(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 2 月 26 日(26.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/025840 A1

(51) 国際特許分類:
*B41M 5/00* (2006.01) *B41M 5/50* (2006.01)
*B32B 27/00* (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
*B32B 27/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071636

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 19 日(19.08.2014)

(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 2013-171541 2013 年 8 月 21 日(21.08.2013) JP
特願 2014-017822 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014) 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: 池田　貴美(**IKEDA Kimi**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 清水　隆志(**SHIMIZU Takashi**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 水貝　欣樹(**SUGAI Yoshiki**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 中澤　隆浩(**NAKAZAWA Takahiro**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(**SIKS & CO.**); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目８番７号　京橋日殖ビル８階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, 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)）

(54) **Title**: INKJET RECORDING SHEET, METHOD FOR MANUFACTURING INKJET RECORDING SHEET, PRINTED ARTICLE, METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED ARTICLE, AND ORNAMENTAL GLASS

(54) 発明の名称 : インクジェット用記録シート、インクジェット用記録シートの製造方法、印刷物、印刷物の製造方法および装飾ガラス

(57) **Abstract**: An inkjet recording sheet having a transparent supporting body and an ink receiving layer disposed on one surface of the transparent supporting body, the ink receiving layer being formed by curing a composition containing at least a polymerization initiating agent and a polymerizable compound, wherein the inkjet recording sheet exhibits favorable ink adhesion when forming the image section using an inkjet method and manufacturing a printed article and a decorative glass, and exhibits favorable scratch resistance in the ink receiving layer in an image section and a non-image section. Further provided is a method for manufacturing an inkjet recording sheet, a printed article, a method for manufacturing a printed article, and an ornamental glass.

(57) 要約: 透明支持体と、前記透明支持体の一方の面側に配置されたインク受容層とを有し、前記インク受容層が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成された層であるインクジェット用記録シートは、インクジェット法により画像部を形成して印刷物および装飾ガラスを製造したときのインク接着性と画像部および非画像部のインク受容層の耐傷性がともに良好である；インクジェット用記録シートの製造方法、印刷物、印刷物の製造方法および装飾ガラス。

WO 2015/025840 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# インクジェット用記録シート、インクジェット用記録シートの製造方法、印刷物、印刷物の製造方法および装飾ガラス

## 技術分野

[0001]　本発明は、インクジェット用記録シート、インクジェット用記録シートの製造方法、印刷物、印刷物の製造方法および装飾ガラスに関する。

## 背景技術

[0002]　インク吐出口からインク組成物を液滴で吐出するインクジェット方式は、小型で安価であり、被記録媒体に非接触で画像形成が可能である等の理由から多くのプリンターに用いられている。これらインクジェット方式の中でも、圧電素子の変形を利用しインクを吐出させるピエゾインクジェット方式、及び、熱エネルギーによるインク組成物の沸騰現象を利用しインク組成物を液滴吐出する熱インクジェット方式は、高解像度、高速印字性に優れるという特徴を有する。

[0003]　最近では、家庭用又はオフィス用の写真印刷や文書印刷に留まらず、インクジェットプリンタを用いた商業用印刷機器や産業用印刷機器の開発が行われるようになってきた。特に、ショーウィンドウ、自動ドアなどのガラスに、ウインドウ装飾用インクジェット用記録シートに文字や模様を印刷した印刷物を貼り付けた装飾ガラスなどの大判の広告の印刷に適した、インク着滴直後にＵＶ照射を行うワイドフォーマットインクジェットプリンターの需要が急速に伸びつつある。このような装飾ガラスに用いられる印刷物やそれを形成するためのウインドウ装飾用インクジェット用記録シートは、インク受容層にインク密着性と耐傷性を同時に要求される。

[0004]　ワイドフォーマットインクジェットプリンタに使用されるインクは、紫外線などの放射線で硬化する放射線硬化型インクを用いるのが一般的である。インクは、有機溶媒を含む非水性インクと有機溶媒を含まない無溶剤型イン

クとがある。有機溶剤は、記録シート上のインク受容層を形成する樹脂を溶解させるため、インクが染みこみやすく、インクの接着性が得られやすかった。

しかし、有機溶剤を揮発させる工程が必要になる上、有機溶剤（ＶＯＣ）を取り扱う作業環境上の問題から、無溶剤型の放射線硬化型インクの使用が求められている。無溶剤型の放射線硬化型インクは、インク受容層を溶解させないためインクが染みこみにくい。さらに、放射線硬化型インクと記録媒体との間の接着性の向上が求められている。

[0005] 例えば、特許文献１では、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、ポリエステルウレタン樹脂から選ばれる少なくとも１種類の樹脂からなる記録層により、ＵＶ硬化型インクに対する接着を向上させる方法が提案されている。特許文献２では、水性ポリウレタン、多孔質顔料、塩化マグネシウムからなるインク受容層を形成し、ワイドフォーマットインクジェットプリンター、顔料（ＵＶ）インクに対する印刷性を向上させる方法が提案されている。また、特許文献３では、ウレタン／アクリルのブレンド、あるいは２種類以上のウレタンのブレンドで形成されるインク受容層を形成し、有機溶剤を含む非水性インクに対する印刷適性を向上させている方法が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００１－２３２７３８号公報

特許文献2：特開２００２－１１９４２号公報

特許文献3：特開２０１０－４７０１５号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１～３に記載の方法を本発明者らが検討したところ、いずれも装飾ガラスに用いるためには、インク接着性も耐傷性も改善が求められるものであることがわかった。

[0008] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、インクジェット法により画像部を形成して印刷物および装飾ガラスを製造したときのインク接着性と画像部および非画像部のインク受容層の耐傷性がともに良好であるインクジェット用記録シートを提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、インクジェット用記録シートにおけるインク受容層を重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成してなる構成とすることで、インクジェット用記録シート上にインクジェット法により画像部を形成したときの印刷物のインク接着性が向上し、かつ、耐傷性も向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] 具体的には、以下の解決手段［１］により、好ましくは、［２］～［１８］により、上記課題は解決された。

［１］ 透明支持体と、

前述の透明支持体の一方の面側に配置されたインク受容層とを有し、

前述のインク受容層が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成された層であるインクジェット用記録シート。

［２］ ［１］に記載のインクジェット用記録シートは、前述の透明支持体の前述のインク受容層を有する面とは反対側の面側に、粘着層を有することが好ましい。

［３］ ［１］または［２］に記載のインクジェット用記録シートは、前述の透明支持体がポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。

［４］ ［１］～［３］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シートは、前述のインク受容層と前述の透明支持体の間および前述の粘着層と前述の透明支持体の間の少なくとも一方に、単層または２以上の層から構成される中間層を有することが好ましい。

［５］ ［４］に記載のインクジェット用記録シートは、前述の中間層が、

ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂およびポリオレフィン系樹脂のうち少なくとも１種を含有することが好ましい。

［６］　［４］または［５］に記載のインクジェット用記録シートは、前述の中間層のうち少なくとも一層が、厚さ０．１μｍ以上であり、かつポリオレフィン系樹脂を１０％以上有する中間層Ｂであることが好ましい。

［７］　［６］に記載のインクジェット用記録シートは、前述の中間層が２以上の層から構成され、

前述の中間層のうち少なくとも一層が、ポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂のうち少なくとも１種を含有する中間層Ｃであり、

前述の中間層Ｂと前述の中間層Ｃとを前述の透明支持体からこの順に有することが好ましい。

［８］　［４］～［７］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シートは、前述の中間層が、厚さ０．１μｍ未満である中間層Ａを含むことが好ましい。

［９］　［１］～［８］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シートは、前述のインク受容層が、界面活性剤を含有することが好ましい。

［１０］　［１］～［９］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シートは、ガラス装飾用途であることが好ましい。

［１１］　透明支持体の一方の面にインク受容層を形成する工程を有し、

前述のインク受容層を形成する工程が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化する工程であるインクジェット用記録シートの製造方法。

［１２］　［１１］に記載のインクジェット用記録シートの製造方法は、前述の重合開始剤が光重合性開始剤であり、前述の組成物を硬化する工程が前述の組成物に紫外線を照射する感光性硬化工程であることが好ましい。

［１３］　［１２］に記載のインクジェット用記録シートの製造方法は、前述の感光性硬化工程において、紫外線照射量が１０～２００ｍＪ／ｃｍ$^2$であることが好ましい。

［１４］　［１１］～［１３］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シートの製造方法は、透明支持体用フィルムをフィルム搬送方向またはフィルム搬送方向に直交する方向に延伸する第１の延伸工程と、

前述の第１の延伸工程後の前述の透明支持体用フィルムの少なくとも一方の表面上に中間層形成用塗布液を塗布する工程と、

前述の中間層形成用塗布液を塗布した後の前述の透明支持体用フィルムを、前述の第１の延伸工程における延伸方向に直交する方向に延伸して、前述の透明支持体と厚さ０．１μｍ未満の中間層を形成する第２の延伸工程と、

を含むことが好ましい。

［１５］　［１１］～［１４］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シートの製造方法によって製造されたインクジェット用記録シート。

［１６］　［１］～［１０］および［１５］のいずれか一つに記載のインクジェット用記録シート上に、インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、

吐出された前述のインク組成物に放射線を照射して、前述のインク組成物を硬化させて画像部を形成する工程と、

を含む印刷物の製造方法。

［１７］　［１６］に記載の印刷物の製造方法により製造された印刷物。

［１８］　ガラスと、前述のガラス上に配置された［１７］に記載の印刷物を有する装飾ガラス。

## 発明の効果

[0011]　本発明によれば、インクジェット法により画像部を形成して印刷物および装飾ガラスを製造したときのインク接着性と画像部および非画像部のインク受容層の耐傷性がともに良好であるインクジェット用記録シートを提供可能となった。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のインクジェット用記録シートの一例の断面を示す模式図である。

[図2]本発明のインクジェット用記録シートの他の一例の断面を示す模式図である。

[図3]本発明のインクジェット用記録シートの他の一例の断面を示す模式図である。

[図4]本発明の印刷物の一例の断面を示す模式図である。

[図5]本発明の装飾ガラスの一例の断面を示す模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0014] ［インクジェット用記録シート］

本発明のインクジェット用記録シートは、透明支持体と、透明支持体の一方の面側に配置されたインク受容層とを有し、インク受容層が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成された層である。

このような構成により、本発明のインクジェット用記録シートに対して、インクジェット法により画像部を形成して印刷物および装飾ガラスを製造したときのインク接着性と画像部および非画像部のインク受容層の耐傷性がともに良好となる。重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成された層であるインク受容層は、樹脂バインダーなどのポリマーを架橋剤などで硬化させた層よりも、インクジェット法により画像部を形成して印刷物および装飾ガラスを製造したときのインク接着性と画像部および非画像部のインク受容層の耐傷性がともに良好となる。

[0015] 本発明のインクジェット用記録シート１０は、図１に一例を示すように、透明支持体１と、透明支持体１の一方の面側に配置されたインク受容層２とを有する。インク受容層２は、透明支持体１の少なくとも一方の面側に配置

されていればよく、両側に配置されていてもよいが、片側のみに配置されていることが、後述の粘着層を設ける観点から好ましい。

本発明のインクジェット用記録シート１０は、図２に一例を示すように、透明支持体１のインク受容層２を有する面とは反対側の面側に、粘着層５を有することが好ましい。本発明のインクジェット用記録シート１０は、図３に一例を示すように、粘着層５の上に剥離フィルム６を有することが好ましい。

本発明のインクジェット用記録シート１０は、図３に一例を示すように、インク受容層２と透明支持体１の間および粘着層５と透明支持体１の間の少なくとも一方に、単層または２以上の層から構成される中間層３Ａ、３Ｂ、３Ｃ、３Ｄ、３Ｅ、３Ｆを有することが好ましい。図３ではインク受容層２と透明支持体１の間に透明支持体１側から中間層３Ａ、３Ｂ、３Ｃの３層をこの順で有し、粘着層５と透明支持体１の間に透明支持体１側から中間層３Ｄ、３Ｅ、３Ｆの３層をこの順で有する態様を記載してあるが、本発明はこのような態様に限定されるものではなく、中間層の数や並び順は特に制限はない。

以下、各部材について説明する。

[0016] ＜透明支持体＞

透明支持体は、公知のものを使用することができる。例えば、プラスチック（例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、環状オレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、トリアセチルセルロースなどのセルロースエステル等）フィルム等が挙げられる。

透明支持体における透明性とは、波長３８０～７８０ｎｍに渡る光線に対しての透過率が８０％以上となる特性をいう。

[0017] 中でも、透明支持体は、主成分としてポリエステルを含むフィルムであることが好ましく、可塑剤等の添加剤が含まれていてもよい。ポリエステルは、特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナ

フタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等が用いられる。中でも、コストや機械的強度の観点から、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。主成分とは、透明支持体の５０質量％以上含まれる成分のことをいう。

[0018] また、支持体としての機械的強度向上の観点から、延伸処理が施されたものであることが好ましく、特に２軸延伸したものが好ましい。延伸倍率は特に限定されないが、好ましくは１．５倍以上７倍以下の範囲である。延伸倍率が１．５倍よりも小さいと機械的強度が不十分な場合があり、逆に７倍を超えると厚みの均一性に欠ける場合がある。延伸倍率は、より好ましくは２倍以上５倍以下の範囲である。特に好ましい延伸の方向及び倍率は、互いに直交する２方向にそれぞれ２倍以上５倍以下の範囲である。

[0019] 透明支持体の厚みは、例えば、３０μｍ以上５００μｍ以下の範囲で一定であり、より好ましくは５０μｍ以上３００μｍ以下の範囲で一定である。支持体の厚みが３０μｍ未満であると、腰がなくなり取り扱いにくい場合がある。一方で、支持体の厚みが５００μｍを超えると、表示装置の小型化や軽量化が図りづらくなる他、コスト的にも不利である。

[0020] また、透明支持体の一方面と他方面の少なくともいずれか一方がコロナ放電処理や真空グロー放電処理、火炎処理等の表面処理を施されたものを用いることが好ましい。支持体の一方面および／または他方面は、表面処理により親水化され、水性の各種塗布液の濡れ性を向上させることができる。さらに、カルボキシル基、ヒドロキシ基などの官能基を導入することができる。これにより、支持体の一方面とインク受容層、あるいは中間層との密着力をより高めることができる。

[0021] ＜インク受容層＞

インク受容層は、透明支持体の一方の面側に配置され、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成された層である。また、必要に応じて、他の成分を有していてもよい。

[0022] （重合性化合物）

重合性化合物としては特に制限はなく、公知の重合性化合物を用いることができる。感光性化合物であっても、熱重合性化合物であってもよいが、本発明では耐傷性とインク密着性を両立するために感光性化合物を用いることが好ましく、ＵＶ硬化化合物（ＵＶ硬化樹脂を得られるモノマー）を選定することがより好ましい。

本発明における重合性化合物は、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であることが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれることがより好ましい。このような化合物は本発明と同じ技術分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。

これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち２量体、３量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。重合性化合物としては特開２０１１－１２７０９６号公報の［０１１６］～［０１２６］に記載のものを用いることができ、上記の公報の内容は本発明に組み込まれる。

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和カルボン酸アミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいは単官能若しくは多官能エポキシ類との付加反応物；及び上記不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和カルボン酸アミド類と、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和カルボン酸アミド類と、単官能

若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物；更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル類あるいは不飽和カルボン酸アミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸を不飽和ホスホン酸、スチレン、又はビニルエーテル等に置き換えて得られた化合物群を使用することも可能である。

[0023] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性（以下、ＥＯ変性とも言う）トリアクリレート、トリメチロールプロパントリス（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸ＥＯ変性トリアクリレート等が挙げられ；

[0024] その他のエステルの例として、例えば、特公昭５１－４７３３４号公報、特開昭５７－１９６２３１号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭５９－５２４０号公報、特開昭５９－５２４１号公報、特開平２－２２６１４９号公報記載の芳香族系骨格を有するエステル類、特開平１－１６

５６１３号公報記載のアミノ基を含有するエステル類等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0025] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス－アクリルアミド、メチレンビス－メタクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－アクリルアミド、１，６－ヘキサメチレンビス－メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭５４－２１７２６号公報記載のシクロヘキシレン構造を有すモノマーを挙げることができる。

[0026] また、イソシアネートと水酸基との付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭４８－４１７０８号公報中に記載されている１分子に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式（Ｖ）で表され、水酸基を有するビニルモノマーを付加させた１分子中に２個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

下記式（Ｖ）中、$R^7$及び$R^8$はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を示す。

[0027] [化1]

$$H_2C{=}C(R^7)COOCH_2CH(R^8)OH \qquad 式(V)$$

[0028] また、特開昭５１－３７１９３号公報、特公平２－３２２９３号公報、特公平２－１６７６５号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭５８－４９８６０号公報、特公昭５６－１７６５４号公報、特公昭６２－３９４１７号公報、特公昭６２－３９４１８号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭６３－２７７６５３号公報、特開昭６３－２６０９０９号公報、特開平１－１

０５２３８号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた（感光性）組成物を得ることができる。

[0029] その他の例としては、特開昭４８－６４１８３号、特公昭４９－４３１９１号、特公昭５２－３０４９０号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭４６－４３９４６号公報、特公平１－４０３３７号公報、特公平１－４０３３６号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平２－２５４９３号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭６１－２２０４８号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に、日本接着協会誌ｖｏｌ．２０、Ｎｏ．７、３００～３０８ページ（１９８４年）に記載されている光硬化性モノマー及びオリゴマーも使用することができる。

