

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/198722 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/322 (2014.01) *C09C 1/62* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09C 3/10* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/014699
- (22) 国際出願日: 2018年4月6日(06.04.2018)
- (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 2017-085868 2017年4月25日(25.04.2017) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柏木 恒雄 (KASHIWAGI, Tsuneo).
三輪 英也 (MIWA, Hideya). 中林 亮 (NAKABAYASHI, Ryo).
- (74) 代理人: 鷺田 公一 (WASHIDA, Kimihito);
〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: INK, METHOD FOR FORMING IMAGE, IMAGE-FORMED OBJECT

(54) 発明の名称: インク、画像形成方法および画像形成物



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide an ink that contains silver nanoparticles, said ink being capable of preventing discoloration of silver and improving adhesion and water resistance of an image while retaining the photoluminescence of the silver. This ink is for forming a metallic luster layer, said ink containing silver nanoparticles, a polymer dispersant, the discoloration preventing agent represented by formula (I), an emulsion resin, and water. (In the formula, Z represents a thiol group or a carboxyl group, n is 1 or 2, R¹ represents: an aromatic ring substituted with an electron-withdrawing group; a non-aromatic, linear, branched, or cyclic hydrocarbon group; or an electron-attracting substituted or unsubstituted nitrogen-containing heterocycle, and the electron-withdrawing group is at least one of a nitro group, a cyano group, an amide group, an ester group, a carboxyl group, and a halogenated hydrocarbon group)

(57) 要約: 本発明の目的は、銀の光輝性を維持しつつ、その変色を防止し、且つ画像の密着性や耐水性を高めることのできる、銀ナノ粒子を含有するインクを提供することである。本発明のインクは、銀ナノ粒子と、高分子分散剤と、下記式(1)で表される変色防止剤と、エマルション樹脂と、水とを含有する、金属光沢層を形成するためのインクである。(式中、Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、nは1又は2であり、R¹は、電子求引性基で置換された芳香族環、非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、または電子吸引性の、置換若しくは無置換の含窒素複素環を表し、前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、およびハロゲン化炭化水素基の少なくとも1種である。)



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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： インク、画像形成方法および画像形成物

技術分野

[0001] 本発明は、インク、画像形成方法および画像形成物に関する。

背景技術

[0002] 金属的な光沢は、古来より富の象徴であり、また、一目を引き易いことから、価値が高かった。従来、印刷物に金属的な光沢を付与する方法としては、金属箔を基材に張り付ける箔押しが主流であった。しかし、近年、デジタル印刷で金属的な光沢感を印刷物に付与したいというニーズが高まっている。例えば、インクジェット法などのデジタル印刷で金属的な光沢を付与した印刷物の形成が可能となれば、多彩なデザインの印刷物をオンデマンドで小ロット生産することができる。

[0003] デジタル印刷によって金属的な光沢を有する画像を形成する方法としては、微細な金属顔料を含むインクの使用が知られている。例えば、特許文献1には、水系の金属コロイドを金属顔料として用いたインクが開示されている。特に水系の銀コロイドは、合成が比較的容易であり、且つ安定性も比較的高いことから、金属顔料としての使用が検討されている。特に水分散系の銀ナノ粒子を顔料として用いたインクであれば、揮発性有機溶媒の問題を低減できることから、作業環境を改善する上で好ましい。

[0004] しかしながら、水分散系の銀ナノ粒子を顔料として含むインクを用いて印刷物を製造する場合には、大きく2つの課題があった。

[0005] 1つ目は、銀ナノ粒子の密着性である。銀ナノ粒子のみからなるインクを紙などの基材に打ち込むだけでは、印刷物として必要な密着性や膜強度を担保することが難しい。例えば、特許文献2や3においては、銀ナノ粒子の密着性を高めるために、インクに水溶性または有機溶媒溶解性のバインダー樹脂を添加することが試みられている。

[0006] 2つ目は銀の変色である。銀は広く知られるように、長期の大気暴露の際

に、硫化によって変色する。そこで特許文献2や3においては、変色防止剤のインクへの添加による銀の変色防止が試みられている。

[0007] また、非特許文献1には、分子の吸着により銀表面の仕事関数を高める表面処理について開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2003-306625号公報

特許文献2：特開2005-120226号公報

特許文献3：特開2007-297423号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Adv. Mater. 2005, 17(5), pp. 621-625

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献2と3に記載のインクを用いて形成した画像においては、変色防止剤の添加によって銀の変色は抑制される一方で、画像表面が荒れて、光輝性が低下する、即ち、金属光沢が十分に発揮されない場合があった。また、画像と基材との密着性や膜強度が不十分な場合もあった。さらにバインダー樹脂として水溶性樹脂を用いたインクについては、画像の耐水性が低く、実用的ではなかった。

