性剤を含まないか、又は、界面活性剤の含有量が０．０１質量％未満であることが好ましい。

[0138]（重合禁止剤）

第２インクは、重合禁止剤を少なくとも１種含有することが好ましい。

[0139] 第２インクに含まれる重合禁止剤の好ましい態様は、第１インクに含まれる重合禁止剤の好ましい態様と同様である。

[0140]（その他の成分）

第２インクは、必要に応じ、上述した成分以外のその他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、着色剤（例えば、顔料、染料）、樹脂、分散剤、ワックス、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等が挙げられる。

[0141]（物性）

本開示の第２インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上であることが好ましい。第２インクの表面張力が３０ｍＮ／ｍ以上であると、金属粒子が気液界面に集まりやすく、画像表面に金属粒子が偏在することにより、画像の金属光沢性が向上する。

[0142] 第２インクの表面張力は、画質の観点から、４０ｍＮ／ｍ以下であることが好ましい。すなわち、第２インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ～４０ｍＮ

／ｍであることが好ましく、３２ｍＮ／ｍ～３８ｍＮ／ｍであることがより好ましい。

[0143] 第２インクの粘度は、５ｍＰａ・ｓ～５０ｍＰａ・ｓであることが好ましく、１０ｍＰａ・ｓ～３０ｍＰａ・ｓであることがより好ましく、１０ｍＰａ・ｓ～２５ｍＰａ・ｓであることがさらに好ましい。

[0144] ［画像記録方法］

本開示の画像記録方法は、上記インクセットが用いられ、基材上に、インクジェット記録方式を用いて、第１インクを付与する工程（以下、「第１インク付与工程」ともいう）と、基材上に付与された第１インクに、活性エネルギー線Ａを照射して第１インク膜を形成する工程（以下、「第１インク膜形成工程」ともいう）と、第１インク膜上に、インクジェット記録方式を用いて、第２インクを付与する工程（以下、「第２インク付与工程」」ともいう）と、第１インク膜上に付与された第２インクに、活性エネルギー線Ｂを照射して、画像を記録する工程（以下、「画像記録工程」ともいう）と、を含む。

[0145] ＜第１インク付与工程＞

第１インク付与工程は、基材上に、インクジェット記録方式を用いて、第１インクを付与することを含む。

[0146] 基材としては、紙等の浸透性基材であってもよく、非浸透性基材であってもよい。

本開示の画像記録方法では、活性エネルギー線を照射して画像を記録するため、基材が非浸透性基材である場合においても、基材と画像との密着性を確保しやすい。

[0147] 本開示において、非浸透性基材とは、ＡＳＴＭ試験法のＡＳＴＭ　Ｄ５７０で吸水率（質量％、２４ｈｒ．）が０．２未満である基材を指す。

本開示において、浸透性基材とは、ＡＳＴＭ試験法のＡＳＴＭ　Ｄ５７０で吸水率（質量％、２４ｈｒ．）が０．２以上である基材を指す。

[0148] 非浸透性基材としては、例えば、ガラス、石英、及びプラスチックフィル

ム、及び皮革が挙げられる。

[0149] プラスチックフィルムを構成する樹脂としては、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、アクリル樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート、ナイロン、ポリエチレン（ＰＳ）、ポリスチレン、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリシクロオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート（ＰＣ）樹脂、及びポリビニルアセタールが挙げられる。

[0150] プラスチックフィルムは、これらの樹脂を１種のみ含むフィルムであってもよく、２種以上を含むフィルムであってもよい。

[0151] 皮革としては、天然皮革（「本革」ともいう）、合成皮革（例えば、ＰＶＣ（ポリ塩化ビニル）レザー、ＰＵ（ポリウレタン）レザー）、等が挙げられる。皮革については、例えば、特開２００９－０５８７５０号公報の段落０１６３～段落０１６５を参照することができる。

[0152] 非浸透性基材の厚さは特に限定されないが、１０μｍ～２０００μｍであることが好ましく、２０μｍ～１０００μｍであることがより好ましく、３０μｍ～５００μｍであることがさらに好ましく、３０μｍ～４００μｍであることが特に好ましい。

[0153] 浸透性基材としては、紙及び布が挙げられる。

[0154] 紙としては、非コート紙（例えば上質紙等）、コート紙、板紙、段ボールに用いるライナー紙、布、等が挙げられる。板紙には、コート層が塗設されていてもよい。

[0155] 浸透性基材としては、コート紙、及び、コート層が塗設されている板紙が好ましい。コート紙、及び、コート層が塗設されている板紙は、インクの浸透が緩やかであるため、記録される画像の金属光沢性がより強く発現されやすい。