[0030] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では、上記重合性化合物は、１分子あたりの不飽和基含量が多い構造を有することが好ましく、多くの場合、２官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高くするためには、３官能以上のものがよい。

また、重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物に含有される他の成分（例えば、重合開始剤、二酸化チタン等の遮光材（顔料、染料）等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択及び／又は使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、２種以上の他の成分の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

本発明では、重合性化合物としては、脂肪族多価アルコール化合物と不飽

和カルボン酸とのエステルのモノマーであることが好ましく、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであることがより好ましく、アクリル酸エステルであることが特に好ましい。

重合性化合物の２種以上の併用については、膜の弾性率などの物性をコントロールする観点から好ましい。特に２官能以上の（メタ）アクリレートと２官能以上のＥＯ付加（メタ）アクリレートの組み合わせが、インク密着と耐傷性の観点から好ましい。

[0031] インク受容層中、重合性化合物はインク受容層を形成するときに完全に硬化して重合性基が残存していなくてもよく、硬化率を下げてインク受容層を形成して重合性基が残存していてもよいが、そのなかでも、硬化率を下げて重合性基（エチレン性不飽和結合）を残しておいたほうが、インク密着性が良好となる観点から好ましい。

インク受容層中において、重合性化合物に重合性基を残す方法としては特に制限はないが、例えばＵＶ露光量を減らして、エチレン性不飽和結合を残しておく方法ができ、後述の本発明のインクジェット用記録シートの製造方法の中で説明する。

[0032] インク受容層中、あるいはインク受容層を形成するための重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物の全固形分中、重合性化合物の含有量は、５０質量％～９９質量％の範囲であることが好ましく、８０質量％～９８質量％の範囲であることがより好ましく、９０質量％～９７質量％の範囲であることが更に好ましい。

この範囲内であると、インク密着性が良好で好ましい。

[0033] （重合開始剤）

重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物は、さらに重合開始剤を含有する。

本発明における重合開始剤としては、以下に述べる重合開始剤として知られているものを用いることができる。重合開始剤としては特開２０１１－１２７０９６号公報の［０１２８］～［０１７７］に記載のものを用いること

ができる。

重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

[0034] 重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアルキルフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン化合物などが挙げられる。この中でも、ヒドロキシアセトフェノン化合物が好適に用いられる。

[0035] トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Ｂｕｌｌ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｊａｐａｎ，４２、２９２４（１９６９）記載の化合物、英国特許１３８８４９２号明細書記載の化合物、特開昭５３－１３３４２８号公報記載の化合物、独国特許３３３７０２４号明細書記載の化合物、Ｆ．Ｃ．ＳｃｈａｅｆｅｒなどによるＪ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．；２９、１５２７（１９６４）記載の化合物、特開昭６２－５８２４１号公報記載の化合物、特開平５－２８１７２８号公報記載の化合物、特開平５－３４９２０号公報記載化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

[0036] また、上記以外の重合開始剤として、アクリジン誘導体（例えば、９－フェニルアクリジン、１，７－ビス（９，９’－アクリジニル）ヘプタンなど）、Ｎ－フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物（例えば、四臭化炭素、フェニルトリブロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンな

ど）、クマリン類（例えば、３－（２－ベンゾフラノイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（２－ベンゾフロイル）－７－（１－ピロリジニル）クマリン、３－ベンゾイル－７－ジエチルアミノクマリン、３－（２－メトキシベンゾイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（４－ジメチルアミノベンゾイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３，３’－カルボニルビス（５，７－ジ－ｎ－プロポキシクマリン）、３，３’－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）、３－ベンゾイル－７－メトキシクマリン、３－（２－フロイル）－７－ジエチルアミノクマリン、３－（４－ジエチルアミノシンナモイル）－７－ジエチルアミノクマリン、７－メトキシ－３－（３－ピリジルカルボニル）クマリン、３－ベンゾイル－５，７－ジプロポキシクマリン、７－ベンゾトリアゾール－２－イルクマリン、また、特開平５－１９４７５号公報、特開平７－２７１０２８号公報、特開２００２－３６３２０６号公報、特開２００２－３６３２０７号公報、特開２００２－３６３２０８号公報、特開２００２－３６３２０９号公報などに記載のクマリン化合物など）、アシルホスフィンオキサイド類（例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、ＬｕｃｉｒｉｎＴＰＯなど）、メタロセン類（例えば、ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフロロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム、η５－シクロペンタジエニル－η６－クメニル－アイアン（１＋）－ヘキサフロロホスフェート（１－）など）、特開昭５３－１３３４２８号公報、特公昭５７－１８１９号公報、同５７－６０９６号公報、及び米国特許第３６１５４５５号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0037] 重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアルキルフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２

５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１８４、ＤＡＲＯＣＵＲ－１１７３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－５００、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアルキルフェノン系開始剤としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９ＥＧ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、及び、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５ｎｍまたは４０５ｎｍ等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるＩＲＧＡＣＵＲＥ－８１９やＤＡＲＯＣＵＲ－ＴＰＯ（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0038] 重合開始剤としては他に、オキシム系化合物も好適に用いることができる。オキシム系開始剤の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号記載の化合物、特開２０００－８００６８号記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号記載の化合物を用いることができる。

[0039] オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０）、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ.１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。

[0040] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報および米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有し、ｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

[0041] 本発明に用いられる重合開始剤は、必要に応じて２種以上を組み合わせて使用しても良い。

[0042] インク受容層に含有される重合開始剤の含有量（２種以上の場合は総含有量）は、の全固形分に対し０．１質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量％以上３０質量％以下、更に好ましくは０．５質量％以上２０質量％以下である。この範囲で、良好な感度が得られる。

本発明では、インク受容層に含有される重合開始剤の含有量は、適切な硬度、密着性の観点から、特に好ましくは２質量％以上１０質量%以下である。

[0043] （その他）

インク受容層は、重合性化合物、重合開始剤、の他に、必要に応じて界面活性剤、樹脂、架橋剤、滑り剤、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、粒子、有機溶媒、蒸留水等を含んでいてもよい。

[0044] インク受容層は界面活性剤を含むことがインク密着性を向上させる観点から好ましく、その中でもフッ素系界面活性剤を含むことが、いかなる理論によるかは不明であるが、よりインク密着性を向上させる観点からより好まし

い。

本発明では、インク受容層に含有される界面活性剤の含有量は、０．０１～５質量％であることが好ましく、０．０５～２質量％であることがより好ましく、０．１～１質量％であることが特に好ましい。

界面活性剤としては、公知のアニオン系、ノニオン系、カチオン系、フッ素系、シリコーン系の界面活性剤が挙げられる。界面活性剤については、例えば、「界面活性剤便覧」（西一郎、今井怡知郎、笠井正蔵編、産業図書(株)、１９６０年発行）に記載されている。

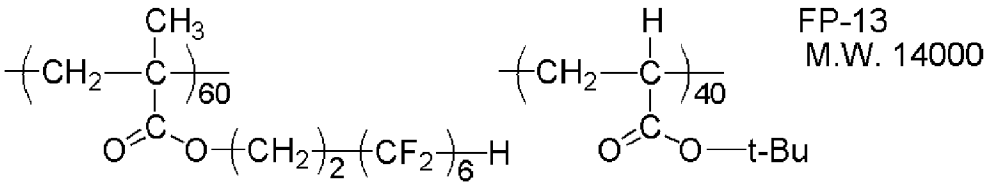
[0045] フッ素系界面活性剤は、より少ない添加量において効果、特にインク密着性を向上する効果が現れるため、好ましく用いられる。他には、塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果があり、面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることができる。

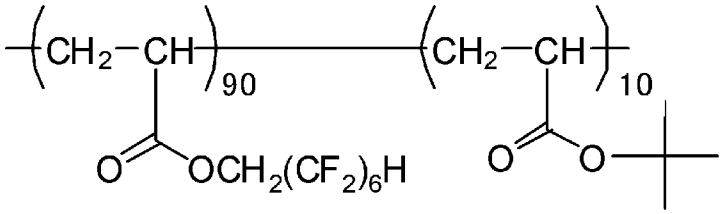
[0046] フッ素系界面活性剤の好ましい例としては、フルオロ脂肪族基含有共重合体（「フッ素系ポリマー」と略記することもある）が挙げられる。

フッ素系ポリマーは、含フッ素ビニルモノマーから導かれる構成単位と架橋性付与のための構成単位を有することが好ましい。フッ素系ポリマーの構成単位の好ましい例としては、例えば、特開２０１１－７５９４２号公報の段落番号００９５～０１０２に記載の化合物が挙げられる。

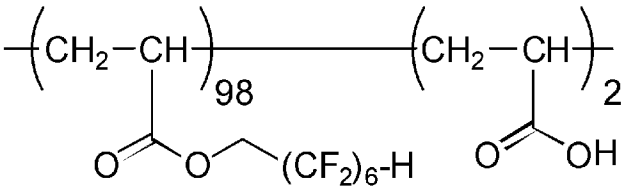
フッ素系ポリマーの好ましい例としては、例えば、特開２００７－１８８０７０号公報の段落番号００４９～００７４に記載の化合物、特開２０１１－７５９４２号公報の段落番号０１５３に記載の下記構造式で表されるフッ素系ポリマーＦＰ－１３、下記構造式で表されるフッ素系ポリマーＧＦ－１、下記構造式で表されるフッ素系ポリマーＧＦ－２、および下記構造式で表されるフッ素系ポリマーＧＦ－３が挙げられる。

[化2]

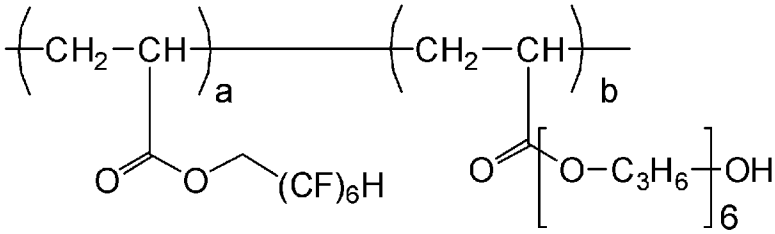


・・・ＧＦ－１



・・・ＧＦ－２



・・・ＧＦ－３

ａ／ｂ＝９０／１０（質量％）

[0047] 他に有用なフッ素系ポリマーは、ペルフルオロオレフィンとビニルエーテル類又はビニルエステル類のランダム共重合体である。特に単独で架橋反応可能な基｛（メタ）アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基等｝を有していることが好ましい。これらの架橋反応性基含有重合単位はポリマーの全重合単位の５～７０モル％を占めていることが好ましく、特に好ましくは３０～６０モル％の場合である。好ましいポリマーについては、特開２００２－２４３９０７号、特開２００２－３７２６０１号、特開２００３－２６７３２号、特開２００３－２２２７０２号、特開２００３－２９４９１１号、特開２００３－３２９８０４号、

特開２００４－４４４４号、特開２００４－４５４６２号の各公報に記載のものを挙げることができる。

[0048] またフッ素系ポリマーには、防汚性を付与する目的で、ポリシロキサン構造が導入されていてもよい。ポリシロキサン構造の導入方法に制限はないが、例えば特開平６－９３１００号、特開平１１－１８９６２１号、同１１－２２８６３１号、特開２０００－３１３７０９号の各公報に記載のごとく、シリコーンマクロアゾ開始剤を用いてポリシロキサンブロック共重合成分を導入する方法；特開平２－２５１５５５号、同２－３０８８０６号の各公報に記載のごとくシリコーンマクロマーを用いてポリシロキサングラフト共重合成分を導入する方法が好ましい。特に好ましい化合物としては、特開平１１－１８９６２１号公報の実施例１、２、及び３のポリマー、又は特開平２－２５１５５５号公報の共重合体Ａ－２及びＡ－３を挙げることができる。これらのポリシロキサン成分は、ポリマー中の０．５～１０質量％であることが好ましく、特に好ましくは１～５質量％である。

[0049] 好ましく用いることのできるフッ素系ポリマーの好ましい分子量は、質量平均分子量が５０００以上、好ましくは１００００～５００００、最も好ましくは１５０００～２００００である。平均分子量の異なるポリマーを併用することで塗膜面状の改良や耐傷性の改良を行うこともできる。

[0050] 上記のフッ素系ポリマーに対しては、特開平１０－２５３８８号公報及び特開２０００－１７０２８号公報に記載のごとく、適宜、重合性不飽和基を有する硬化剤を併用してもよい。また、特開２００２－１４５９５２号公報に記載のごとく、含フッ素の多官能の重合性不飽和基を有する化合物との併用も好ましい。これら化合物は、特にフッ素系ポリマー本体に重合性不飽和基を有する化合物を用いた場合に耐擦傷性改良に対する併用効果が大きく好ましい。

[0051] 市販のアニオン系界面活性剤としては、例えば、ラピゾールＡ－９０、ラピゾールＡ－８０、ラピゾールＢＷ－３０、ラピゾールＢ－９０、ラピゾールＣ－７０（商品名：日本油脂（株）製）、ＮＩＫＫＯＬ　ＯＴＰ－１００

（商品名：日光ケミカル（株）製）、コハクールＯＮ、コラクールＬ－４０、フォスファノール７０２（東邦化学）、ビューライトＡ－５０００、ビューライトＳＳＳ（三洋化成）等を挙げることができる。

[0052] 市販のノニオン系界面活性剤としては、例えば、ナロアクティーＣＬ－９５、ＨＮ－１００（商品名：三洋化成工業（株）製）、リソレックスＢＷ４００（高級アルコール工業）、ＥＭＡＬＥＸ　ＥＴ－２０２０（日本エマルジョン株式会社）、ユニルーブ５０ＭＢ－２６、ノニオンＩＳ－４（日油株式会社）等を挙げることができる。

[0053] 市販のフッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、同Ｆ７８１、同Ｆ７８４（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

[0054] 市販のカチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0055] 市販のシリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００

」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。

[0056] インク受容層は、樹脂を含んでいてもよい。

インク受容層に含まれる樹脂の機能としては特に制限がない。樹脂としては、バインダーとして機能するポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂およびアクリル系樹脂などや、粘度調整剤として機能するセルロースアシレート樹脂などを挙げることができる。

[0057] インク受容層に含まれる樹脂は、セルロースアシレート樹脂であることが好ましく、２種以上含んでいてもよい。市販品としては、例えば、セルロースアセテートブチレート（ＣＡＢ、イーストマンケミカルジャパン製）などが挙げられる。

[0058] インク受容層に含まれる樹脂は、インク受容層に含まれる全固形分に対して０．１～２０質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがより好ましく、１～５質量％であることが特に好ましい。樹脂が２種以上含む場合は、樹脂の合計量が上記範囲内であればよい。

[0059] インク受容層の厚みは、例えば、０．１～５０μｍであることが好ましく、１～４０μｍであることがより好ましく、３～３０μｍであることが特に好ましい。

[0060] ＜中間層＞

本発明のインクジェット用記録シートは、インク受容層と透明支持体との間および粘着層と透明支持体の間の少なくとも一方に、単層または２以上の層から構成される中間層を有することが好ましい。特に、インク受容層と透明支持体との間の密着性を高め、インク密着性を高める観点から、少なくと

もインク受容層と透明支持体との間に中間層を有することが好ましい。

[0061] （樹脂）

中間層の組成としては特に制限はないが、中間層は少なくとも樹脂を含むことが好ましい。中間層に含まれる樹脂としては特に制限はなく公知の樹脂を用いることができる。その中でも本発明のインクジェット用記録シートは、中間層が、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂およびポリオレフィン系樹脂のうち少なくとも１種を含有することが好ましい。

[0062] ここで、中間層は単層から構成されても２以上の層から構成されてもよい。以下、インク受容層と透明支持体との間の中間層について説明するが、粘着層と透明支持体の間の中間層の好ましい範囲も同様である。具体的には、インク受容層と透明支持体との間の中間層として好ましい後述の中間層Ａの好ましい範囲と、粘着層と透明支持体との間の中間層として好ましい後述の中間層Ｄの好ましい範囲は同様である。インク受容層と透明支持体との間の中間層として好ましい後述の中間層Ｂの好ましい範囲と、粘着層と透明支持体との間の中間層として好ましい後述の中間層Ｅの好ましい範囲は同様である。インク受容層と透明支持体との間の中間層として好ましい後述の中間層Ｃの好ましい範囲と、粘着層と透明支持体との間の中間層として好ましい後述の中間層Ｆの好ましい範囲は同様である。

[0063] 本発明のインクジェット用記録シートは、中間層が、厚さ０．１μｍ未満である中間層Ａを含むことが、インク密着性と耐傷性をともに向上させる観点から好ましい。特に、インク受容層と透明支持体との間の中間層が単層から構成される場合は、このような中間層Ａを含むことがインク密着性と耐傷性をともに向上させる観点から好ましい。

一方、中間層が２以上の層から構成される場合も、このような中間層Ａを含むことがインク密着性と耐傷性をともに向上させる観点から好ましい。また、インク受容層が中間層Ａと他の中間層を組み合わせる場合は、本発明のインクジェット用記録シートは、中間層Ａと中間層Ｂとを透明支持体からこ

の順に有することがインク密着性を向上させる観点から好ましい。

中間層Ａの組成としては特に制限はないが、後述のポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂（好ましくはイソシアネート系化合物でもある、イソシアネート基を含有する自己架橋型ポリウレタン樹脂）、架橋剤の触媒、界面活性剤（好ましくはアニオン系界面活性剤）、微粒子を含むことが好ましい。

[0064] 本発明のインクジェット用記録シートは、中間層のうち少なくとも一層が、厚さ０．１μｍ以上であり、かつポリオレフィン系樹脂を１０％以上有する中間層Ｂであることがインク密着性を向上させる観点から好ましい。