[0011] また、非特許文献1は光電素子の銀電極などに関する知見であり、インク等に分散した銀ナノ粒子を対象とするものではなく、銀の変色防止に関する知見はない。

[0012] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、銀ナノ粒子と、変色防止剤と、バインダー樹脂とを含むインクにおいて、銀の光輝性を維持しつつ、その変色を防止し、且つ画像の密着性や耐水性を高めることのできるインク、当該インクを用いる画像形成方法、および当該インクを用いて形成される

画像形成物の提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題は以下の手段により解決されるものである。

[1] 銀ナノ粒子と、前記銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂と、水とを含有するインクであって、

前記変色防止剤は下記式（I）：

[化1]



（式中、

Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、

nは1又は2であり、

R¹は、電子求引性基で置換された芳香族環、非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、または電子吸引性の、置換若しくは無置換の含窒素複素環を表し、

前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、およびハロゲン化炭化水素基の少なくとも1種である）

で表される、インク。

[2] 上記式（I）において、R¹がトリアジン構造を含む、[1]に記載のインク。

[3] [1]または[2]に記載のインクを基材の表面に付与して金属光沢層を形成する工程を含む、画像形成方法。

[4] 前記インクの付与は、インクジェット法により行われる、[3]に記載の画像形成方法。

[5] 銀ナノ粒子と、前記銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂とを含有する金属光沢層を基材の表面に有し、

前記変色防止剤は下記式（I）：

[化2]



(式中、

Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、

nは1又は2であり、

R¹は、電子求引性基で置換された芳香族環、非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、または電子吸引性の、置換若しくは無置換の含窒素複素環を表し、

前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、およびハロゲン化炭化水素基の少なくとも1種である)

で表される、画像形成物。

発明の効果

[0014] 本発明により、銀ナノ粒子と、変色防止剤と、バインダー樹脂とを含むインクにおいて、銀の光輝性を維持しつつ、その変色を防止し、且つ画像の密着性や耐水性を高めることのできるインク、当該インクを用いる画像形成方法、および当該インクを用いて形成される画像形成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を行い、銀元素を含む金属からなる銀ナノ粒子を含む金属光沢層を形成するためのインクにおいて、銀の変色防止剤として下記式(I)で表される化合物を含み、さらにバインダー樹脂として水分散樹脂であるエマルション樹脂を含むインクは、銀の光輝性を維持しつつ、その変色を防止し、且つ画像の密着性や耐水性を高めることができることを見出した。

[化3]



(式中、

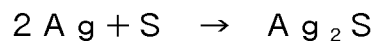
Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、

n は 1 又は 2 であり、

R¹ は、電子求引性基で置換された芳香族環若しくは非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、あるいは電子吸引性の置換または無置換の含窒素複素環を表し、

前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、ハロゲン化炭化水素基、またはハロゲン原子である。）

[0016] 銀の変色は主に硫化によって引き起こされ、変色の原因は Ag₂S の生成である。銀の硫化反応が生じる経路は複雑であり、全てが明らかではないが、全体の反応としては次のように表すことができる。



[0017] 上記反応の過程で銀は 0 価から +1 価へ酸化されているので、硫化反応を抑制するには 0 価の銀から電子が奪われて酸化されること防げばよい。換言すれば、銀の仕事関数を高めて、電子を奪われ難くすることで銀の変色を防止することができる。

[0018] 本発明者らは、上記式 (1) で表される化合物を銀ナノ粒子と共に使用することで、銀の仕事関数が高まることを見出した。その詳細なメカニズムは不明であるが、次のように考えられる。

[0019] 銀ナノ粒子と共に上記式 (1) で表される化合物が存在すると、当該化合物の Z で表される構造（チオール基またはカルボキシル基）が銀ナノ粒子の表面に吸着して、R¹ で表される電子吸引性の構造（具体的には、電子吸引性基を有する芳香族基または炭化水素基、あるいは電子吸引性である置換または無置換の含窒素複素環）が、銀ナノ粒子表面から突き出した状態となり、電子吸引性の構造から銀ナノ粒子表面に向かって双極子モーメントが発生する。この状態で銀ナノ粒子が電子を放出しようとする、放出される電子は銀ナノ粒子表面の双極子モーメントに打ち勝つだけの余分な仕事をしなければならぬので銀ナノ粒子の仕事関数が高まると考えられる。その結果、銀ナノ粒子の硫化反応が抑制されて、変色が発生しにくくなると考えられる。