[0156] インクジェット記録方式は、画像を記録し得る方式であれば特に限定されず、公知の方式を用いることができる。インクジェット記録方式としては、

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））方式が挙げられる。

[0157] インクジェット記録方式に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを基材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、基材の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挙げられる。

[0158] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行なうことができ、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、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、シャトル方式と比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0159] インクジェットヘッドから吐出されるインクの打滴量は、１ｐＬ（ピコリットル）～１００ｐＬであることが好ましく、３ｐＬ～８０ｐＬであることがより好ましく、３ｐＬ～５０ｐＬであることがさらに好ましい。

[0160] ＜第１インク膜形成工程＞

第１インク膜形成工程は、基材上に付与された第１インクに、活性エネルギー線Ａを照射して、第１インク膜を形成することを含む。

[0161] 第１インク膜形成工程では、基材上に付与された第１インクに活性エネルギー線Ａを照射することにより、第１インク中の重合性化合物を重合させて第１インク膜を形成する。活性エネルギー線Ａは、紫外線であることが好ましい。

[0162] 紫外線のピーク波長は、例えば、２００ｎｍ～４０５ｎｍであることが好ましく、２５０ｎｍ～４００ｎｍであることがより好ましく、３００ｎｍ～４００ｎｍであることがさらに好ましい。

[0163] 紫外線照射用の光源としては、水銀ランプ、ガスレーザー及び固体レーザーが主に利用されており、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）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。

[0164] なお、第１インク膜形成工程は、第１インクにおける光重合開始剤の含有量がインクの全量に対して１質量％未満であり、かつ、活性エネルギー線Ａとして電子線の照射によって硬化させる態様であってもよい。光重合開始剤の含有量が１質量％未満であるため、画像からの光重合開始剤の溶出をより抑制できる。このため、例えば、食品包装用の画像記録物を製造する方法として特に好適である。

[0165] 第１インク膜形成工程では、第１インク膜を仮硬化させてもよく、第１インク膜を本硬化させてもよい。

[0166] ここで、本硬化とは、概略的に言えば、インク膜中の重合性化合物の実質的に全部を重合させてインク膜を実質的に完全に硬化させることである。

本硬化は、詳細には、インク膜中の重合性化合物を、インク膜の硬化率（即ち、高速液体クロマトグラフィーによって求められる重合性化合物の重合率）が９０％～１００％となるまで重合させてインク膜を硬化させることである。

本開示では、本硬化のための活性エネルギー線の照射を「キュアリング露光」と称することがあり、本硬化のための活性エネルギー線を「キュアリング露光光」と称することがある。

[0167] 一方、仮硬化は、概略的に言えば、インク膜中の重合性化合物の一部のみを重合させることである。

[0168] 仮硬化は、詳細には、インク膜中の重合性化合物の一部を、インク膜の硬化率が９０％未満となる程度に重合させてインク膜を仮硬化させることであ

る。

[0169] 本開示では、仮硬化のための活性エネルギー線の照射を「ピニング露光」と称することがあり、仮硬化のための活性エネルギー線を「ピニング露光光」と称することがある。

[0170] 第１インク膜形成工程では、基材上の全面に第１インクを付与する場合、第１インク膜を本硬化させることが好ましい。

[0171] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Ａの照度は、基材と画像との密着性をより向上させる観点から、１．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、２．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上であることがより好ましく、４．０Ｗ／ｃｍ^{2}以上であることがさらに好ましい。

[0172] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Ａの照度の上限値は特に限定されず、例えば１０Ｗ／ｃｍ^{2}である。

[0173] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Ａの照射エネルギー（すなわち、露光量）は、基材と画像との密着性をより向上させる観点から、５００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましく、８００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上であることがより好ましい。

[0174] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Ａの露光量の上限値は特に限定されず、例えば２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。

[0175] ＜第２インク付与工程＞

第２インク付与工程は、第１インク膜上に、インクジェット記録方式を用いて、第２インクを付与することを含む。

[0176] 第２インクを付与する方法の好ましい態様は、第１インクを付与する方法の好ましい態様と同様である。

[0177] ＜画像記録工程＞

画像記録工程は、第１インク膜上に付与された第２インクに、活性エネルギー線Ｂを照射して、画像を記録することを含む。

[0178] 画像記録工程では、第１インク膜上に付与された第２インクに活性エネルギー線Ｂを照射することにより、第２インク中の重合性化合物を重合させて

、第２インク膜を形成する。これにより、画像が記録される。活性エネルギー線Ｂは、紫外線であることが好ましい。

[0179] 活性エネルギー線Ｂは、キュアリング露光光であることが好ましい。

[0180] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Ｂの好ましい態様は、キュアリング露光光としての活性エネルギー線Ａの好ましい態様と同様である。