中間層Ｂの弾性率は、大きくとも５００ＭＰａ、すなわち５００ＭＰａ以下とすることが好ましい。中間層Ｂの弾性率は、より好ましくは１０ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下の範囲、さらに好ましくは５０ＭＰａ以上５００ＭＰａ以下の範囲である。従来の中間層は弾性率が６００ＭＰａ以上であるのに対し、中間層Ｂはこのように非常に低い弾性率をもつ。これにより、透明支持体やインク受容層が弾性変形する際に、中間層Ｂも透明支持体やインク受容層の形状の変化に追従するように非常にミクロなレベルで伸縮する。例えば、インク受容層が透明支持体に押しつけられるように近づく方向に変形すると、中間層Ｂは厚みが小さくなるように縮む。また、変形したインク受容層が、形状が戻る際には、中間層Ｂは元の厚み及び形状に戻る。このように中間層Ｂは厚みを変化させ、形状を復元する性質をもつ。中間層Ｂに伸縮性をもたせることで、インク受容層の形状が変化しても、インク受容層が透明支持体から剥がれずに接着した状態が維持され、密着したままとなる。なお、インク受容層と透明支持体とが剥がれるとは、インク受容層が中間層Ｂから剥がれること、中間層Ｂが内部から破壊すること、中間層が透明支持体から剥がれることの少なくともいずれかひとつを意味する。

中間層Ｂは、ポリオレフィン系樹脂を少なくとも１０質量％含むことが好ましい。ポリオレフィン系樹脂を１０質量％以上含むことにより、中間層Ｂは上記の弾性率をもつようになる。中間層Ｂは、ポリオレフィン系樹脂を１０質量％以上９０質量％以下の範囲で含むことが好ましく、２０質量％以上

８０質量％以下の範囲で含むことがより好ましい。

中間層Ｂの組成としてはポリオレフィン系樹脂を１０％以上有する以外は特に制限はないが、中間層Ｂはさらにアクリル樹脂を含むことがポリオレフィンと複合することにより中間層の破断伸度を大きくする観点から好ましい。市販品としては、例えば、ＡＳ－５６３Ａ（ダイセルファインケム製）などが挙げられる。また中間層Ｂは架橋剤、界面活性剤、防腐剤を含むことが好ましい。

[0065] 本発明のインクジェット用記録シートは、中間層が２以上の層から構成され、中間層のうち少なくとも一層が、ポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂のうち少なくとも１種を含有する中間層Ｃであることが、インク受容層に含まれる重合開始剤および重合性化合物を拡散させやすくして、インク密着性を向上させることができる観点から好ましい。さらにこのような中間層Ｃは、中間層Ｂと積層して用いることでよりインク密着性を向上させることができ、本発明のインクジェット用記録シートは、中間層Ｂと中間層Ｃとを透明支持体からこの順に有することがインク密着性を向上させる観点から好ましい。

中間層Ｃの組成としてはポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂のうち少なくとも１種を含有する以外は特に制限はないが、架橋剤、界面活性剤、滑り剤、防腐剤を含むことが好ましい。

以下、中間層に好ましく用いることができる樹脂について説明する。

[0066] －ポリエステル樹脂－

中間層は、ポリエステル樹脂を含んでいてもよい。

ポリエステル樹脂とは主鎖にエステル結合を有するポリマーの総称であり、通常ポリカルボン酸とポリオールの反応で得られる。ポリカルボン酸としては例えばフマル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、スルホイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などがあり、ポリオールとしては例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、１

，４－シクロヘキサンジメタノールなどがある。ポリエステル樹脂およびその原料については、例えば、「ポリエステル樹脂ハンドブック」（滝山栄一郎著、日刊工業新聞社、昭和６３年発行）において記載されており、この記載も本発明に適用することができる。

またポリエステル樹脂としては、例えば、ポリヒドロキシブチレート（ＰＨＢ）系、ポリカプロラクトン（ＰＣＬ）系、ポリカプロラクトンブチレンサクシネート系、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）系、ポリブチレンサクシネートアジペート（ＰＢＳＡ）系、ポリブチレンサクシネートカーボネート系、ポリエチレンテレフタレートサクシネート系、ポリブチレンアジペートテレフタレート系、ポリテトラメチレンアジペートテレフタレート系、ポリブチレンアジペートテレフタレート系、ポリエチレンサクシネート（ＰＥＳ）系、ポリグリコール酸（ＰＧＡ）系、ポリ乳酸（ＰＬＡ）系、脂肪族ポリエステルのカーボネート共重合体、脂肪族ポリエステルとポリアミドとの共重合体などが挙げられる。ポリエステル樹脂は、ファインテックスＥＳ６５０、ＥＳ２２００（ＤＩＣ（株）製）、バイロナールＭＤ１２４５、ＭＤ１４００、ＭＤ１４８０（東洋紡（株）製）、ペスレジンＡ－１１０、Ａ－１２４ＧＰ、Ａ－５２０、Ａ－６４０（高松油脂（株）製）、プラスコートＺ５６１、Ｚ７３０、Ｚ６８７、Ｚ５９２（互応化学（株）製）の市販品としても入手可能である。

[0067] －ポリウレタン系樹脂－

ポリウレタンは、主鎖にウレタン結合を有するポリマーの総称であり、通常ポリイソシアネートとポリオールの反応によって得られる。ポリイソシアネートとしては、ＴＤＩ（トルエンジイソシアネート）、ＭＤＩ（ジフェニルメタンジイソシアネート）、ＮＤＩ（ナフタレンジイソシアネート）、ＴＯＤＩ（トリジンジイソシアネート）、ＨＤＩ（ヘキサメチレンジイソシアネート）、ＩＰＤＩ（イソホロンジイソシアネート）等がある。ポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール等がある。また、本発明に用いられるイソシアネートとしては

、ポリイソシアネートとポリオールの反応によって得られたポリウレタンポリマーに鎖延長処理をして分子量を増大させたポリマーも使用することができる。以上に述べたポリイソシアネート、ポリオール、及び鎖延長処理については、例えば「ポリウレタンハンドブック」（岩田敬治編、日刊工業新聞社、昭和６２年発行）において記載されている。ポリウレタン系樹脂は、スーパーフレックス４７０、２１０、１５０ＨＳ、エラストロンＨ－３（第一工業製薬（株）製）、ハイドランＡＰ－２０、ＡＰ－４０Ｆ、ＷＬＳ－２１０（ＤＩＣ（株）製）、タケラックＷ－６０６１、オレスターＵＤ－３５０（三井化学（株）製）の市販品としても入手可能である。

[0068] －アクリル樹脂－

また、中間層は、アクリル樹脂を含むことが好ましい。アクリル樹脂は、ポリオレフィンと同一の中間層に複合して用いることにより中間層の破断伸度を大きくすることができる。

アクリル樹脂は、アクリル系、メタアクリル系のモノマーに代表されるような、炭素－炭素二重結合を持つ重合性モノマーからなる重合体である。これらは、単独重合体あるいは共重合体いずれでも差し支えない。また、それら重合体と他のポリマー（例えばポリエステル、ポリウレタン等）との共重合体も含まれる。例えば、ブロック共重合体、グラフト共重合体である。あるいは、ポリエステル溶液、またはポリエステル分散液中で炭素－炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にポリウレタン溶液、ポリウレタン分散液中で炭素－炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー(場合によってはポリマーの混合物）も含まれる。同様にして他のポリマー溶液、または分散液中で炭素－炭素二重結合を持つ重合性モノマーを重合して得られたポリマー（場合によってはポリマー混合物）も含まれる。また、接着性をより向上させるために、ヒドロキシル基、アミノ基を含有することも可能である。炭素－炭素二重結合を持つ重合性モノマーとしては、特に限定はしないが、特に代表的な化合物としては、例えば、アクリル酸、メタク

リル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸のような各種カルボキシル基含有モノマー類、およびそれらの塩；２－ヒドロキシエチル（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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、モノブチルヒドロキルフマレート、モノブチルヒドロキシイタコネートのような各種の水酸基含有モノマー類；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、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレートのような各種の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミドまたは（メタ）アクリロニトリル等のような種々の窒素含有化合物；スチレン、α－メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエンのような各種スチレン誘導体、プロピオン酸ビニルのような各種のビニルエステル類；γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のような種々の珪素含有重合性モノマー類；燐含有ビニル系モノマー類；塩化ビニル、塩化ビリデンのような各種のハロゲン化ビニル類；ブタジエンのような各種共役ジエン類が挙げられる。アクリル酸エステル共重合体であるジュリマーＥＴ－４１０（東亜合成化学（株）製）やＥＭ－４８Ｄ（ダイセル化学工業（株）製）が市販品として好ましく用いられる。

[0069] アクリル樹脂とポリオレフィンを一つの中間層の中で併用する場合、アクリル樹脂は、ポリオレフィンに対する質量割合が０％以上７００％以下の範囲であることが好ましく、５％以上７００％以下の範囲がより好ましく、３０％以上３００％以下の範囲がさらに好ましい。

[0070] －ポリオレフィン系樹脂－

ポリオレフィン系樹脂は、ポリエステルとの接着力が弱いことが一般に知られており、従来、ポリエステルからなるインク受容層と透明支持体とを接着する中間層には主成分として用いられなかった。また、中間層にポリオレフィン系樹脂を用いることは、透明支持体やインク受容層にポリオレフィンが用いられている場合に限られていた。

本発明では、透明支持体と、インク受容層との間に有する中間層Ｂにおいて、ポリオレフィンを用いることが好ましい。このようにポリオレフィンを中間層Ｂの主成分とするにも関わらず、インク受容層と透明支持体とが剥がれないようにするために、中間層Ｂの厚みＴは、少なくとも０．１μｍ、すなわち０．１μｍ以上とすることが好ましい。中間層の厚みが０．１μｍ以上であると、インク受容層と支持体とが剥がれにくくなり、インク吐出量が多い高濃度印字部分では特に剥がれにくい。さらに上記の厚みとすることで、例えばクロスカット試験の際にインク受容層や透明支持体にクロスカット等で負荷としてかけられた応力が中間層Ｂで緩和される。中間層Ｂの厚みＴは、０．１μｍより大きく５．０μｍ以下の範囲であることが好ましく、０．３μｍより大きく５．０μｍ以下の範囲であることがより好ましく、０．２μｍ以上４．０μｍ以下の範囲であることがさらに好ましい。中間層Ｂの厚みＴは一定であることが好ましい。

また、中間層Ｂを有することで応力が分散されるので、インク受容層がインク組成物を十分に染み込んでいなくても、インク接着性を向上させることができる。

[0071] さらに、高温高湿下で劣化しにくい樹脂を用いることにより、従来より評価される湿熱経時（例として８５℃乾燥下や、６５℃、相対湿度９５％で１００時間から５００時間経過）した状態においても、上記の弾性率および破断伸度が維持される。ポリオレフィン系樹脂は、高温高湿下で劣化しにくい樹脂であるので、ポリオレフィン系樹脂を用いることにより、湿熱経時した状態でも上記の弾性率および破断伸度が維持される。

[0072] ポリオレフィンは、エチレン、ブチレン、プロピレン等のアルケンを重合してなるポリマーであり、またかかる構造を有する共重合体でもよく、これらを総称してポリオレフィン系ポリマーと以下称する。このようなポリオレフィン系ポリマーは具体的には次のいずれかが好ましい。

・エチレン又はポリプロピレンと、アクリルモノマー又はメタクリルモノマーとからなる共重合体

・エチレン又はポリプロピレンと、カルボン酸（無水物を含む）とから成る共重合体

・エチレン又はポリプロピレンと、アクリルモノマー又はメタクリルモノマーと、カルボン酸（無水物を含む）とから成る共重合体

[0073] ポリオレフィン系ポリマーを構成するアクリルモノマー又はメタクリルモノマーの具体例として好ましくはメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート等が挙げられる。

[0074] また、ポリオレフィン系ポリマーを構成するカルボン酸として好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数の種類を混合して用いてもよい。

[0075] ポリオレフィン系ポリマー中のエチレン又はポリプロピレンは合計で８０～９８ｍｏｌ％、より好ましくは８５～９５ｍｏｌ％の範囲が好ましい。また、アクリルモノマー又はメタクリルモノマーは合計で０～２０ｍｏｌ％、より好ましくは３～１０ｍｏｌ％の範囲が好ましい。さらにカルボン酸は合計で０～１５ｍｏｌ％、より好ましくは１～１０ｍｏｌ％の範囲が好ましい。モノマー組成をこの範囲にすることで良好な接着性と耐久性を両立することができる。

[0076] ポリオレフィン系ポリマーの分子量は２０００～２００００００程度が好ましい。ポリオレフィン系ポリマーは直鎖構造のものでも分岐構造のものでもよい。ポリオレフィン系ポリマーは水系のポリマー分散物（いわゆるラテックス）の形とすることが好ましい。ポリオレフィン系ポリマーについて水系のポリマー分散物を製造する方法については乳化による方法と、乳化分散による方法とがあるが、前者が好ましい。具体的な方法については例えば特許第３６９９９３５号明細書に記載の方法を参考にすることができる。

[0077] ポリオレフィン系ポリマーは、水系のポリマーをラテックスの形態とする場合には、カルボキシル基、水酸基などの水親和性の官能基をもつものであ

ることが好ましい。また、ポリオレフィン系ポリマーをラテックスの形態で使用する場合には、安定性を向上させるために界面活性剤（例：アニオン系やノニオン系界面活性剤）、ポリマー（例：ポリビニルアルコール）等の乳化安定剤を含有させてもよい。さらに、必要に応じてｐＨ調整剤（例：アンモニア、トリエチルアミン、炭酸水素ナトリウム等）、防腐剤（例：１，３，５－ヘキサヒドロ－（２－ヒドロキシエチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－チアゾリル）ベンズイミダゾール等）、増粘剤（例：ポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロース等）、造膜助剤（例：ブチルカルビトールアセテート等）等のラテックス添加剤として公知の化合物を添加してもよい。

[0078] 本発明で使用できるポリオレフィン系ポリマーの水系のラテックスは市販されているものもある。市販品の具体例としては、ボンダインＨＸ－８２１０、ＨＸ－８２９０、ＴＬ－８０３０、ＬＸ－４１１０（以上、住友化学工業（株）製）、アローベースＳＡ－１２００、ＳＢ－１０１０、ＳＥ－１０１３Ｎ、ＳＥ－１２００（以上、ユニチカ（株））、Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８（日本ゼオン社製）、等がある。

[0079]（架橋剤）

中間層は、架橋剤を含むことが好ましい。架橋剤は、インク受容層と支持体との接着力をより高めるために用いる。架橋剤は、中間層を形成する際の架橋反応を起こすものであればよく、形成された後の中間層に架橋剤として残存していなくてもよい。すなわち、得られた本発明のインクジェット用記録シート中においては、架橋剤が他の分子を架橋した架橋構造の一部に組み込まれ、既に架橋剤としての反応や作用を終えたものになっていてよい。架橋剤により、中間層における分子同士や分子内での架橋点が増え、これにより、中間層の形状を復元する性質がより確実になったり、インク受容層及び支持体に対する中間層の接着力がより向上する。

[0080] 中間層に含ませる架橋剤としては、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド系化合物、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、メラミン系化合物（$C_3N_6H_6$）が好ましく、これらのうち複数種類が中間層中に含まれてい

てもよい。架橋剤としては、オキサゾリン系化合物、カルボジイミド系化合物が特に好ましい。市販品としては、例えば、カルボジライトＶ－０２－Ｌ２（日清紡（株）製）、エポクロスＫ－２０２０Ｅ（日本触媒（株）製）などが挙げられる。カルボジイミド系化合物およびオキサゾリン系化合物は、インク受容層に含ませる架橋剤と同様のものを使用することができ、好ましい範囲も同様である。エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、およびメラミン系化合物の詳細については、後述する。

架橋剤の添加量としては、１～５０質量％含むことが好ましく、３～３０質量％含むことがより好ましく、５～２５質量％含むことがさらに好ましい。

架橋剤の添加量が１質量％未満であると、ポリオレフィン系樹脂を架橋させることが不十分となる場合があり、５０質量％を超えると、密着力の観点では特に弊害はないがコストがかかりすぎてしまう。

[0081] －エポキシ系化合物－

エポキシ系化合物は、分子内にエポキシ基を有する化合物、およびエポキシ基が反応した結果得られる化合物である。分子内にエポキシ基を有する化合物としては、例えば、エピクロロヒドリンとエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ビスフェノールＡ等の水酸基やアミノ基との縮合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物、グリシジルアミン化合物等がある。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトール、ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコー

ルジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、モノエポキシ化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルアミン化合物としてはＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’，－テトラグリシジル－ｍ－キシリレンジアミン、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノ）シクロヘキサン等が挙げられる。エポキシ基を有する水溶性モノマーの具体例としては、例えば、「デナコール－６１４Ｂ」（ソルビトールポリグリシジルエーテル、エポキシ当量１７３、商品名、ナガセケムテックス社製）、「デナコール－ＥＸ－３１３」（グリセロールポリグリシジルエーテル、エポキシ当量１４１、商品名、ナガセケムテックス社製）、「デナコール－ＥＸ－５２１」（ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、エポキシ当量１６８、商品名、ナガセケムテックス社製）、及び「デナコール－ＥＸ－８３０」（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量２６８、商品名、ナガセケムテックス社製）としても入手可能である。

[0082] －イソシアネート系化合物－

イソシアネート系化合物は、－Ｎ＝Ｃ＝Ｏの部分構造を持つ化合物である。有機イソシアネート系化合物の例としては、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、イソシアネート基を含有する樹脂が挙げられ、これらを混合して用いてもよい。具体的には、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４－ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、１，４－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、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート等が用いられ、また、有機モノイソシアネートとしては、イソホロンイソシアネート、フェ

ニルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、ブチルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が用いられる。イソシアネート基を含有する樹脂としては、イソシアネート基を含有する自己架橋型ポリウレタン樹脂を挙げることができる。また、イソシアネート系化合物は、例えば、エラストロンＨ－３（第一工業製薬（株）製）、ＤＰ９Ｃ２１４（Ｂａｘｅｎｄｅｎ社製）、タケネートＸＷＤ－ＨＳ３０（三井化学（株）製）としても入手可能である。

[0083] －メラミン系化合物－

メラミン系化合物は、分子内に２つ以上のメチロール基を有する化合物であり、本実施の形態ではこれらの化合物を特に制限なく利用できる。メラミン系化合物の例としては、ヘキサメチロールメラミンが挙げられる。また、市販のメラミン系化合物の例としては、ベッカミンＰＭ－Ｎ、ベッカミンＪ－１０１、ベッカミンＭ－３（ＤＩＣ（株）製）が挙げられる。

[0084] （その他）

中間層は、樹脂および架橋剤の他に、必要に応じて界面活性剤、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、帯電防止剤、架橋剤の触媒等を含んでいてもよい。架橋剤の触媒としては、エラストロン用触媒（第一工業製薬社製：商品名Ｃａｔ６４）などを挙げることができる。

[0085] 界面活性剤としては、インク受容層の界面活性剤として挙げたものを用いることができ、好ましい範囲も同様である。

[0086] 滑り剤としては、脂肪族ワックス等が好適に用いられる。

脂肪族ワックスの具体例としては、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油、パームワックス、ロジン変性ワックス、オウリキュリーワックス、サトウキビワックス、エスパルトワックス、バークワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン、鯨ロウ、イボタロウ、セラックワックス等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシンワックス等の鉱物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス、フィッ

シャートロプッシュワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス等の合成炭化水素系ワックスを挙げることができる。この中でも、カルナバワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスが特に好ましい。これらは環境負荷の低減が可能であることおよび取扱のし易さから水分散体として用いることも好ましい。市販品としては例えばセロゾール５２４（中京油脂（株）製）などが挙げられる。

滑り剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。

[0087] 粒子としては、有機または無機微粒子のいずれも使用することができる。例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート(ＰＭＭＡ)、シリコーン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のポリマー微粒子や、シリカ、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等の無機微粒子を用いることができる。市販品としては例えば、架橋ＰＭＭＡ粒子ＭＲ－２Ｇ（綜研化学（株）製）、シリカ粒子シーホスターＫＥ－Ｗ１０（日本触媒（株）製）、スノーテックスＸＬ（日産化学（株）製）等が挙げられる。

粒子は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。

[0088] 防腐剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン－１－オキシド、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。

[0089] ＜粘着層＞

粘着層に用いられる粘着剤としては、２つの物体をその粘着作用により接着させるものであれば特に限定されない。粘着層としては特開２０１０－１１５８１８号公報の［００６９］～［００７４］に記載のものを用いることができる。粘着剤としては、ゴム系、ビニル重合系、縮合重合系、熱硬化性樹脂系、シリコーン系などを用いることができる。この中で、ゴム系の粘着剤としては、ブタジエン－スチレン共重合体系（ＳＢＲ）、ブタジエン－ア

クリロニトリル共重合体系（ＮＢＲ）、クロロプレン重合体系、イソブチレン－イソプレン共重合体系（ブチルゴム）などを挙げることができる。

[0090] ビニル重合系の粘着剤としては、アクリル系、スチレン系、酢酸ビニル－エチレン共重合体系、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体系などを挙げることができる。また、縮合重合系の粘着剤としては、ポリエステル系を挙げることができる。さらに熱硬化樹脂系の粘着剤としては、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、ホルマリン樹脂系などを挙げることができる。これらの中でも透明性に優れ、耐候性、耐熱性、耐湿熱性、基材密着性等を考慮すると、アクリル系粘着剤が好適に用いられる。かかるアクリル系粘着剤の具体例としては、綜研化学株式会社製　ＳＫダイン（登録商標）１３１０、１４３５、ＳＫダイン１８１１Ｌ、ＳＫダイン１８８８、ＳＫダイン２０９４、ＳＫダイン２０９６、ＳＫダイン２１３７、ＳＫダイン３０９６、ＳＫダイン１８５２、トーヨーケム株式会社製、ＢＰＳ５９６１、ＢＰＳ４６２２、ＢＰＳ４８４９－４０、ＢＰＳ６１３０ＴＦ、ＢＰＳ６０７８ＴＦ、ＥＧ３５４Ｊ、ＢＰＳ５２９６、ＢＰＳ５９６３等が好適な例として挙げられる。

[0091] アクリル系粘着剤は、それだけでは凝集力が低いので、架橋剤により架橋させるのが好ましく、かかる架橋剤としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、金属キレート化合物などが好適に用いられる。

[0092] アクリル系粘着剤には、硬化促進剤（例えばトーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ３７７８－１０、ＢＸＸ４８０５等）、硬化遅延剤（例えばトーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ５６３８等）、硬化剤（例えばトーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ６２６９等）、他の添加剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ６３４２等）を用いることが好ましい。

また、アクリル系粘着剤には、被着体（ガラス）の材質に応じて、着色顔料もしくは着色染料の他に、酸化防止剤や紫外線吸収剤、シランカップリング剤、金属不活性剤などを適宜添加配合することも好適に行われる。

[0093] 粘着層の乾燥後の膜厚は１～５０μｍであることが好ましく、５～３０μ

ｍであることがより好ましい。

[0094] ＜剥離フィルム＞

本発明のインクジェット用記録シートでは、粘着層の上には作業性を考慮して剥離フィルムを有することが好ましい。本発明のインクジェット用記録シートを用いた印刷物をガラスと貼りあわせるときには、剥離フィルムを粘着層から剥離して、粘着層とガラスを貼りあわせて装飾ガラスとすることができる。

剥離フィルムとしては、ポリエステルなどのフィルム基材にシリコーン等の離型剤がコーティングされたフィルムが好適に用いられる。かかる離型フィルムの具体例としては、東レフィルム加工株式会社製 「セラピール（登録商標）ＷＺ、同ＢＫＥ、同ＢＸ８Ａ」などが挙げられる。

[0095] ［インクジェット用記録シートの製造方法］

本発明のインクジェット用記録シートの製造方法は、透明支持体の一方の面にインク受容層を形成する工程を有し、インク受容層を形成する工程が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化する工程である。

[0096] ＜インク受容層を形成する工程＞

まず、インク受容層を形成する工程について説明する。

本発明のインクジェット用記録シートのインク受容層を形成する工程としては、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化する工程を含む以外は特に制限はなく、例えば、透明支持体の一方の面上に、または透明支持体の一方の面上に配置された中間層の表面上に、インク受容層形成用の重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて、重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化してインク受容層を形成することができ、必要に応じて、更に他の工程が設けられてもよい。

[0097] 塗布は、例えば、ブレードコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアコーター、リバースコーター等により行なう

ことができる。また、複数の塗布液を乾燥工程を設けずに同時に塗布する同時重層塗布方法による場合は、例えば、スライドビードコーターやスライドカーテンコーター、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター等により行なうことができる。また、例えば、特開２００５－１４５９３号公報の段落番号００１６～００３７に記載の「Ｗｅｔ－Ｏｎ－Ｗｅｔ法」（ＷＯＷ法）により行なってもよい。

[0098] インク受容層の形成に用いられる重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物の塗布量としては、５～２０ｇ／ｍ$^2$が好ましく、７～１０ｇ／ｍ$^2$がより好ましい。

[0099] 少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化する工程としては特に制限はなく、光重合による硬化であっても、熱重合による硬化であっても、光重合と熱重合を組み合わせた硬化であってもいが、耐傷性とインク密着性を両立する観点からは光重合による硬化であることが好ましい。

本発明のインクジェット用記録シートの製造方法は、重合開始剤が光重合性開始剤であり、組成物を硬化する工程が組成物に紫外線を照射する感光性硬化工程であることが好ましい。

[0100] 本発明のインクジェット用記録シートの製造方法は、感光性硬化工程において、紫外線照射量が１０～２００ｍＪ／ｃｍ$^2$であることが硬化率を下げて、インク受容層中において重合性化合物に重合性基を残し、インク密着性が良好となる観点から好ましく、３０～１５０ｍＪ／ｃｍ$^2$であることがより好ましく、５０～１００ｍＪ／ｃｍ$^2$であることが特に好ましい。

[0101] ＜中間層を形成する工程＞

本発明のインクジェット用記録シートの製造方法は、中間層を形成する工程としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、透明支持体の少なくとも一方の面上に、１または２以上の中間層形成用の塗布液を逐次塗布あるいは同時重層塗布し、乾燥させて、１または２以上の中間層を形成する工程を設けた製造方法によって好適に作製することができ、必

要に応じて、更に他の工程が設けられてもよい。

さらに、インク受容層と透明支持体の間に形成する中間層と、粘着層と透明支持体の間に形成する中間層を同時に形成してもよく、具体的には透明支持体の両方の面上に、中間層形成用の塗布液を同時塗布し、乾燥させることが好ましい。

[0102] 本発明のインクジェット用記録シートの製造方法は、透明支持体用フィルムをフィルム搬送方向またはフィルム搬送方向に直交する方向に延伸する第１の延伸工程と、第１の延伸工程後の透明支持体用フィルムの少なくとも一方の表面上に中間層形成用塗布液を塗布する工程と、中間層形成用塗布液を塗布した後の透明支持体用フィルムを、第１の延伸工程における延伸方向に直交する方向に延伸して、透明支持体と厚さ０．１μｍ未満の中間層を形成する第２の延伸工程と、を含むことが好ましい。

このような構成により、中間層が、厚さ０．１μｍ未満である中間層Ａを含むインクジェット用記録シートを製造することができる。

第１の延伸工程はフィルム搬送方向への延伸であることが好ましく、第２の延伸工程はフィルム搬送方向に直交する方向への延伸であることが好ましい。

このように中間層Ａを形成する場合の第１の延伸工程および第２の延伸工程における延伸倍率は特に限定されず、各延伸倍率の好ましい範囲は前述の透明支持体の延伸倍率の好ましい範囲として記載した範囲と同様である。

[0103] 中間層の形成に用いられる塗布液の塗布量としては、５～２０ｇ／ｍ$^2$が好ましく、７～１０ｇ／ｍ$^2$がより好ましい。

[0104] ＜粘着層を形成する工程＞

粘着層を形成する工程としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、透明支持体の一方の面上に、粘着層形成用の塗布液を塗布し、乾燥させて、粘着層を形成する工程を設けた製造方法によって好適に作製することができ、必要に応じて、更に他の工程が設けられてもよい。

粘着層形成用の塗布液の調製方法としては特に制限はないが、粘着剤主剤

、溶剤、添加剤、硬化促進剤、硬化遅延剤などを混合した後、硬化剤を混合して調製することができる。

粘着層を形成するときの塗布および乾燥の方法としては、中間層の塗布および乾燥の方法と同様の方法を用いることができ、粘着層形成用の塗布液をワイヤーバーコート法で塗布し、オーブン内乾燥させることにより粘着層を形成することが好ましい。

粘着層形成用の塗布液の固形分濃度は５～４０質量％であることが好ましく、１０～２０質量％であることがより好ましい。

粘着層形成用の塗布液の塗布量としては、５～５００ｇ／ｍ$^2$が好ましく、５０～２５０ｇ／ｍ$^2$がより好ましい。

粘着層は、透明支持体上に直接又は他の層を介して塗布された後、溶剤を乾燥するために加熱されたオーブン内で保持することが好ましい。乾燥時間は例えば１～１０分であることが好ましい。

オーブンの温度は、８０℃～１４０℃が好ましい。但し、粘着層の塗布組成物に含有される溶剤以外の成分の揮発が始まる温度以下であることが好ましい。

[0105] ＜剥離フィルムを形成する工程＞

剥離フィルムを形成する工程としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。粘着層の上に、剥離フィルムを積層し、ローラーを用いて圧着することによって貼り合せることが好ましい。

[0106] ［印刷物の製造方法］

本発明の印刷物の製造方法は、本発明のインクジェット用記録シート上に、インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、吐出されたインク組成物に紫外線を照射して、インク組成物を硬化させる工程と、を含む。

[0107] 本発明で使用するインク組成物は、公知のものであれば特に限定されないが、放射線硬化型インク組成物であることが好ましく、本発明のインクジェット用記録シートに吐出後、硬化させるために溶剤を含まない無溶剤系の放

射線硬化型インク組成物であることが特に好ましい。

放射線とは、その照射によりインク組成物中において開始種を発生させうるエネルギーを付与することができるものであれば、特に制限はなく、広くα線、γ線、Ｘ線、紫外線、可視光線、電子線などを包含するものである。中でも、硬化感度及び装置の入手容易性の観点から紫外線および電子線が好ましく、特に紫外線が好ましい。したがって、本発明では、紫外線硬化型のインク組成物が好ましい。

[0108] 放射線硬化型インク組成物としては、例えば、特開２０１０－４７０１５号公報、特開平５－２１４２８０号公報などの記載を参酌することができ、その内容は本願明細書に取り込まれる。

無溶剤型放射線硬化型インク組成物としては、例えば、特開２００４－１３１７２５公報、特開２００９－２９９０５７公報などの記載を参酌することができ、その内容は本願明細書に取り込まれる。

[0109] 本発明の印刷物の製造方法は、上記工程を含むことにより、インクジェット用記録シート上において硬化したインク組成物により画像部が形成され、図４に一例を示すように印刷物が形成される。

[0110] 本発明で用いることのできるインクジェット記録装置としては、例えば、インク供給系、温度センサー、活性放射線源を含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本発明のインク組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは１～１００ｐｌ、より好ましくは８～３０ｐｌのマルチサイズドットを、好ましくは３２０×３２０～４，０００×４，０００ｄｐｉ、より好ましくは４００×４００～１，６００×１，６００ｄｐｉ、さらに好ましくは７２０×７２０ｄｐｉの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうｄｐｉとは、２．５４ｃｍ当たりのドット数を表す。

[0111] 放射線硬化型インクのようなインクは、吐出されるインクを一定温度にすることが望ましいことから、インクジェット記録装置には、インク組成物温

度の安定化手段を備えることが好ましい。一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。すなわち、インク供給タンクからインクジェットヘッド部分までは、断熱及び加温を行うことができる。

温度コントロールの方法としては、特に制約はないが、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンク及びインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体を外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断もしくは断熱されていることが好ましい。加熱に要するプリンター立上げ時間を短縮するため、あるいは熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

[0112] 上記のインクジェット記録装置を用いて、インク組成物の吐出はインク組成物を好ましくは２５～８０℃、より好ましくは２５～５０℃に加熱して、インク組成物の粘度を、好ましくは３～１５ｍＰａ・ｓ、より好ましくは３～１３ｍＰａ・ｓに下げた後に行うことが好ましい。特に、本発明では、インク組成物として、２５℃におけるインク粘度が５０ｍＰａ・ｓ以下であるものを用いると、良好に吐出が行えるので好ましい。この方法を用いることにより、高い吐出安定性を実現することができる。

放射線硬化型インク組成物は、概して通常インクジェット記録用インクで使用される水性インクより粘度が高いため、吐出時の温度変動による粘度変動が大きい。インク組成物の粘度変動は、液滴サイズの変化及び液滴吐出速度の変化に対して大きな影響を与え、ひいては画質劣化を引き起こす。したがって、吐出時のインク組成物の温度はできるだけ一定に保つことが必要である。よって、本発明において、インク組成物の温度の制御幅は、好ましくは設定温度の±５℃、より好ましくは設定温度の±２℃、さらに好ましくは設定温度±１℃とすることが適当である。

[0113] 次に、吐出されたインク組成物に放射線を照射して、インク組成物を硬化

する工程について説明する。

本発明のインクジェット用記録シート上に吐出されたインク組成物は、放射線を照射することによって硬化する。これは、インク組成物に含まれるラジカル重合開始剤が放射線の照射により分解して、ラジカルを発生し、そのラジカルによってラジカル重合性化合物の重合反応が、生起、促進されるためである。このとき、インク組成物においてラジカル重合開始剤と共に増感剤が存在すると、系中の増感剤が放射線を吸収して励起状態となり、ラジカル重合開始剤と接触することによってラジカル重合開始剤の分解を促進させ、より高感度の硬化反応を達成させることができる。

[0114] ここで、使用される放射線のピーク波長は、増感剤の吸収特性にもよるが、例えば、２００～６００ｎｍであることが好ましく、３００～４５０ｎｍであることがより好ましく、３５０～４２０ｎｍであることがさらに好ましい。

[0115] また、インク組成物は、低出力の放射線であっても十分な感度を有するものである。したがって、露光面照度が、好ましくは１０～４，０００ｍＷ／ｃｍ$^2$、より好ましくは２０～２，５００ｍＷ／ｃｍ$^2$で硬化させることが適当である。

[0116] 放射線源としては、水銀ランプやガス・固体レーザー等が主に利用されており、紫外線光硬化型インクジェット記録用インクの硬化に使用される光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプが広く知られている。しかしながら、現在環境保護の観点から水銀フリー化が強く望まれており、ＧａＮ系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用である。さらに、ＬＥＤ（ＵＶ－ＬＥＤ），ＬＤ（ＵＶ－ＬＤ）は小型、高寿命、高効率、低コストであり、光硬化型インクジェット記録用光源として期待されている。