[0181] 画像記録工程は、活性エネルギー線Ｂより照射エネルギーが小さい活性エネルギー線Ｂ１の照射によって、第２インクを仮硬化させる工程と、第２インクの仮硬化によって形成されたインク膜に、活性エネルギー線Ｂを照射する工程と、を含むことが好ましい。画像記録工程に仮硬化工程が含まれていると、画像の線品質が向上する。

[0182] 仮硬化された第２インク膜の硬化率は、８０％以下がより好ましく、７０％以下がさらに好ましく、５０％以下がさらに好ましい。

[0183] 仮硬化された第２インク膜の硬化率は、１０％以上が好ましく、２０％以上がより好ましく、３０％以上がさらに好ましい。

[0184] ピニング露光光としての活性エネルギー線Ｂ１の照度は、０．１０Ｗ／ｃｍ^2～０．５０Ｗ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、０．２０Ｗ／ｃｍ^2～０．４９Ｗ／ｃｍ^{2}であることがより好ましく、０．２０Ｗ／ｃｍ^2～０．４５Ｗ／ｃｍ^{2}であることがさらに好ましい。

[0185] ピニング露光光としての活性エネルギー線Ｂ１の照射エネルギー（すなわち、露光量）は、５０ｍＪ／ｃｍ^2～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、１００ｍＪ／ｃｍ^2～３００ｍＪ／ｃｍ^{2}であることがより好ましい。

[0186] 本開示の画像記録方法は、上記工程以外の工程を含んでいてもよい。例えば、本開示の画像記録方法は、第２インクによって形成された第２インク膜上に、インクジェット記録方式を用いて、着色剤と重合性化合物を含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第３インクを付与する工程と、第２インク膜上に付与された第３インクに、活性エネルギー線Ｃを照射して、画像を記録する工程をさらに含んでいてもよい。

[0187] 第３インクに含まれる着色剤としては、通常公知の着色剤を用いることが

できるまた、活性エネルギー線Ｃの照射は、上記活性エネルギー線Ａの照射と同様の方法で行うことができる。第２インク膜上に第３インク（具体的には、着色インク）を付与することにより、カラーメタリック画像を得ることができる。

[0188] また、例えば、本開示の画像記録方法は、第３インクによって形成された第３インク膜上に、インクジェット記録方式を用いて、重合性化合物を含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第４インクを付与する工程と、第３インク膜上に付与された第４インクに、活性エネルギー線Ｄを照射して、画像を記録する工程をさらに含んでいてもよい。第４インクは、着色剤を含まないクリアインクである。

[0189] 活性エネルギー線Ｄの照射は、上記活性エネルギー線Ａの照射と同様の方法で行うことができる。第３インク膜上に第４インク（具体的には、クリアンク）を付与することにより、グロス調のカラーメタリック画像を得ることができる。

[0190] ［画像記録物］

本開示の画像記録物は、基材と、基材上に配置された画像と、を含み、画像は、基材の表面上に形成された第１インク層と、第１インク層の表面上に形成された第２インク層と、を含み、第２インク層の表面から第２インク層の内部に向かって、第２インク層の厚さの７０％までの領域にのみ、インジウムを含む金属粒子が存在する。

[0191] 本開示の画像記録物における基材の好ましい態様は、上記画像記録方法の欄で説明したとおりである。

[0192] 基材上に配置された画像は、上記画像記録方法を用いて基材上に記録された画像であることが好ましい。具体的に、基材上に上記第１インクを付与し、基材上に付与された第１インクに活性エネルギー線を照射することにより、第１インク層を形成することができる。また、第１インク層上に、上記第２インクを付与し、第１インク層上に付与された第２インクに、活性エネルギー線を照射することにより、第２インク層を形成することができる。した

がって、第１インク層には、上記第１インクに含まれる重合性化合物の重合体が含まれることが好ましい。また、第２インク層には、上記第２インクに含まれる重合性化合物の重合体が含まれることが好ましい。

[0193] 本開示の画像記録物において、第２インク層には、インジウムを含む金属粒子が含まれており、第２インク層の表面（すなわち、画像の表面）から第２インク層の内部に向かって、第２インク層の厚さの７０％までの領域にのみ、インジウムを含む金属粒子が存在する。言い換えれば、第１インク層と第２インク層との界面から、第２インク層の内部に向かって、第２インク層の厚さの３０％までの領域には、インジウムを含む金属粒子は存在しない。