また、発光ダイオード（ＬＥＤ）及びレーザーダイオード（ＬＤ）を放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外ＬＥＤ及び紫外ＬＤを使用することができる。例えば、日亜化学（株）は、主

放出スペクトルが３６５ｎｍと４２０ｎｍとの間の波長を有する紫色ＬＥＤを上市している。さらに一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第６，０８４，２５０号明細書は、３００ｎｍと３７０ｎｍとの間に中心付けされた放射線を放出し得るＬＥＤを開示している。また、他の紫外ＬＥＤも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい放射線源はＵＶ－ＬＥＤであり、特に好ましくは３５０～４２０ｎｍにピーク波長を有するＵＶ－ＬＥＤである。

なお、ＬＥＤの被記録媒体上での最高照度は１０～２，０００ｍＷ／ｃｍ$^2$であることが好ましく、２０～１，０００ｍＷ／ｃｍ$^2$であることがより好ましく、５０～８００ｍＷ／ｃｍ$^2$であることが特に好ましい。

[0117] インク組成物は、このような放射線に、好ましくは０．０１～１２０秒、より好ましくは０．１～９０秒照射されることが適当である。

放射線の照射条件並びに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。具体的には、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ことによって行われる。放射線の照射は、インク着弾後、一定時間（好ましくは０．０１～０．５秒、より好ましくは０．０１～０．３秒、さらに好ましくは０．０１～０．１５秒）をおいて行われることになる。このようにインク着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、被記録媒体に着弾したインクが硬化前に滲むことを防止するこが可能となる。また、多孔質な被記録媒体に対しても光源の届かない深部までインクが浸透する前に露光することができるため、未反応モノマーの残留を抑えることができるので好ましい。

さらに、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させてもよい。国際公開第９９／５４４１５号パンフレットでは、照射方法として、光ファイバーを用いた方法やコリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へＵＶ光を照射する方法が開示されており、このような硬化方法もまた、本発明の製造方法に適用することができる。

[0118] インクジェット記録装置を用いたインクジェット記録装置は、ワイドフォーマットインクジェットプリンターシステムを用いることが好ましく、ワイドフォーマットＵＶインクジェットプリンターシステムを用いることが好ましい。ワイドフォーマットインクジェットプリンターシステムとは、インクジェット記録装置からインク組成物を吐出したとほぼ同時に放射線を照射させて、吐出されたインク組成物を硬化させるシステムであり、短時間で大型の印刷物を作製することが可能となる。ワイドフォーマットプリンターは、一般的には２４インチ（６１ｃｍ）幅以上の印字が可能なプリンターとして定義されている。４４インチ（１１１．７ｃｍ）～６４インチ（１６２．５ｃｍ）幅のプリンターが主流であるが、最大で１９７インチ（５００ｃｍ）幅まで印字できるものもある。

ワイドフォーマットＵＶインクジェットプリンターシステムとしては、ＬｕｘｅｌＪｅｔ ＵＶ３６０ＧＴＷ／ＸＴＷおよびＵＶ５５０ＧＴＷ／ＸＴＷシリーズ、Ａｃｕｉｔｙ ＬＥＤ １６００（いずれも富士フイルム株式会社製）、ｉｎｃａ ＳＰ３２０／ＳＰ３２０ｅ／ＳＰ３２０Ｓ／ＳＰ３２０Ｗ（Ｉｎｃａ Ｄｉｇｉｔａｌ Ｐｒｉｎｔｅｒｓ Ｌｉｍｉｔｅｄ製）などを用いることができる。

[0119] 本発明の印刷物の製造方法には、インク組成物を含むインクセットを好適に使用することができる。例えば、イエロー色のインク組成物に、シアン色のインク組成物、マゼンタ色のインク組成物、ブラック色の組成物を組み合わせてインクセットとして使用することが例示できる。インク組成物を使用してフルカラー画像を得るためには、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックよりなる４色の濃色インク組成物を組み合わせたインクセットであることが好ましい。また、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラック、ホワイトよりなる５色の濃色インク組成物群と、ライトシアン、ライトマゼンタのインク組成物群と、を組み合わせたインクセットであることがさらに好ましい。なお、「濃色インク組成物」とは、顔料の含有量がインク組成物全体の１重量％を超えているインク組成物を意味する。

なお、本発明の印刷物の製造方法にてカラー画像を得るためには、各色のインク組成物（インクセット）を用い、明度の低い色から順に重ねていくことが好ましい。具体的には、イエロー、シアン、マゼンタ、ブラックのインク組成物からなるインクセットを使用する場合には、イエロー→シアン→マゼンタ→ブラックの順で本発明のインクジェット用記録シート上に付与することが好ましい。さらに、ライトシアン、ライトマゼンタ色のインク組成物群と、シアン、マゼンタ、ブラック、ホワイト、イエローの濃色インク組成物群と、の計７色が少なくとも含まれるインクセットを使用する場合には、その場合には、ホワイト→ライトシアン→ライトマゼンタ→イエロー→シアン→マゼンタ→ブラックの順で本発明のインクジェット用記録シート上に付与することが好ましい。

このように、明度の低いインクから順に重ねることにより、下部のインクまで照射線が到達しやすくなり、良好な硬化感度、残留モノマーの低減、密着性の向上が期待できる。また、照射は、全色を吐出してまとめて露光することが可能だが、１色毎に露光するほうが、硬化促進の観点で好ましい。

[0120] ［印刷物］

本発明の印刷物は、本発明の印刷物の製造方法によって記録された印刷物である。本発明の印刷物の構成を、図面をもとに説明する。

本発明の印刷物２０は、本発明のインクジェット用記録シート１０上に画像部１１が形成され、図４に一例を示す態様となる。

本発明の印刷物は、インク接着性に優れ、画像部１１および非画像部のインク受容層２の耐傷性が良好であり、高品質の印刷物となる。

なお、非画像部（不図示）とは、インク受容層２中、画像部１１以外の部分のこと（すなわちインクが固定されていない部分のインク受容層２のこと）を言う。

画像部１１の厚みは、１μｍ～２ｍｍが好ましく、１～８００μｍがさらに好ましい。

印刷物の幅は、特に制限はないがワイドフォーマットインクジェットプリ

ンターシステムで記録されることが好ましく、０．３～５ｍが好ましく、０．５～４ｍがより好ましく、１～３ｍが特に好ましい。なお、本発明のインクジェット用記録シートの好ましい幅も、上述の本発明の印刷物の好ましい幅と同様である。

[0121] ［装飾ガラス］

本発明の装飾ガラスは、ガラスと、このガラス上に配置された本発明の印刷物を有する。本発明の装飾ガラスの構成を、図面をもとに説明する。

本発明の装飾ガラス３０は、ガラス２１と、このガラス２１上に配置された本発明の印刷物２０が形成され、図５に一例を示す態様となる。本発明の装飾ガラスは、インク接着性に優れ、画像部１１および非画像部のインク受容層２の耐傷性が良好であり、高品質の装飾ガラスとなる。

本発明の装飾ガラスに用いられるガラスとしては特に制限は無く、公知のガラスを用いることができる。

本発明の装飾ガラスの製造方法としては、特に制限は無く、本発明の印刷物の粘着層から剥離フィルムを剥離した後、画像部をガラスとは反対側にして、粘着層とガラスを貼り合わせることが好ましい。

粘着層とガラスを貼り合わせる前に、ガラスについているゴミ・汚れをクリーニングローラー又はクリーニングワイパーなどで取ることが好ましい。汚れが取れない場合は、アルコール衛生ワイパーで拭き取ることが好ましい。

また、印刷物の画像部の反対の面についているゴミ・汚れをクリーニングローラー又はクリーニングワイパーなどで取ることが好ましい。

ガラスと印刷物の貼り合わせ後は、画像部をクリーニングローラー又はクリーニングワイパーなどで空気抜きをすることが好ましい。

本発明の装飾ガラスの使用態様としては、ショーウィンドウ、自動ドア、ガラスシェードなどを挙げることができる。

## 実施例

[0122] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に

示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0123] ［実施例１］

Ｔｉ化合物を触媒として重縮合した固有粘度０．６４のポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴと記載する）樹脂を含水率５０ｐｐｍ以下に乾燥させ、ヒーター温度が２７０～３００℃の設定温度の押し出し機内で溶融させた。溶融させたＰＥＴをダイ部より静電印加されたチルロール上に押し出して、帯状の非結晶ベースを得た。得られた非結晶ベースを長手方向に３．３倍に延伸した後、幅方向に対して３．８倍に延伸し、厚さ５０μｍの透明支持体を得た。

[0124] 透明支持体を搬送速度１０５ｍ／分で搬送し、両面を９５５Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、下記の塗布液Ｂ－１をバーコート法により両面に塗布した。そして、これを１４５℃で１分乾燥して、さらに両面を２８８Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、塗布液Ｃ－１をバーコート法により両面に塗布した。そして、これを１４５℃で１分乾燥して、支持体の両面に、塗布液Ｂ－１を乾燥して形成された中間層ＢおよびＥ、ならびに、塗布液Ｃ－１を乾燥して形成された中間層ＣおよびＦが、中間層Ｆ、中間層Ｅ、透明支持体、中間層Ｂ、中間層Ｃの順に設けられた積層体を得た。中間層ＢおよびＥならびに中間層ＣおよびＦの乾燥後の塗布厚みは、各々０．３μｍであった。

[0125] 塗布液Ｂ－１の組成は次の通りである。

（塗布液Ｂ－１）

アクリル酸エステル共重合体　３１．１質量部

（東亜合成化学（株）製　ジュリマーＥＴ－４１０　固形分３０％）

ポリオレフィン　１０８．８質量部

（ユニチカ（株）製　アローベースＳＥ－１０１３Ｎ　固形分：２０質量％）

架橋剤（カルボジイミド化合物）　２５．７質量部

（日清紡（株）製　カルボジライトＶ－０２－Ｌ２　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　２０．４質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　８．５質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

ポリスチレンラテックス水分散液　１．２質量部

（日本ゼオン社製　Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８）

コロイダルシリカ　１０．３質量部

（日産化学（株）製　スノーテックスＸＬ）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｂ－１の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0126]　塗布液Ｃ－１の組成は次の通りである。

（塗布液Ｃ－１）

ポリエステル樹脂水溶液　５１．２質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ６８７　固形分２５％）

ポリウレタン樹脂水分散液　３３．７質量部

（三井化学（株）製　オレスターＵＤ３５０　固形分３８％）

架橋剤（カルボジイミド化合物）　１３．９質量部

（日清紡（株）製　カルボジライトＶ－０２－Ｌ２　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　４５．７質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　３７．４質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

滑り剤　２．０質量部

（中京油脂（株）製　カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３０％）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｃ－１の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0127] ＜インク受容層の形成＞

下記の組成で調製した塗布液Ｇ－１を中間層Ｃの上にバーコーター塗布し、９０℃で２０秒間乾燥した後、さらに窒素パージ下で１６０Ｗ／ｃｍの空冷メタルハライドランプ（アイグラフックス（株）製）を用いて、７７ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線を照射して塗布層を硬化させてインク受容層を形成し、中間層Ｆ、中間層Ｅ、透明支持体、中間層Ｂ、中間層Ｃおよびインク受容層の順に設けられた積層体を形成した。

その際の乾燥後のインク受容層の塗布厚みが１４μｍとなるように塗布した。

（塗布液Ｇ－１の組成）

重合性化合物：アクリルモノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトールトリアクリレート）

重合性化合物：アクリルモノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　１６．６０質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤（ＦＰ－１３：下記構造式で表される化合物）

０．６００質量部

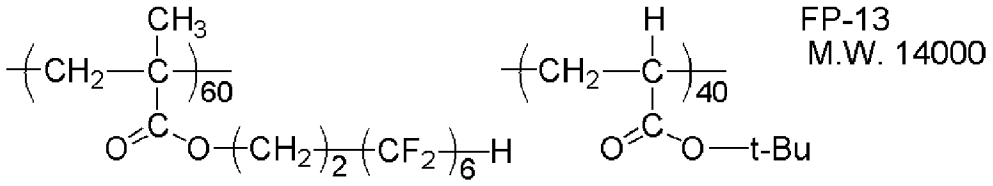
溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４８．８５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[化3]




[0128] ＜粘着層塗布＞

粘着層塗布液Ｈ－１をワイヤーバーコート法でインク受容層とは反対側の中間層Ｆの上に塗布し、オーブン内で１００℃で２分間乾燥させことにより、粘着層を形成した。固形分濃度約１５％の下記塗布液Ｈ－１を乾燥後の膜厚が約２５μｍになるように適切なバーコーターを選択して塗布し、粘着層、中間層Ｆ、中間層Ｅ、透明支持体、中間層Ｂ、中間層Ｃおよびインク受容層の順に設けられた積層体を形成した。

塗布液Ｈ－１は次の方法で調製した。主剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＰＳ６０７８ＴＦ）１００．０質量部、溶剤（酢酸エチル）２００．０質量部、硬化促進剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ３７７８－１０）０．１質量部および硬化遅延剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ５６３８）１．０質量部を３０分混合した。その後、硬化剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ６２６９）５．０質量部をさらに添加し、３０分混合して、塗布液Ｈ－１とした。

[0129] ＜剥離フィルム貼り付け＞

粘着層の上に、３８μｍ厚の剥離フィルム（東レフィルム加工株式会社製、セラピールＢＫＥ）を積層した。

積層方法としては、粘着層の上にローラーを用いて圧着することによって貼り合せた。このようにして得られた剥離フィルム、粘着層Ｈ、中間層Ｆ、中間層Ｅ、透明支持体、中間層Ｂ、中間層Ｃおよびインク受容層Ｇの順に設けられた積層体を実施例１のインクジェット用記録シートとした。

[0130] ＜画像部の印刷＞

インクとして、無溶剤型放射線硬化型インク（ＦＵＪＩＦＩＬＭ　Ｓｐｅｃｉａｌｉｔｙ　Ｉｎｋ　Ｓｙｓｔｅｍ　Ｌｉｍｉｔｅｄ　製、製品番号

ＵＶＩＪＥＴ　ＫＯ　０２１　Ｗｈｉｔｅ、ＵＶＩＪＥＴ　ＫＯ　００４　Ｂｌａｃｋ、ＵＶＩＪＥＴ　ＫＯ　２１５　Ｃｙａｎ　、ＵＶＩＪＥＴ　ＫＯ　８６７　Ｍａｇｅｎｔａ、ＵＶＩＪＥＴ　ＫＯ　０５２　Ｙｅｌｌｏｗ）を用いた。

印刷機として、「ワイドフォーマットＵＶインクジェットプレスＬｕｘｅｌＪｅｔ　ＵＶ５５０ＧＴＷ、富士フイルム製」を使用し、ロールｔｏロール方式ファインアートモード（波長３６５～４０５ｎｍ、印画スピード２２ｍ$^2$／ｈｒ）で実施例１のインクジェット用記録シートのインク受容層Ｇの上にカラー画像を２回印刷することで画像部を形成し、約２ｍ巾ｘ１．５ｍサイズの実施例１の印刷物を得た。乾燥後の画像部の厚みは、５００～７２０μｍであった。

[0131] ＜装飾ガラスの形成（鉛筆硬度測定の前の、ガラスへの貼り付け）＞

ガラス（コーニング製　１５８ｍｍ×８８ｍｍ×１．１ｍｍ）についているゴミ・汚れをクリーニングローラー又はクリーニングワイパーなどで取った。汚れが取れない場合は、アルコール衛生ワイパーで拭き取った。実施例１の印刷物の画像部の反対の面についているゴミ・汚れをクリーニングローラー又はクリーニングワイパーなどで取った。実施例１の印刷物から剥離フィルムを剥離した後、画像部をガラスとは反対側にして、粘着層とガラスを貼りあわせ、１８ｍｍ幅テープを貼りつけた。画像部をクリーニングローラー又はクリーニングワイパーなどで空気抜きをして、得られた装飾ガラスを実施例１の装飾ガラスとした。

[0132] ［実施例２］

実施例１の塗布液Ｂ－１およびＣ－１を、下記に示した塗布液Ｂ－２およびＣ－２に変更し、得られた中間層ＢおよびＥならびに中間層ＣおよびＦの塗布厚みをそれぞれ０．４μｍに変更する以外は実施例１と同様にして、実施例２のインクジェット用記録シート、印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｂ－２の組成は次の通りである。

（塗布液Ｂ－２）

アクリル酸エステル共重合体　５０．４質量部

（東亜合成化学（株）製　ジュリマーＥＴ－４１０　固形分３０％）

ポリオレフィン　１１３．４質量部

（ユニチカ（株）製　アローベースＳＥ－１０１３Ｎ　固形分：２０質量％）

架橋剤（カルボジイミド化合物）　３１．５質量部

（日清紡（株）製　カルボジライトＶ－０２－Ｌ２　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　１６．７質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　６．９質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

ポリスチレンラテックス水分散液　１．２質量部

（日本ゼオン社製　Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８）

防腐剤　０．８質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｂ－２の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0133]　塗布液Ｃ－２の組成は次の通りである。

（塗布液Ｃ－２）

ポリエステル樹脂水溶液　１１９．３質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ５９２　固形分２５％）

ポリウレタン樹脂水分散液　７８．５質量部

（第一工業製薬（株）製　スーパーフレックス１５０ＨＳ　固形分３８％）

架橋剤（オキサゾリン化合物）　５．３質量部

（日本触媒（株）製　エポクロスＫ－２０２０Ｅ　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　４０．８質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　１６．９質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