[0194] 本開示の画像記録物は、画像の表面近傍に、インジウムを含む金属粒子が偏在しているため、視覚的に重厚感が得られる。

[0195] インジウムを含む金属粒子の好ましい態様は、上記画像記録方法の欄で説明したとおりである。

実施例

[0196] 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。

[0197] ＜金属粒子分散液の調製＞

（１）インジウム粒子分散液

膜厚５０μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム上に、セルロースアセテートブチレートを酢酸エチルに溶解させた５．０質量％溶液をグラビアコーターで塗工した。塗工液を乾燥させ、ポリマー層を形成した。

ポリマー層上に、真空蒸着法によってインジウムからなる金属膜を形成し、ＰＥＴフィルム、ポリマー層、及び金属膜からなる積層体を得た。積層体を、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）に浸漬し、ポリマー層を溶解させた。超音波分散機を用いて微細化処理及び分散処理を行い、表面の少なくとも一部がポリマーによって被覆されたインジウム粒子を含むインジウム粒子分散液を得た。

得られた分散液を、開き目５μｍのＳＵＳメッシュフィルターによりろ過を行い、必要に応じてエバポレータ等によって溶剤を除去するか、又は添加することで、所定の濃度のインジウム粒子分散液を得た。

[0198] （２）アルミニウム粒子分散液

インジウムをアルミニウムに変更したこと以外は、インジウム粒子分散液と同様の方法で、アルミニウム粒子分散液を得た。

[0199] ＜第１インクの調製＞

重合性化合物、光重合開始剤、重合禁止剤、及び界面活性剤の含有量（質量％）が表２～表４に記載の値となるよう、各成分を混合して、第１インクを調製した。

[0200] ＜第２インクの調製＞

－第２インクＭ１の調製－

下記成分を、下記組成となるように混合して、第２インクＭ１を調製した。

[0201] ・インジウム粒子分散液　…　６質量％

・ＤＰＧＤＡ　…　５０．２質量％

・ＰＥＧＤＡ４００　…　９．３質量％

・ＣＴＦＡ　…　２０質量％

・ＴＦＥＡ　…２．５質量％

・Ｏｍｎｉ．８１９　…　４質量％

・ＴＰＯ　…　６質量％

・ＵＶ２２　…　１．５質量％

・ＭＥＨＱ　…　０．５質量％

[0202] －第２インクＭ２の調製－

下記成分を、下記組成となるように混合して、第２インクＭ２を調製した。

[0203] ・インジウム粒子分散液　…　６質量％

・ＩＳＴＡ　…　３０質量％

・３ＭＰＤＤＡ　…　４１質量％

・ＴＣＤＤＭＤＡ　…　１１質量％

・Ｏｍｎｉ．８１９　…　４質量％

・ＴＰＯ　…　６質量％

・ＵＶ２２　…　１．５質量％

・ＭＥＨＱ　…　０．５質量％

[0204] －第２インクＭ３の調製－

第２インクＭ１におけるインジウム粒子分散液をアルミニウム粒子分散液に変更したこと以外、第２インクＭ１と同様の方法で、第２インクＭ３を調製した。

[0205] 第１インク及び第２インクに含まれる各成分の詳細は以下のとおりである。

[0206] （重合性化合物Ａ（アミド構造を有する重合性化合物））

・ＡＣＭＯ：アクリロイルモルフォリン

・ＡＯ：３－アクリロイル－２－オキサゾリジノン

・ＮＶＰ：Ｎ－ビニルピロリドン

・ＮＶＣ：Ｎ－ビニルカプロラクタム

・ＤＭＡＡ：Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド

・ＨＥＡＡ：ヒドロキシエチルアクリルアミド

・ＢＭＡＡ：Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド

・ＥＢＡＡ：Ｎ，Ｎ’－エチレンビスアクリルアミド

・ＰＡＡ：Ｎ－フェニルアクリルアミド

・ＰｒＡＡ：Ｎ－プロピルアクリルアミド

[0207] （重合性化合物Ｂ（環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物））

・ＣＴＦＡ：環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（製品名「ビスコート＃２００」、大阪有機化学工業社製）

[0208] （その他の重合性化合物）

・４－ＨＢＡ：４－ヒドロキシブチルアクリレート（製品名「４－ＨＢＡ」、大阪有機化学工業社製）

・ＮＰＧＰＯＤＡ：プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジアクリレート（製品名「ＳＲ９００３ＮＳ」、Ｓａｒｔｏｍｅｒ社製）

・ＤＰＧＤＡ：ジプロピレングリコールジアクリレート（製品名「ＳＲ５０８」、Ｓａｒｔｏｍｅｒ社製）

・ＰＥＧＤＡ４００：ポリエチレングリコール（４００）ジアクリレート（製品名「ＳＲ３４４」、Ｓａｒｔｏｍｅｒ社製）

・ＴＦＥＡ：２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート（製品名「ビスコート３Ｆ」、大阪有機化学工業社製）

・ＩＳＴＡ：イソステアリルアクリレート（製品名「ＩＳＴＡ」、大阪有機化学工業社製）

・３ＭＰＤＤＡ：３－メチル－１，５－ペンタンジオールジアクリレート（製品名「ＳＲ３４１」、Ｓａｒｔｏｍｅｒ社製）

・ＴＣＤＤＭＤＡ：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（製品名「ＳＲ８３３Ｓ」、Ｓａｒｔｏｍｅｒ社製）

[0209]（光重合開始剤）

・Ｏｍｎｉ．８１９：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「Ｏｍｎｉｒａｄ　８１９」、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ　Ｂ．Ｖ．社製）

・ＴＰＯ：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「Ｓｐｅｅｄｃｕｒｅ　ＴＰＯ」、Ｌａｍｂｓｏｎ社製）

[0210]（重合禁止剤）

・ＵＶ１２：トリス（Ｎ－ニトロソ－Ｎ－フェニルヒドロキシルアミン）アルミニウム塩（製品名「ＦＬＯＲＳＴＡＢ　ＵＶ－１２」、Ｋｒｏｍａｃｈｅｍ社製）

・ＵＶ２２：２，６－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－（フェニルメチレン）－２，５－シクロヘキサジエン－１－オンとプロポキシル化グリセリント

リアクリレートとの混合物（製品名「ＩＲＧＡＳＴＡＢ　ＵＶ－２２」、ＢＡＳＦ社製）

・ＭＥＨＱ：４－メトキシフェノール（東京化成工業社製）

[0211]（界面活性剤）

・ＵＶ３５００：アクリル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（製品名「ＢＹＫ－ＵＶ３５００」、ＢＹＫ社製）

[0212]＜画像記録方法１＞

シングルパス方式のインクジェット吐出装置（Ｆｕｊｉｆｉｌｍ Ｄｉｍａｔｉｘ社製 Ｓａｍｂａヘッド搭載）を用い、第１ヘッドに第１インク、第２ヘッドに第２インクを導入した。基材として、ビューフルＰＥＴ(厚さ１８８μｍ）を用意した。基材上に、第１インクを１２００ｄｐｉ×１２００ｄｐｉ、網点率１００％のベタ画像状（Ｓｏｌｉｄ画像状）に付与し、活性エネルギー線Ａとしてキュアリング露光光を照射し、第１インク膜を形成した（第１インク付与工程、第１インク膜形成工程）。

その後、第１インク膜上に第２インクを付与し、１０秒後に活性エネルギー線Ｂとしてキュアリング露光光を照射して、画像記録物を得た（第２インク付与工程、画像記録工程）。

キュアリング露光光は、ピーク波長３８５ｎｍの紫外線である。キュアリング露光光の照射エネルギーは１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。

なお、比較例１では、第１インクを用いなかった。

[0213]＜画像記録方法２＞

マルチパス方式（即ち、シャトルスキャン方式）のインクジェットプリンタ（製品名「Ａｃｕｉｔｙ　ＬＥＤ　１６００Ｒ」、富士フイルム社製）の白のスロットルに第１インクを、クリアのスロットルに第２インクを導入した。基材としてビューフルＰＥＴ(厚さ
１８８μｍ）を用意した。

[0214] 基材上に、第１インクを、網点率１００％のベタ画像状（Ｓｏｌｉｄ画像状）、及び、２、４、６、８、１０ｐｏｉｎｔの抜き文字画像パターンにて

、付与した（第１インク付与工程）。

[0215] インク付与条件は、１２００ｄｐｉ×１２００ｄｐｉ（ｄｏｔ ｐｅｒ ｉｎｃｈ）、４８パス、及び双方向印刷の条件とした。

インクジェットプリンタのランプワークの設定により、基材に付与された第１インクに対し、活性エネルギー線Ａとしてのキュアリング露光光を照射し、第１インク膜を形成した（第１インク膜形成工程）。

キュアリング露光光は、ピーク波長３８５ｎｍの紫外線である。キュアリング露光光の照射エネルギーは１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。