滑り剤　２．３質量部

（中京油脂（株）製　カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３０％）

防腐剤　１．０質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｃ－２の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0134]［実施例３］

実施例１の塗布液Ｂ－１およびＣ－１を、下記に示した塗布液Ｂ－３およびＣ－３に変更し、得られた中間層ＢおよびＥならびに中間層ＣおよびＦの塗布厚みをそれぞれ０．４μｍに変更する以外は実施例１と同様にして、実施例３のインクジェット用記録シート、印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｂ－３の組成は次の通りである。

（塗布液Ｂ－３）

ポリエステル樹脂水溶液　１３９．７質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ６８７　固形分２５％）

架橋剤（カルボジイミド化合物）　７８．３質量部

（日清紡（株）製　カルボジライトＶ－０２－Ｌ２　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　１６．７質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　６．９質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

ポリスチレンラテックス水分散液　１．２質量部

（日本ゼオン社製　Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８）

防腐剤　０．８質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｂ－３の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0135]　塗布液Ｃ－３の組成は次の通りである。

（塗布液Ｃ－３）

ポリエステル樹脂水溶液　７７．７質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ５９２　固形分２５％）

ポリウレタン樹脂水分散液　５１．１質量部

（第一工業製薬（株）製　スーパーフレックス１５０ＨＳ　固形分３８％）

架橋剤（オキサゾリン化合物）　１５．４質量部

（日本触媒（株）製　エポクロスＫ－２０２０Ｅ　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　２９．７質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　１２．３質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

滑り剤　１．７質量部

（中京油脂（株）製　カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３０％）

防腐剤　０．７質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｃ－３の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0136]［実施例４］

実施例１と同様にして製造した透明支持体を搬送速度１０５ｍ／分で搬送し、両面を９５５Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、下記の塗布液Ｂ－４をバーコート法により両面に塗布した。そして、これを１４５℃で１

分乾燥して、透明支持体の両面に塗布液Ｂ－４を乾燥して形成された中間層Ｂおよび中間層Ｅが設けられた積層体を得た。中間層Ｂおよび中間層Ｅの乾燥後の塗布厚みは、各々０．８μｍであった。

塗布液Ｂ－４の組成は次の通りである。

（塗布液Ｂ－４）

ポリエステル樹脂水溶液　１５５．５質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ５９２　固形分２５％）

ポリウレタン樹脂水分散液　１０２．２質量部

（第一工業製薬（株）製　スーパーフレックス１５０ＨＳ　固形分３８％）

架橋剤（オキサゾリン化合物）　３０．８質量部

（日本触媒（株）製　エポクロスＫ－２０２０Ｅ　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　１２．３質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　１２．３質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

滑り剤　１．７質量部

（中京油脂（株）製　カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３０％）

防腐剤　０．７質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

ポリスチレンラテックス水分散液　１．０質量部

（日本ゼオン社製　　Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｂ－４の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0137]　得られた中間層Ｂの上に実施例１と同様にしてインク受容層Ｇを形成し、得られた中間層Ｅの上に実施例１と同様にして粘着層Ｈを形成し、得られた粘着層Ｈの上に実施例１と同様にして剥離フィルムを形成して、実施例４の

インクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例４の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0138] ［実施例５］

Ｔｉ化合物を触媒として重縮合した固有粘度０．６４のポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴと記載する）樹脂を含水率５０ｐｐｍ以下に乾燥させ、ヒーター温度が２７０～３００℃の設定温度の押し出し機内で溶融させた。溶融させたＰＥＴをダイ部より静電印加されたチルロール上に押し出して、帯状の非結晶ベースを得た。得られた非結晶ベースを長手方向に３．３倍に延伸した後、空気中でコロナ放電処理を施し、下記の塗布液Ａ－１をバーコート法により両面に塗布した。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持しながら予熱ゾーンに導き、９０℃で乾燥後、引き続き連続的に１００℃の加熱ゾーンで幅方向に対して３．８倍に延伸し、更に２１５℃の加熱ゾーンで熱処理を施し、厚さ５０μｍの積層体を得た。塗布液Ａ－１が乾燥して形成された中間層ＡおよびＤの乾燥後の塗布厚みは、０．０４μｍであった。

[0139] （塗布液Ａ－１）

本実施例に用いる塗布液Ａ－１を以下の方法に従って調製した。ジメチルテレフタレート９５部、ジメチルイソフタレート９５部、エチレングリコール３５部、ネオペンチルグリコール１４５部、酢酸亜鉛０．１部および三酸化アンチモン０．１部を反応容器に仕込み、１８０℃で３時間かけてエステル交換反応を行った。次に、５－ナトリウムスルホイソフタル酸６．０部を添加し、２４０℃で１時間かけてエステル化反応を行った後、２５０℃で減圧下（１０～０．２ｍｍＨｇ）で２時間かけて重縮合反応を行い、分子量１９５００、軟化点６０℃の共重合ポリエステル系樹脂を得た。得られた共重合ポリエステル系樹脂（Ａ）の３０％水分散液を６７部、重亜硫酸ソーダでブロックしたイソシアネート基を含有する自己架橋型ポリウレタン樹脂（Ｂ）の２０％水溶液（第一工業製薬社製：商品名エラストロンＨ－３）を４０部、エラストロン用触媒（第一工業製薬社製：商品名Ｃａｔ６４）を０．５

部、水を４７８部およびイソプロピルアルコールを５部、それぞれ混合し、さらにアニオン系界面活性剤（日油株式会社製：ラピゾールＡ－９０）を１質量部、微粒子Ａ（日産化学工業社製：スノーテックスＯＬ、平均粒径４０ｎｍ）の２０％水分散液を２部、微粒子Ｂ（日本アエロジル社製；アエロジルＯＸ５０、平均粒径５００ｎｍ）の４％水分散液を０．５部添加し、塗布液Ａ－１とした。

[0140] 得られた塗布液Ａ－１を乾燥させた中間層Ａおよび中間層Ｄを設けた非結晶ベースを搬送速度１０５ｍ／分で搬送し、両面を９５５Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、下記の塗布液Ｂ－５をバーコート法により両面に塗布した。そして、これを１４５℃で１分乾燥して、透明支持体の両面に中間層Ｂおよび中間層Ｅが設けられた積層体を得た。中間層Ｂおよび中間層Ｅの乾燥後の塗布厚みは、各々０．５μｍであった。

塗布液Ｂ－５の組成は次の通りである。

（塗布液Ｂ－５）

ポリエステル樹脂水溶液　１６．４質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ５９２　固形分２５％）

ポリウレタン樹脂水分散液　６８．４質量部

（第一工業製薬（株）製　スーパーフレックス１５０ＨＳ　固形分３８％）

アクリル樹脂水分散液　９２．５質量部

（ダイセルファインケム製　ＡＳ－５６３Ａ　固形分２８％）

架橋剤（オキサゾリン化合物）　１０．３質量部

（日本触媒（株）製　エポクロスＫ－２０２０Ｅ　固形分４０％）

界面活性剤Ａ　２９．７質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　１２．３質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

滑り剤　１．７質量部

（中京油脂（株）製　カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３

０％）

防腐剤　０．７質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

ポリスチレンラテックス水分散液　０．７質量部

（日本ゼオン社製　Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｂ－５の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0141]　得られた中間層Ｂの上に実施例１と同様にしてインク受容層Ｇを形成し、得られた中間層Ｅの上に実施例１と同様にして粘着層Ｈを形成し、得られた粘着層Ｈの上に実施例１と同様にして剥離フィルムを形成して、実施例５のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例５の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0142]［実施例６］

Ｔｉ化合物を触媒として重縮合した固有粘度０．６４のポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴと記載する）樹脂を含水率５０ｐｐｍ以下に乾燥させ、ヒーター温度が２７０～３００℃の設定温度の押し出し機内で溶融させた。溶融させたＰＥＴをダイ部より静電印加されたチルロール上に押し出して、帯状の非結晶ベースを得た。得られた非結晶ベースを長手方向に３．３倍に延伸した後、空気中でコロナ放電処理を施し、下記の塗布液Ａ－１をバーコート法により両面に塗布した。塗布された一軸延伸フィルムをクリップで把持しながら予熱ゾーンに導き、９０℃で乾燥後、引き続き連続的に１００℃の加熱ゾーンで幅方向に対して３．８倍に延伸し、更に２１５℃の加熱ゾーンで熱処理を施し、厚さ５０μｍの積層体を得た。塗布液Ａ－１が乾燥して形成された中間層ＡおよびＤの乾燥後の塗布厚みは、０．０４μｍであった。

[0143]　得られた中間層Ａの上に実施例１と同様にしてインク受容層Ｇを形成し、得られた中間層Ｄの上に実施例１と同様にして粘着層Ｈを形成し、得られた

粘着層Ｈの上に実施例１と同様にして剥離フィルムを形成して、実施例６のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例６の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0144] ［実施例７］

実施例１と同様にして製造した透明支持体を搬送速度１０５ｍ／分で搬送し、片面を９５５Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、上記の塗布液Ｂ－１をバーコート法により片面に塗布した。そして、これを１４５℃で１分乾燥して、その上に２８８Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、上記の塗布液Ｃ－１をバーコート法により塗布液Ｂ－１側の片面に塗布した。そして、これを１４５℃で１分乾燥して、透明支持体の片面に塗布液Ｂ－１を乾燥させた中間層Ｂおよび塗布液Ｃ－１を乾燥させた中間層Ｃが設けられた積層体を得た。中間層Ｂおよび中間層Ｃの乾燥後の塗布厚みは、各々０．３μｍであった。

その後、逆面を６００Ｊ／ｍ$^2$の条件でコロナ放電処理を行った後、下記の塗布液Ｅ－１をバーコート法により片面に塗布した。そして、これを１４５℃で１分乾燥して、透明支持体の片面に塗布液Ｅ－１を乾燥させた中間層Ｅが設けられた積層体を得た。中間層Ｅの乾燥後の塗布厚みは、０．１μｍであった。

塗布液Ｅ－１の組成は次の通りである。

（塗布液Ｅ－１）

アクリル樹脂バインダ　４２．６質量部

（ダイセル化学工業（株）製、ＥＭ４８Ｄ、固形分　２７．５％）

カルボジイミド構造を複数個有する化合物　４．８質量部

（日清紡（株）製、カルボジライトＶ－０２－Ｌ２、固形分４０％）

界面活性剤Ａ　１５．８質量部

（日本油脂（株）、ラピゾールＢ－９０の１％水溶液、アニオン性）

界面活性剤Ｂ　１５．８質量部

（三洋化成工業（株）、ナロアクティー　ＣＬ－９５の１％水溶液、ノニオ

ン性）

シリカ微粒子分散液　１．９質量部

（日本アエロジル（株）製、アエロジルＯＸ－５０の水分散物、固形分１０％）

コロイダルシリカ　０．８質量部

（日産化学工業（株）製、スノーテックスＸＬ、固形分４０．５％）

すべり剤　１．９質量部

（中京油脂（株）製、カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３０％）

蒸留水　全体が１０００質量部になるよう添加

[0145]　得られた中間層Ｃの上に実施例１と同様にしてインク受容層Ｇを形成し、得られた中間層Ｅの上に実施例１と同様にして粘着層Ｈを形成し、得られた粘着層Ｈの上に実施例１と同様にして剥離フィルムを形成して、実施例７のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例７の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0146]［実施例８］

実施例１のインク受容層の形成において、紫外線照射量を７７ｍＪ／ｃｍ$^2$から１４８ｍＪ／ｃｍ$^2$に変更した以外は実施例１と同様にして、実施例８のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例８の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0147]［実施例９］

実施例５のインク受容層の形成において、紫外線照射量を７７ｍＪ／ｃｍ$^2$から１４８ｍＪ／ｃｍ$^2$に変更した以外は実施例５と同様にして、実施例９のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例５と同様にして、実施例９の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0148]［実施例１０］

実施例１の塗布液Ｈ－１を、下記塗布液Ｈ－２に変更する以外は実施例１と同様にして、実施例１０のインクジェット用記録シートを得た。その後、

実施例１と同様にして、実施例１０の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0149] 塗布液Ｈ－２は次の方法で調製した。主剤（トーヨーケム株式会社製、ＥＧ３５４Ｊ）１００質量部、溶剤（酢酸エチル）５０質量部、添加剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ６３４２）０．７８８質量部および硬化促進剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ４８０５）３１．５質量部を３０分混合した。その後、硬化剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ６４６０）１８．８質量部をさらに添加し、３０分混合して、塗布液Ｈ－２とした。

[0150] ［実施例１１］

実施例１のインク受容層Ｇの形成において、インク受容層Ｇの乾燥後の塗布厚みを１４μｍから２８μｍになるように塗布液Ｇ－１の塗布量を変更した以外は実施例１と同様にして、実施例１１のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例１１の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0151] ［実施例１２］

実施例１のインク受容層Ｇの形成において、インク受容層Ｇの乾燥後の塗布厚みを１４μｍから５μｍになるように塗布液Ｇ－１の塗布量を変更した以外は実施例１と同様にして、実施例１２のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例１２の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0152] ［実施例１３］

実施例１のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１を、下記の塗布液Ｇ－２に変更した以外は実施例１と同様にして、実施例１３のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例１３の印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｇ－２の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－２）

重合性化合物モノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトー

ルトリアクリレート）

重合性化合物モノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド（ＥＯ）付加トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　３．２質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤（下記構造のＦＰ－１３）　０．６００質量部

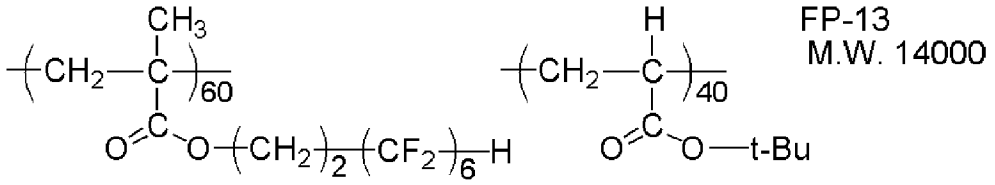
溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４８．８５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[化4]




[0153]［実施例１４］

実施例１２のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１を、下記の塗布液Ｇ－３に変更した以外は実施例１２と同様にして、実施例１４のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例１４の印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｇ－３の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－３の組成）

重合性化合物：アクリルモノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトールトリアクリレート）

重合性化合物：アクリルモノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　１６．６０質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤　２．００質量部

（ＤＩＣ（株）製、メガファック　Ｆ７８０）

溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４７．４５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[0154] ［実施例１５］

実施例１２のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１を、下記の塗布液Ｇ－４に変更した以外は実施例１２と同様にして、実施例１５のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例１５の印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｇ－４の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－４の組成）

重合性化合物：アクリルモノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトールトリアクリレート）

重合性化合物：アクリルモノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　１６．６０質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤　２．００質量部

（ＤＩＣ（株）製、メガファック　Ｆ７８４）

溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４７．４５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[0155] ［実施例１６］

実施例１２の塗布液Ｈ－１を、下記塗布液Ｈ－３に変更する以外は実施例１２と同様にして、実施例１６のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例１６の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0156] 塗布液Ｈ－３は次の方法で調製した。主剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＰＳ５２９６）１００質量部、溶剤（酢酸エチル）５０質量部を３０分混合した。その後、硬化剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＨＳ８５１５）２．０質量部をさらに添加し、３０分混合して、塗布液Ｈ－３とした。

[0157] ［実施例１７］

実施例１２の塗布液Ｈ－１を、下記塗布液Ｈ－４に変更する以外は実施例１２と同様にして、実施例１７のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例１７の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0158] 塗布液Ｈ－４は次の方法で調製した。主剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＰＳ５２９６）１００質量部、溶剤（酢酸エチル）５０質量部を３０分混合した。その後、硬化剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ４７７３）０．５質量部をさらに添加し、３０分混合して、塗布液Ｈ－４とした。

[0159] ［実施例１８］

実施例１２の塗布液Ｈ－１を、下記塗布液Ｈ－５に変更する以外は実施例１２と同様にして、実施例１８のインクジェット用記録シートを得た。その

後、実施例１２と同様にして、実施例１８の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0160] 塗布液Ｈ－５は次の方法で調製した。主剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＰＳ５９６３）１００質量部、溶剤（酢酸エチル）５０質量部を３０分混合した。その後、硬化剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＨＳ８５１５）２．０質量部をさらに添加し、３０分混合して、塗布液Ｈ－５とした。

[0161] ［実施例１９］

実施例１２の塗布液Ｈ－１を、下記塗布液Ｈ－６に変更する以外は実施例１２と同様にして、実施例１９のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例１９の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0162] 塗布液Ｈ－６は次の方法で調製した。主剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＰＳ５９６３）１００質量部、溶剤（酢酸エチル）５０質量部を３０分混合した。その後、硬化剤（トーヨーケム株式会社製、ＢＸＸ４７７３）０．５質量部をさらに添加し、３０分混合して、塗布液Ｈ－６とした。

[0163] ［実施例２０］

実施例１６において、中間層Ｆ、中間層Ｅ、透明支持体、中間層Ｂおよび中間層Ｃの順に設けられた積層体の代わりに、東洋紡（株）コスモシャインＡ４３００－５０（中間層Ｆ、中間層Ｅ、中間層Ｂおよび中間層Ｃを積層せず）を用いた以外は実施例１６と同様にして、実施例２０のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例２０の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0164] ［実施例２１］

実施例２０において、塗布液Ｈ－３を、実施例１８で調製した塗布液Ｈ－５に変更する以外は実施例２０と同様にして、実施例２１のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１と同様にして、実施例２１の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0165] ［実施例２２］