[0216] 第１インク膜上に、第２インクを、網点率１００％のベタ画像状（Ｓｏｌｉｄ画像状）、及び、２、４、６、８、１０ｐｏｉｎｔの抜き文字画像パターンにて、付与した（第２インク付与工程）。第１インクを、ベタ画像状に付与した場合には、第２インクを、ベタ画像状に付与した。また、第１インクを抜き文字画像パターンにて付与した場合には、第２インクを同じ抜き文字画像パターンにて付与した。

インク付与条件は、１２００ｄｐｉ×１２００ｄｐｉ（ｄｏｔ ｐｅｒ ｉｎｃｈ）、４８パス、及び双方向印刷の条件とした。

[0217] インクジェットプリンタのランプワークの設定により、第１インク膜上に付与された第２インクに対し、活性エネルギー線Ｂ１としてのピニング露光光（仮硬化のための露光光）と、活性エネルギー線Ｂとしてのキュアリング露光光（本硬化のための露光光）と、をこの順に照射して、画像記録物を得た（画像記録工程）。

[0218] 第１インク膜上に第２インクが着弾してからピニング露光光が照射されるまでの時間は０．１秒であり、

第１インク膜上に第２インクが着弾してからキュアリング露光光が照射されるまでの時間は２．０秒であった。

ここで、ピニング露光光は、ピーク波長３８５ｎｍの紫外線であり、キュアリング露光光は、ピーク波長３８５ｎｍの紫外線である。

ピニング露光光の照射エネルギーは２００ｍＪ／ｃｍ^{2}とし、キュアリング

露光光の照射エネルギーは１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}とした。

なお、比較例１では、第１インクを用いなかった。

[0219] 得られた画像記録物を用いて、明度、金属光沢性、及び画質の評価を行った。評価方法は、以下のとおりである。

[0220]（明度）

蛍光分光濃度計（製品名「ＦＤ－７」、コニカミノルタ社製）を用いて、画像記録方法１で作製した画像記録物におけるＬ*を測定した。なお、Ｌ*の数値が低いほど、視覚的に画像の重厚感が得られる。評価基準は、以下のとおりである。

Ａ：Ｌ*が２５未満である。

Ｂ：Ｌ*が２５以上３０未満である。

Ｃ：Ｌ*が３０以上３５未満である。

Ｄ：Ｌ*が３５以上である。

[0221]（金属光沢性）

光沢計（製品名「ｍｉｃｒｏ－ｇｌｏｓｓ　マイクロトリグロス」、ＢＹＫ－Ｇａｒｄｎｅｒ社製）を用いて、画像記録方法２で作製した画像記録物におけるベタ画像の２０°光沢度を測定した。２０°光沢度が高いほど、金属光沢性に優れる。評価基準は、以下のとおりである。

ＡＡ：２０°光沢度が６００以上である。

Ａ：２０°光沢度が４００以上６００未満である。

Ｂ：２０°光沢度が２００以上４００未満である。

Ｃ：２０°光沢度が１００以上２００未満である。

Ｄ：２０°光沢度が１００未満である。

[0222]（画質）

画像記録方法２で作製した画像記録物の抜き文字画像を、画像記録物から２０ｃｍ離れた位置から目視で観察し、視認できるか否かに基づいて、画質を評価した。評価基準は、以下のとおりである。

Ａ：２Ｐｏｉｎｔ以上の抜き文字画像が視認できる。

Ｂ：４Ｐｏｉｎｔ以上の抜き文字画像が視認できる。

Ｃ：８Ｐｏｉｎｔ以上の抜き文字画像が視認できる。

Ｄ：１０Ｐｏｉｎｔの抜き文字画像のみが視認できる。

[0223] 評価結果を表２～表４に示す。表２～表４において、「重合性化合物Ａ」は、アミド構造を有する重合性化合物を意味する。「重合性化合物Ｂ」は、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物を意味する。「その他の重合性化合物」は、重合性化合物Ａ及び重合性化合物Ｂのいずれにも該当しない重合性化合物を意味する。「官能基数」は、重合性化合物に含まれる重合性基の数を意味する。「多官能重合性化合物の割合」は、全ての重合性化合物に占める多官能重合性化合物の割合（質量%）を意味する。「金属種」は、金属粒子に含まれる金属の種類を意味する。

[0224] [表2]

			官能基数	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
第1インク	重合性化合物A	DMAA	1	–	–	20	–	–	–	–	–
		HEAA	1	–	–	–	20	–	–	–	–
		BMAA	1	–	–	–	–	20	–	–	–
		EBAA	1	–	–	–	–	–	20	–	–
		PAA	1	–	–	–	–	–	–	20	–
		PrAA	1	–	–	–	–	–	–	–	20
	重合性化合物B	CTFA	1	71.5	71.5	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5
	その他の重合性化合物	4-HBA	1	20	10	–	–	–	–	–	–
		NPGPODA	2	–	10	10	10	10	10	10	10
	光重合開始剤	Omni.819		4	4	4	4	4	4	4	4
		TPO		4	4	4	4	4	4	4	4
	重合禁止剤	UV12		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	多官能重合性化合物の割合（質量%）			0	11	11	11	11	11	11	11
	表面張力(mN/m)			37	36	36	35	35	35	35	35
第2インク	種類			M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1
	金属種			In	In	In	In	In	In	In	In
評価	明度			C	C	B	B	B	B	B	B
	金属光沢性			B	A	A	A	A	A	A	A
	画質			A	A	A	A	A	A	A	A

[0225]

[表3]

			官能基数	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
第1インク	重合性化合物A	ACMO	1	20	–	–	–	–	–	–
		AO	1	–	20	–	–	–	–	–
		NVP	1	–	–	20	–	–	–	–
		NVC	1	–	–	–	20	20	20	20
	重合性化合物B	CTFA	1	61.5	61.5	61.5	71.5	66.5	61.5	31.5
		NPGPODA	2	10	10	10	–	5	10	40
	光重合開始剤	Omni.819		4	4	4	4	4	4	4
		TPO		4	4	4	4	4	4	4
	重合禁止剤	UV12		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	多官能重合性化合物の割合（質量%）			11	11	11	0	5	11	44
	表面張力(mN/m)			36	35	35	35	35	35	34
第2インク	種類			M1	M1	M1	M1	M1	M1	M1
	金属種			In	In	In	In	In	In	In
評価	明度			A	A	A	A	A	A	B
	金属光沢性			AA	AA	AA	B	A	AA	A
	画質			A	A	A	A	A	A	A

[0226] [表4]

			官能基数	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	比較例1	比較例2	比較例3
第1インク	重合性化合物A	NVC	1	5	10	15	20	–	–	5
	重合性化合物B	CTFA	1	76.5	71.5	66.5	61.5		71.3	76.5
	その他の重合性化合物	4-HBA	1	–	–	–	–		20	–
		NPGPODA	2	10	10	10	10		–	10
	光重合開始剤	Omni.819		4	4	4	4		4	4
		TPO		4	4	4	4		4	4
	重合禁止剤	UV12		0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	界面活性剤	UV-3500		–	–	–	–		0.2	–
	多官能重合性化合物の割合（質量%）			11	11	11	11		0	11
	表面張力(mN/m)			33	34	35	35		28	33
第2インク	種類			M1	M1	M1	M2	M1	M1	M3
	金属種			In	In	In	In	In	In	Al
評価	明度			C	A	A	B	D	D	D
	金属光沢性			A	AA	AA	B	A	D	C
	画質			A	A	A	A	D	A	A

[0227] 表２～表４に示すように、実施例１～実施例１９のインクセットは、重合性化合物を含む第１インクと、インジウムを含む金属粒子と、重合性化合物と、を含む第２インクとを備え、第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上であるため、高速印刷した際に、金属光沢性に優れ、かつ、視覚的に重厚感のある画像を記録することができた。

[0228] 比較例１では、第１インクを用いなかったため、画像表面の明度が高く、視覚的に重厚感のある画像が得られなかった。第２インクを付与した後に、

金属粒子が気液界面に偏在する速度が遅かったためであると考えられる。

[0229] 比較例２では、第１インクの表面張力が３０ｍＮ／ｍ未満であったため、画像表面の明度が高く、視覚的に重厚感のある画像が得られなかった。また、画像の金属光沢性も得られなかった。第２インクを付与した後に、金属粒子が気液界面に偏在しなかったためであると考えられる。

[0230] 比較例３では、第２インクに含まれる金属粒子が、インジウムを含まないため、画像表面の明度が高く、視覚的に重厚感のある画像が得られなかった。また、画像の金属光沢性も得られなかった。

[0231] なお、２０２２年５月３０日に出願された日本国特許出願２０２２－０８７６７５号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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] 重合性化合物を含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第１インクと、