実施例１２のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１を、下記の塗布液Ｇ－６に変更した以外は実施例１２と同様にして、実施例２２のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例２２の印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｇ－６の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－６の組成）

重合性化合物：アクリルモノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトールトリアクリレート）

重合性化合物：アクリルモノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　１６．６０質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤（下記構造のＧＦ－１）　２．００質量部

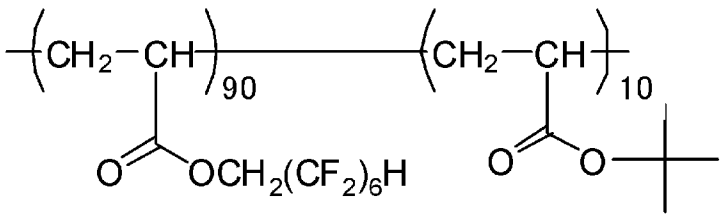
溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４７．４５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[化5]




・・・ＧＦ－１

[0166]　［実施例２３］

実施例１２のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１を、下記の塗

布液Ｇ－７に変更した以外は実施例１２と同様にして、実施例２３のインクジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例２３の印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｇ－７の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－７の組成）

重合性化合物：アクリルモノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトールトリアクリレート）

重合性化合物：アクリルモノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　１６．６０質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤（下記構造のＧＦ－２）　２．００質量部

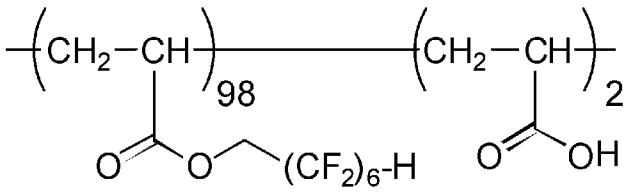
溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４７．４５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[化6]




・・・ＧＦ－２

[0167]　［実施例２４］

実施例１２のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１を、下記の塗布液Ｇ－８に変更した以外は実施例１２と同様にして、実施例２４のインク

ジェット用記録シートを得た。その後、実施例１２と同様にして、実施例２４の印刷物および装飾ガラスを得た。

塗布液Ｇ－８の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－８の組成）

重合性化合物：アクリルモノマー　２９９．６２質量部

（日本化薬（株）製、ＫＡＲＡＹＡＤ　ＰＥＴ－３０、ペンタエリスリトールトリアクリレート）

重合性化合物：アクリルモノマー　１７９．７３質量部

（大阪有機化学工業（株）製、ビスコート　Ｖ３６０、トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート）

セルロースアセテートブチレート　７．３５質量部

（イーストマンケミカルジャパン製、ＣＡＢ）

光重合開始剤　１６．６０質量部

（ＢＡＳＦ製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７）

フッ素系界面活性剤（下記構造のＧＦ－３）　２．００質量部

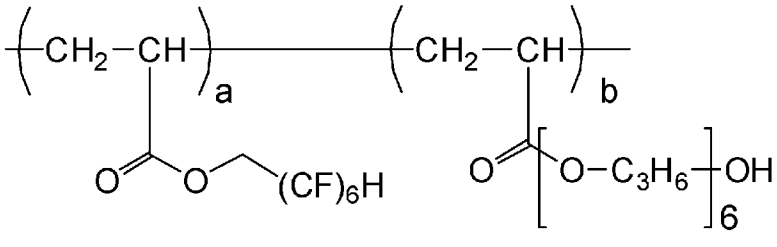
溶剤　３４７．２９質量部

（三井化学（株）製、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）溶剤

溶剤　１４７．４５質量部

（東燃石油製、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）

[化7]



・・・ＧＦ－３

ａ／ｂ＝９０／１０（質量％）

[0168] ［比較例１］

実施例１において、インク受容層Ｇを形成しなかった以外は実施例１と同様にして、比較例１のインクジェット用記録シートを得た。

その後、実較例１のインクジェット用記録シートのインク受容層Ｇの上ではなく、比較例１のインクジェット用記録シートの中間層Ｃの上に画像部を形成した以外は実施例１と同様にして、比較例１の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0169] ［比較例２］

実施例１のインク受容層Ｇの形成において、塗布液Ｇ－１の代わりに下記の塗布液Ｇ－５を用い、以下の方法でインク受容層Ｇを形成した以外は実施例１と同様にして、比較例２のインクジェット用記録シートを得た。

塗布液Ｇ－５の組成は次の通りである。

（塗布液Ｇ－５）

酢酸水溶液　４０２．０質量部

（ダイセル化学工業（株）製、工業用酢酸の１％水溶液）

３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン　１１０．０質量部

（信越化学工業（株）製、ＫＢＥ－４０３）

テトラエトキシシラン　１２７．６質量部

（信越化学工業（株）製、ＫＢＥ－０４）

硬化剤　１．３質量部

（川崎ファインケミカル（株）製、アルミキレートＡ（Ｗ））

界面活性剤Ｃ　１４．７質量部

（三洋化成工業（株）製、サンデッドＢＬの１０％水溶液、アニオン性）

界面活性剤Ａ　４０．９質量部

（三洋化成工業（株）、ナロアクティー　ＣＬ－９５の１％水溶液、ノニオン性）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｇ－５の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

塗布液Ｇ－５は、以下の方法で調液した。

２５℃の恒温槽内で酢酸水溶液を激しく攪拌しながら、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシランを、この酢酸水溶液中に３分間かけて滴下した

。１時間攪拌したのち３０℃の恒温槽にて引き続き、テトラエトキシシシランを、酢酸水溶液中に強く攪拌しながら５分かけて添加し、その後２時間攪拌を続けた。さらに１時間かけて１０℃へ冷却を行った。このようにして得られた水溶液を水溶液Ｘとする。

また、硬化剤、界面活性剤、蒸留水を添加し、５分間超音波分散を行った。このように得られた液を水溶液Ｙとする。水溶液Ｘに水溶液Ｙを添加したのち１０℃へ冷却した。

塗布液Ｇ－５を、バーコート法により中間層Ｃ上に２００Ｊ／$m^2$の条件でコロナ放電処理を行った後塗布した。塗布量を１３．８$cm^3$／$m^2$とし、１４５℃で１分乾燥した。これにより、平均膜厚約０．８５μｍのインク受容層Ｇを形成した。

[0170] その後、比較例２のインクジェット用記録シートを用いた以外は実施例１と同様にして、比較例２の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0171] ［比較例３］

実施例４において、塗布液Ｂ－４の代わりに下記の塗布液Ｂ－６を用いて中間層Ｂを形成し、インク受容層Ｇを形成しなかった以外は実施例４と同様にして、比較例３のインクジェット用記録シートを得た。

塗布液Ｂ－６の組成は次の通りである。

塗布液Ｂ－６の組成は次の通りである。

（塗布液Ｂ－６）

ポリエステル樹脂水溶液　１５５．５質量部

（互応化学（株）製、プラスコートＺ５９２　固形分２５％）

ポリウレタン樹脂水分散液　１０２．２質量部

（第一工業製薬（株）製　スーパーフレックス１５０ＨＳ　固形分３８％）

架橋剤（メラミン化合物）　１４．６質量部

（ＤＩＣ（株）製　ベッカミンＭ－３　固形分８０％）

界面活性剤Ａ　１２．３質量部

（三洋化成工業（株）製　ナロアクティーＣＬ－９５の１％水溶液）

界面活性剤Ｂ　１２．３質量部

（日本油脂（株）製　ラピゾールＢ－９０の１％水溶液）

滑り剤　１．７質量部

（中京油脂（株）製　カルナバワックス分散物セロゾール５２４　固形分３０％）

防腐剤　０．７質量部

（大東化学（株）製、１，２－ベンゾチアゾリン－３－オン、固形分　３．５％メタノール溶媒）

ポリスチレンラテックス水分散液　１．０質量部

（日本ゼオン社製　　Ｎｉｐｐｏｌ　ＵＦＮ１００８）

蒸留水　α　質量部

（α；塗布液Ｂ－６の全体が１０００質量部になるように量を調節した）

[0172]　その後、実較例４のインクジェット用記録シートのインク受容層Ｇの上ではなく、比較例３のインクジェット用記録シートの中間層Ｂの上に画像部を形成した以外は実施例１と同様にして、比較例３の印刷物および装飾ガラスを得た。

[0173]［評価］

上記実施例１～２４、比較例１～３のインクジェット用記録シート、印刷物および装飾ガラスについて、以下の評価を行った。得られた結果を下記表１および表２に記載した。

なお、下記表１および表２中、ＰＥはポリエステル、ＰＵはポリウレタン、ＰＯはポリオレフィンをそれぞれ表す。

[0174]＜剥離フィルム剥離性＞

各実施例および比較例のインクジェット用記録シートについて、剥離フィルムの粘着層Ｈからの剥離性を以下の基準で評価した。

Ａ：剥離フィルムの剥離時に粘着層がくっつかず、容易に剥離できる場合

Ｂ：剥離フィルムの剥離時に粘着層がくっつきやすいが、粘着層に剥が

れが生じない場合

Ｃ：剥離フィルムの剥離時に粘着層がくっつき、粘着層に剥がれが生じる場合

なお、上記Ａ、Ｂは製品上合格のレベルであり、Ｃは不合格のレベルである。

[0175] ＜インク接着性の評価＞

ガラス貼り付け前のカラー画像を印画した直後の各実施例および比較例の印刷物の画像部上を片刃カミソリにて縦横それぞれ１１本のキズを付け１００個の升目を形成した後に、粘着テープ（３Ｍ社製６００）を貼り付けた。そしてテープの上を消しゴムで擦って完全に付着させた後、水平面に対して９０度方向に剥離させ、剥離した升目の数を求めることでインクとの接着強度の強さを下記Ａ～Ｅの５段階で以下のように評価した。

Ａ：剥がれなしの場合

Ｂ：剥離した升目の数が１以上５未満の場合

Ｃ：剥離した升目の数が５以上１５未満の場合

Ｄ：剥離した升目の数が１５以上３０未満の場合

Ｅ：剥離した升目の数が３０以上の場合

なお、上記Ａ～Ｃは製品上合格のレベルであり、Ｄ～Ｅは不合格のレベルである。

[0176] ＜耐傷性（鉛筆硬度）＞

各実施例および比較例の印刷物をガラスに貼り付けた後の各実施例および比較例の装飾ガラスの画像部および非画像部のインク受容層の表面について、ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－４が規定する鉛筆硬度評価法に従い、５００ｇのおもりを用いて各硬度の鉛筆で引っ掻きを１０回繰り返し、傷跡が付かない最も硬い鉛筆スケールを求めた。

鉛筆硬度がＢでは、ガラスへの施工時に傷が付いてしまうため好ましくない。ガラスへの施工時に表面を擦る作業を行った場合にも傷をつけないようにするためには鉛筆硬度Ｈ以上が好ましく、２Ｈ以上がより好ましい。

[0177] ＜インク受容層、中間層および粘着層の厚み＞

カラー画像を印画する前のインクジェット用記録シートにおいて、ミクロトーム（Ｌｅｉｃａ社製ＲＭ２２５５）を使用し、断面切削を実施した。得られた断面を走査電子顕微鏡（ＨＩＴＡＣＨＩ社製Ｓ－４７００）にて観察することで、各サンプルのインク受容層、中間層および粘着層の膜厚を測定した。

[0178]

[表1]

| | | | 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 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 構成 | インク受像層G | 塗布液 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-2 |
| | | 重合性化合物 | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー |
| | | 重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 |
| | | 界面活性剤 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 |
| | | UV硬化条件 [mJ/cm$^2$] | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 148 | 148 | 77 | 77 | 77 | 77 |
| | | 厚み[μm] | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 28 | 5 | 14 |
| | 中間層C | 塗布液 | C-1 | C-2 | C-3 | — | — | — | C-1 | C-1 | — | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 |
| | | 樹脂 | PE,PU | PE,PU | PE,PU | — | — | — | PE,PU | PE,PU | — | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU |
| | 中間層B | 塗布液 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | — | B-1 | B-1 | B-5 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 |
| | | 樹脂 | アクリル,PO | アクリル,PO | PE | PE,PU | PE,PU,アクリル | — | アクリル,PO | アクリル,PO | PE,PU,アクリル | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO |
| | | 厚み[μm] | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 0.5 | — | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | 中間層A | 塗布液 | — | — | — | — | A-1 | A-1 | — | — | A-1 | — | — | — | — |
| | | 樹脂 | — | — | — | — | PE,PU | PE,PU | — | — | PE,PU | — | — | — | — |
| | | 厚み[μm] | — | — | — | — | 0.04 | 0.04 | — | — | 0.04 | — | — | — | — |
| | 透明支持体 | 種類 | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET | PET |
| | 中間層D(A) | 塗布液 | — | — | — | — | A-1 | A-1 | — | — | A-1 | — | — | — | — |
| | | 樹脂 | — | — | — | — | PE,PU | PE,PU | — | — | PE,PU | — | — | — | — |
| | | 厚み[μm] | — | — | — | — | 0.04 | 0.04 | — | — | 0.04 | — | — | — | — |
| | 中間層E(B) | 塗布液 | B-1 | B-2 | B-3 | B-4 | B-5 | — | E-1 | B-1 | B-5 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 |
| | | 樹脂 | アクリル,PO | アクリル,PO | PE | PE,PU | PE,PU,アクリル | — | アクリル | アクリル,PO | PE,PU,アクリル | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO |
| | | 厚み[μm] | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.8 | 0.5 | — | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | 中間層F(C) | 塗布液 | C-1 | C-2 | C-3 | — | — | — | — | C-1 | — | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 |
| | | 樹脂 | PE,PU | PE,PU | PE,PU | — | — | — | — | PE,PU | — | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU |
| | 粘着層H | 塗布液 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-2 | H-1 | H-1 | H-1 |
| 評価 | 剥離フィルム剥離性 | | A | A | A | A | A | A | B | A | A | A | A | A | A |
| | インク接着性 | | A | A | B | C | A | B | A | B | B | A | A | A | A |
| | 耐傷性(鉛筆硬度) | | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | 2H | H |

[0179]

[表2]

| | | | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 構成 | インク受像層G | 塗布液 | G-3 | G-4 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-1 | G-6 | G-7 | G-8 | - | G-5 | - |
| | | 重合性化合物 | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | アクリルモノマー | - | シラノール | - |
| | | 重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | 光重合開始剤 | - | - | - |
| | | 界面活性剤 | メガファックF780 | メガファックF784 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | FP-13 | GF-1 | GF-2 | GF-3 | - | A,C | - |
| | | UV硬化条件 [mJ/cm$^2$] | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | 77 | - | なし(ゾルゲル) | - |
| | | 厚み[μm] | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | — | — | — |
| | 中間層C | 塗布液 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | | | C-1 | C-1 | C-1 | C-2 | C-1 | — |
| | | 樹脂 | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | | | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | — |
| | 中間層B | 塗布液 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | | | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-6 |
| | | 樹脂 | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | | | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | PE,PU |
| | | 厚み[μm] | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.8 |
| | 中間層A | 塗布液 | — | — | — | — | — | — | | | — | — | — | — | — | — |
| | | 樹脂 | — | — | — | — | — | — | | | — | — | — | — | — | — |
| | | 厚み[μm] | — | — | — | — | — | — | | | — | — | — | — | — | — |
| | 透明支持体 | 種類 | PET | PET | PET | PET | PET | PET | A4300 | A4300 | PET | PET | PET | PET | PET | PET |
| | 中間層D(A) | 塗布液 | — | — | — | — | — | — | | | — | — | — | — | — | — |
| | | 樹脂 | — | — | — | — | — | — | | | — | — | — | — | — | — |
| | | 厚み[μm] | — | — | — | — | — | — | | | — | — | — | — | — | — |
| | 中間層E(B) | 塗布液 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | | | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-1 | B-6 |
| | | 樹脂 | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | | | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | アクリル,PO | PE,PU |
| | | 厚み[μm] | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.8 |
| | 中間層F(C) | 塗布液 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | C-1 | | | C-1 | C-1 | C-1 | C-2 | C-1 | — |
| | | 樹脂 | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | | | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | PE,PU | — |
| | 粘着層H | 塗布液 | H-1 | H-1 | H-3 | H-4 | H-5 | H-6 | H-3 | H-5 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 | H-1 |
| 評価 | 剥離フィルム剥離性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A |
| | インク接着性 | | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | A | E | D |
| | 耐傷性(鉛筆硬度) | | 2H | 2H | 2H | 2H | H | H | H | H | 2H | 2H | 2H | B | 2H | B |

[0180] 上記表1および表2から、本発明のインクジェット用記録シートに対してインクジェット印刷により画像部を形成した本発明の印刷物および装飾ガラスは、インク接着性と画像部と非画像部のインク受容層の耐傷性（鉛筆硬度

）がともに良好であることがわかった。

一方、重合性化合物も重合開始剤も含まずにポリマーと架橋剤を含む塗布液Ｃ－２から形成した中間層Ｃ上に、画像部を設けた比較例１の印刷物および装飾ガラスは、画像部および非画像部のインク受容層の鉛筆硬度が悪いことがわかった。

インク受容層として、重合開始剤を含まずにシラノールを含む塗布液Ｇ－５を用いてゾルゲル反応により硬化した画像部および非画像部のインク受容層を設けた比較例２の印刷物および装飾ガラスは、インク接着性が悪いことがわかった。

重合性化合物も重合開始剤も含まずにポリマーと架橋剤を含む塗布液Ｂ－６から形成した中間層Ｂ上に、画像部を設けた比較例３の印刷物および装飾ガラスは、インク接着性も画像部および非画像部のインク受容層の鉛筆硬度も悪いことがわかった。