インジウムを含む金属粒子と重合性化合物とを含む活性エネルギー線硬化型インクジェットインクである第２インクと、

を備え、

第１インクの表面張力は、３０ｍＮ／ｍ以上である、インクセット。

[請求項2] 第１インクに含まれる重合性化合物は、アミド構造を有する重合性化合物を含む、請求項１に記載のインクセット。

[請求項3] 前記アミド構造を有する重合性化合物の含有量は、前記第１インクの全量に対して、５質量％～５０質量％である、請求項２に記載のインクセット。

[請求項4] 前記第１インクに含まれる重合性化合物は、多官能重合性化合物を含む、請求項１に記載のインクセット。

[請求項5] 前記重合性化合物に占める前記多官能重合性化合物の割合は、１質量％～５０質量％である、請求項４に記載のインクセット。

[請求項6] 前記第１インクに含まれる重合性化合物は、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物を含む、請求項１に記載のインクセット。

[請求項7] 第１インクに含まれる重合性化合物は、アミド構造を有する重合性化合物と、環状エーテル構造及び脂環式構造からなる群より選択される少なくとも１種の構造を含む単官能重合性化合物と、を含む、請求項１に記載のインクセット。

[請求項8] 請求項１～請求項７のいずれか１項に記載のインクセットが用いられ、

基材上に、インクジェット記録方式を用いて、第１インクを付与する工程と、

前記基材上に付与された前記第１インクに、活性エネルギー線Ａを照射して第１インク膜を形成する工程と、

前記第１インク膜上に、インクジェット記録方式を用いて、前記第２インクを付与する工程と、

前記第１インク膜上に付与された前記第２インクに、活性エネルギー線Ｂを照射して、画像を記録する工程と、を含む画像記録方法。

[請求項9] 前記画像を記録する工程は、前記活性エネルギー線Ｂより照射エネルギーが小さい活性エネルギー線Ｂ１の照射によって、前記第２インクを仮硬化させる工程と、

前記第２インクの仮硬化によって形成されたインク膜に、前記活性エネルギー線Ｂを照射する工程と、を含む請求項８に記載の画像記録方法。

[請求項10] 基材と、前記基材上に配置された画像と、を含み、

前記画像は、

前記基材の表面上に形成された第１インク層と、前記第１インク層の表面上に形成された第２インク層と、を含み、

前記第２インク層の表面から前記第２インク層の内部に向かって、前記第２インク層の厚さの７０％までの領域にのみ、インジウムを含む金属粒子が存在する画像記録物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/013728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/101(2014.01)i; ***C09D 11/38***(2014.01)i; ***C09D 11/40***(2014.01)i; ***B41M 5/00***(2006.01)i; ***B41J 2/01***(2006.01)i
FI: C09D11/38; C09D11/101; C09D11/40; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41J2/01 501; 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)

C09D11/101; C09D11/38; C09D11/40; B41M5/00; B41J2/01

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	WO 2022/004361 A1 (FUJIFILM CORP.) 06 January 2022 (2022-01-06) claims 1-21, paragraphs [0102], [0142], [0165], examples 201-206, 401, tables 1, 3, 4, 6	1, 4-5, 8-10
Y		1–10
Y	WO 2019/244561 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 26 December 2019 (2019-12-26) claims 1-13, paragraph [0009], examples 1-28, tables 1-6	1-10
Y	JP 2022-7921 A (OIKE KOGYO CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) paragraph [0111], tables 7-15	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 April 2023	**16 May 2023**
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/JP2023/013728

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/004361 A1	06 January 2022	(Family: none)	
WO 2019/244561 A1	26 December 2019	(Family: none)	
JP 2022-7921 A	13 January 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/013728

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 11/101(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i; C09D 11/40(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i
FI: C09D11/38; C09D11/101; C09D11/40; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41J2/01 501; 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））

C09D11/101; C09D11/38; C09D11/40; B41M5/00; B41J2/01

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
X	WO 2022/004361 A1（富士フイルム株式会社）06.01.2022（2022-01-06） 請求項１－２１、［０１０２］、［０１４２］、［０１６５］、実施例２０１－２０６，４０１、表１，３－４，６	1,4-5,8-10
Y		1-10
Y	WO 2019/244561 A1（コニカミノルタ株式会社）26.12.2019（2019-12-26） 請求項１－１３、［０００９］、実施例１－２８、表１－６	1-10
Y	JP 2022-7921 A（尾池工業株式会社）13.01.2022（2022-01-13） ［０１１１］、表７－１５	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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	国際調査報告の発送日
27.04.2023	16.05.2023

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）
井上　明子 4Z 2566

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2023/013728

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/004361 A1	06.01.2022	（ファミリーなし）	
WO 2019/244561 A1	26.12.2019	（ファミリーなし）	
JP 2022-7921 A	13.01.2022	（ファミリーなし）	