[0181] なお、本発明のインクジェット用記録シートは、剥離フィルム剥離性も良好であった。

また、実施例１と、重合開始剤の添加量を減らした実施例１３の比較より、インク受容層を形成するときの重合開始剤の添加量を減らすと、やや鉛筆硬度が劣ることがわかった。

## 符号の説明

[0182] １　透明支持体

２　インク受容層

３Ａ、３Ｂ、３Ｃ、３Ｄ、３Ｅ、３Ｆ　中間層

５　粘着層

６　剥離フィルム

１０　インクジェット用記録シート

１１　画像部

２０　印刷物

２１　ガラス

３０　　装飾ガラス

# 請求の範囲

[請求項1] 透明支持体と、

前記透明支持体の一方の面側に配置されたインク受容層とを有し、

前記インク受容層が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化して形成された層であるインクジェット用記録シート。

[請求項2] 前記透明支持体の前記インク受容層を有する面とは反対側の面側に、粘着層を有する請求項１に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項3] 前記透明支持体がポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項１または２に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項4] 前記インク受容層と前記透明支持体の間および前記粘着層と前記透明支持体の間の少なくとも一方に、単層または２以上の層から構成される中間層を有する請求項１～３のいずれか一項に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項5] 前記中間層が、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂およびポリオレフィン系樹脂のうち少なくとも１種を含有する請求項４に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項6] 前記中間層のうち少なくとも一層が、厚さ０．１μｍ以上であり、かつポリオレフィン系樹脂を１０％以上有する中間層Ｂである請求項４または５に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項7] 前記中間層が２以上の層から構成され、

前記中間層のうち少なくとも一層が、ポリエステル系樹脂およびポリウレタン系樹脂のうち少なくとも１種を含有する中間層Ｃであり、

前記中間層Ｂと前記中間層Ｃとを前記透明支持体からこの順に有する請求項６に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項8] 前記中間層が、厚さ０．１μｍ未満である中間層Ａを含む請求項４～７のいずれか一項に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項9] 前記インク受容層が、界面活性剤を含有する請求項１～８のいずれ

か一項に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項10] ガラス装飾用途である請求項１～９のいずれか一項に記載のインクジェット用記録シート。

[請求項11] 透明支持体の一方の面にインク受容層を形成する工程を有し、

前記インク受容層を形成する工程が、少なくとも重合開始剤および重合性化合物を含有する組成物を硬化する工程であるインクジェット用記録シートの製造方法。

[請求項12] 前記重合開始剤が光重合性開始剤であり、前記組成物を硬化する工程が前記組成物に紫外線を照射する感光性硬化工程である請求項１１に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

[請求項13] 前記感光性硬化工程において、紫外線照射量が１０～２００ｍＪ／ｃｍ$^2$である請求項１２に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

[請求項14] 透明支持体用フィルムをフィルム搬送方向またはフィルム搬送方向に直交する方向に延伸する第１の延伸工程と、

前記第１の延伸工程後の前記透明支持体用フィルムの少なくとも一方の表面上に中間層形成用塗布液を塗布する工程と、

前記中間層形成用塗布液を塗布した後の前記透明支持体用フィルムを、前記第１の延伸工程における延伸方向に直交する方向に延伸して、前記透明支持体と厚さ０．１μｍ未満の中間層を形成する第２の延伸工程と、

を含む請求項１１～１３のいずれか一項に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

[請求項15] 請求項１１～１４のいずれか一項に記載のインクジェット用記録シートの製造方法によって製造されたインクジェット用記録シート。

[請求項16] 請求項１～１０および１５のいずれか一項に記載のインクジェット用記録シート上に、インク組成物をインクジェット記録装置により吐出する工程と、

吐出された前記インク組成物に放射線を照射して、前記インク組成物を硬化させて画像部を形成する工程と、

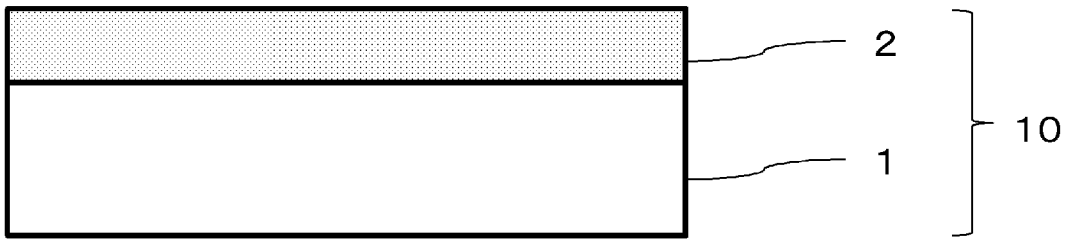
を含む印刷物の製造方法。

[請求項17] 請求項１６に記載の印刷物の製造方法により製造された印刷物。

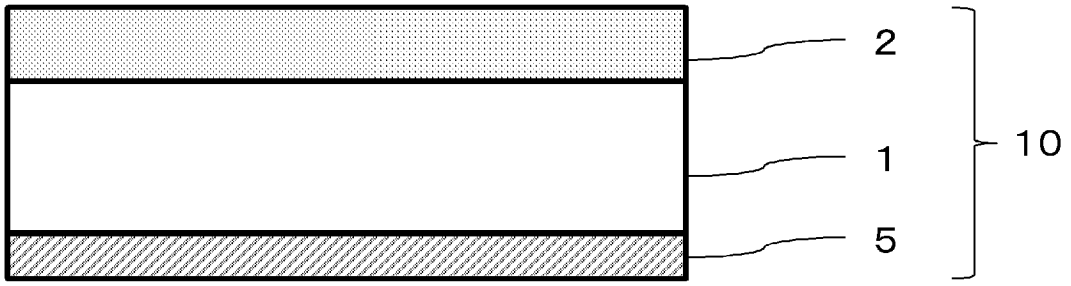
[請求項18] ガラスと、

前記ガラス上に配置された請求項１７に記載の印刷物を有する装飾ガラス。

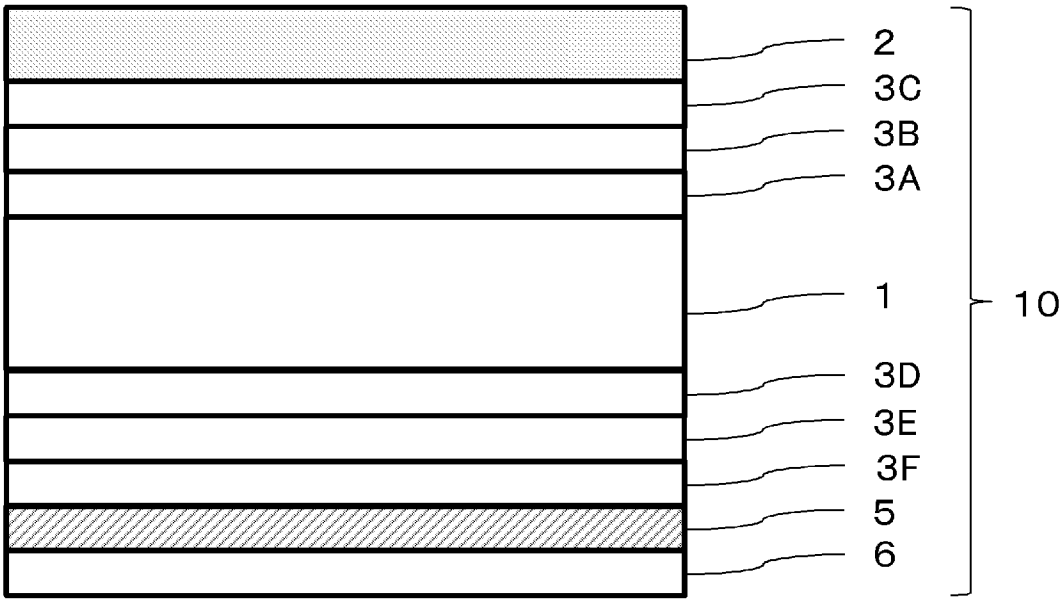
[図1]



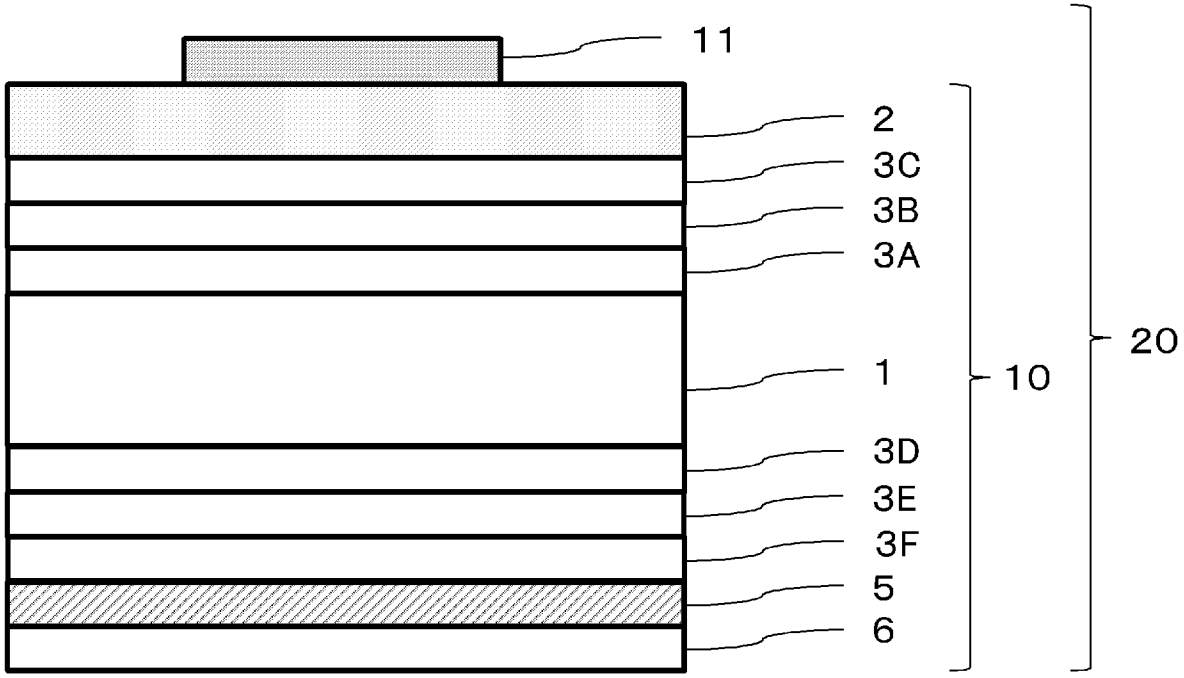

[図2]



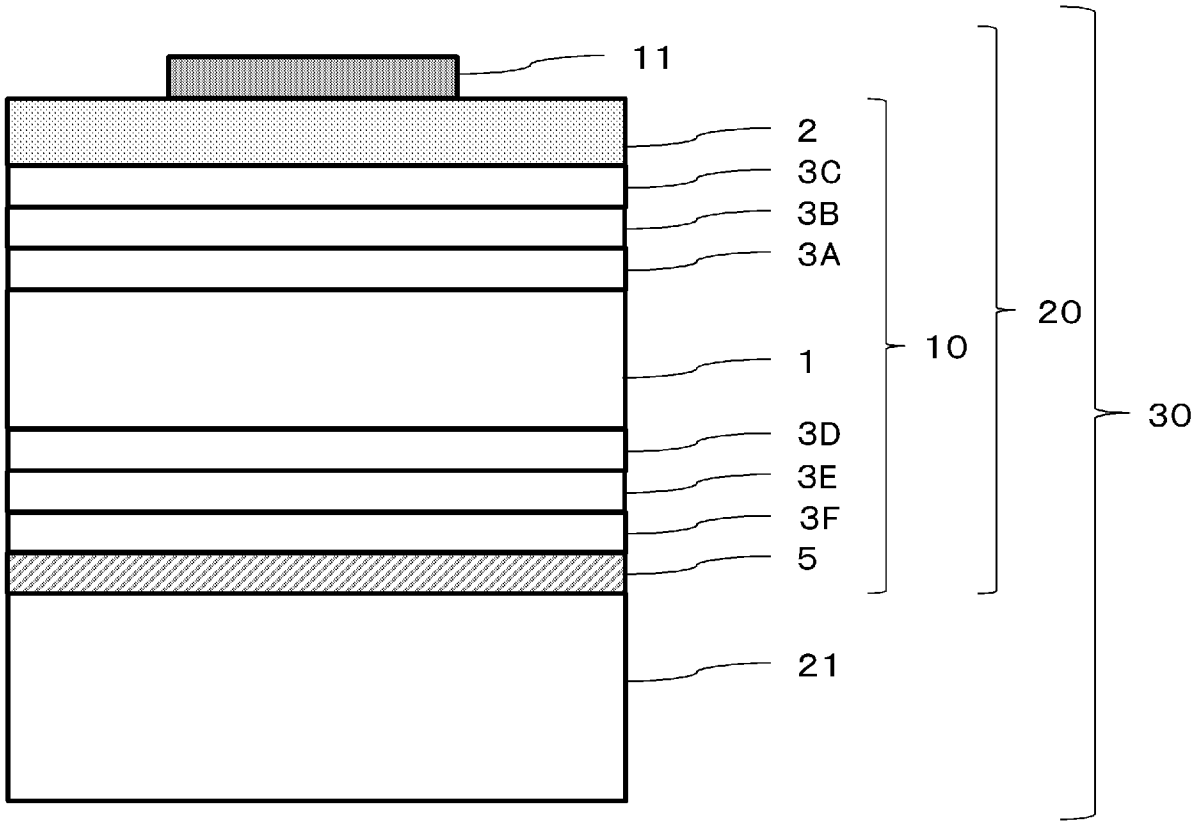

[図3]



[図4]




[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B41M5/00*(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *B32B27/16*(2006.01)i, *B41M5/50*(2006.01)i, *B41M5/52*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41M5/00, B32B27/00, B32B27/16, B41M5/50, B41M5/52

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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<br>Y<br>A | JP 11-42849 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>16 February 1999 (16.02.1999),<br>claims; paragraphs [0022], [0039], [0042]; examples<br>(Family: none) | 1,3,9-12,15<br>2,4,5<br>6-8,13,14,16-18 |
| X<br>Y<br>A | JP 2000-211249 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>02 August 2000 (02.08.2000),<br>claims; paragraphs [0109], [0110]; examples<br>(Family: none) | 1,9-13,15<br>2,4,5<br>3,6-8,14,16-18 |
| X<br>Y<br>A | JP 2012-46687 A (Kohjin Co., Ltd.),<br>08 March 2012 (08.03.2012),<br>claims; paragraphs [0047], [0051]; examples<br>(Family: none) | 1,3,9-13,15<br>2,4,5<br>6-8,14,16-18 |

☒ 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<br>20 November, 2014 (20.11.14) | Date of mailing of the international search report<br>02 December, 2014 (02.12.14) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2014/071636

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y<br>A | JP 2002-79751 A (Ken'ichi FURUKAWA),<br>19 March 2002 (19.03.2002),<br>claims; examples<br>& US 2002/0149658 A1 & EP 1302330 A1<br>& WO 2002/002348 A1 & AU 7451301 A<br>& BR 112196 A & TW 498027 B<br>& CN 1450956 A & KR 10-2003-0047897 A | 2,4,5<br>1,3,6-18 |
| Y<br>A | JP 2010-99862 A (Keiwa Inc.),<br>06 May 2010 (06.05.2010),<br>claims; examples<br>(Family: none) | 2<br>1,3-18 |
| A | JP 2004-59810 A (Toppan Forms Co., Ltd.),<br>26 February 2004 (26.02.2004),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-18 |
| A | JP 2008-230024 A (Fujifilm Corp.),<br>02 October 2008 (02.10.2008),<br>entire text<br>& US 2008/0233315 A1 & EP 1972438 A1 | 1-18 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７１６３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/00, B32B27/00, B32B27/16, B41M5/50, B41M5/52

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 | １９７１－２０１４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１４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<br>Y<br>A | JP 11-42849 A（積水化学工業株式会社）1999.02.16, 特許請求の範囲、[0022]、[0039]、[0042]、実施例（ファミリーなし） | 1,3,9-12,15<br>2,4,5<br>6-8,13,14,16-18 |
| X<br>Y<br>A | JP 2000-211249 A（大日本インキ化学工業株式会社）2000.08.02, 特許請求の範囲、[0109]、[0110]、実施例（ファミリーなし） | 1,9-13,15<br>2,4,5<br>3,6-8,14,16-18 |

☑　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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>２０．１１．２０１４ | 国際調査報告の発送日<br>０２．１２．２０１４ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３４０７<br>神尾　寧<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>Y<br>A | JP 2012-46687 A（株式会社興人）2012.03.08, 特許請求の範囲、[0047]、[0051]、実施例（ファミリーなし） | 1,3,9-13,15<br>2,4,5<br>6-8,14,16-18 |
| Y<br>A | JP 2002-79751 A（古川憲一）2002.03.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2002/0149658 A1 & EP 1302330 A1 & WO 2002/002348 A1 & AU 7451301 A & BR 112196 A & TW 498027 B & CN 1450956 A & KR 10-2003-0047897 A | 2,4,5<br>1,3,6-18 |
| Y<br>A | JP 2010-99862 A（恵和株式会社）2010.05.06, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし） | 2<br>1,3-18 |
| A | JP 2004-59810 A（トッパン・フォームズ株式会社）2004.02.26, 全文（ファミリーなし） | 1-18 |
| A | JP 2008-230024 A（富士フイルム株式会社）2008.10.02, 全文 & US 2008/0233315 A1 & EP 1972438 A1 | 1-18 |