[0020] さらに上記式 (1) で表される化合物を銀の変色防止剤として使用する際

に生じうる銀の光輝性の低下は、バインダー樹脂としてエマルション樹脂を使用することで抑制される場合がある。変色防止剤を単独で使用すると、インクを用いて形成した画像を乾燥させる際に、変色防止剤が乾燥過程で画像の表面に析出し、画像の平滑性が低下して、光輝性が低下することが知られている。一方でバインダーとして水溶性樹脂を使用する場合も、変色防止剤と極性が異なるので相溶性が悪く変色防止剤が乾燥過程で画像の表面に析出し、画像の平滑性が低下して、光輝性が低下する。しかし、エマルション樹脂を変色防止剤と共に併用すると、エマルション樹脂が疎水性部位を有していることから変色防止剤との極性が近くなるために変色防止剤の析出を抑制して、画像の平滑性の低下を防止することによって、光輝性の低下が抑制されることが考えられる。

更に、エマルション樹脂は画像と基材との密着性を高め、画像の耐水性も高めることができる。

[0021] 1. インク

本発明の金属光沢層を形成するためのインクは、銀ナノ粒子と、前記銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂と、水と、を含有する。

[0022] 1-1. 銀ナノ粒子

銀ナノ粒子は、銀を主成分とするナノサイズの金属粒子である。

銀ナノ粒子は、銀単独、銀の合金または混合物を主成分とすればよい。銀を含む合金としては、銀錫、銀亜鉛、銀銅、銀ビスマス、銀パラジウム、銀パラジウム銅、銀インジウムなどが挙げられる。さらに銀ナノ粒子は、不可避免的に含まれる他の成分を微量に含んでいてもよいし、分散安定性を高めるためにクエン酸などで表面処理されていてもよい。また、銀の酸化物を含有してもよい。さらに銀ナノ粒子としては、種類または組成が異なる2種類以上の銀ナノ粒子を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 銀ナノ粒子の平均粒子径は特に限定されないが、インク中での分散安定性および保存安定性を高める観点からは、3 nm以上100 nm以下であるこ

とが好ましく、15 nm以上50 nm以下であることがより好ましい。銀ナノ粒子の粒径が3 nm未満では、インクを基材の表面に付与して形成した金属光沢層中で分散剤の体積分率が相対的に増加してしまい、銀の体積分率が低下するので光輝性の観点から望ましくない。さらに、100 nm以上の粒径では、光の半波長程度のサイズであるため、光の拡散反射を引き起こすので望ましくない。また、銀ナノ粒子の粒径が3 nm以上15 nm未満であると、表面プラズモンに由来する吸収が顕著になる場合もあるため、15 nm以上が好ましい。尚、銀ナノ粒子の平均粒子径は、動的光散乱法に基づく粒子径分布測定装置を使用して求めた体積平均粒子径とすることができる。

[0024] 尚、銀ナノ粒子は、後述する高分子分散剤と共に使用するが、銀ナノ粒子と高分子分散剤とを含む、市販の銀ナノ粒子分散液を使用してもよい。市販の銀ナノ粒子分散液としては、例えば、株式会社新光化学工業所製のAGSK-5000WやAGSK-3000E（共に粒子含有量：30%）、Sigma-Aldrich製のSilver nanoparticle ink（30wt% dispersion in ethylene glycol）やSilver, dispersion（nanoparticle, ≤ 50 nm particle size, 30-35wt.% in triethylene glycol monoethyl ether）、バンドー化学製のFlowMetal SW1000、三菱マテリアル製のH-1やA-2、DIC製のJAGLT-01等が挙げられる。

[0025] インクに含まれる銀ナノ粒子の含有量は特に限定されないが、インクの全質量に対して1質量%以上35質量%以下であることが好ましく、5質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、5質量%以上13質量%以下であることがさらに好ましい。

[0026] 1-2. 高分子分散剤

高分子分散剤は、銀ナノ粒子の表面に吸着するための吸着基を有する樹脂である。吸着基の例には、カルボキシル基やチオール基等が含まれる。つま

り、本発明において、分散剤が銀ナノ粒子の表面に吸着しているかどうかは、分散剤が吸着基を有し、且つ銀ナノ粒子の凝集が少なく、良好に分散しているかどうかによって判断することができる。

[0027] 高分子分散剤は、分子量が1000以上100000以下であることが好ましく、2000以上50000以下であることがより好ましい。

[0028] 銀ナノ粒子の沈降と凝集を防止する市販の高分子分散剤の例には、Solisperse 24000、Solisperse 24000GR、Solisperse 32000（いずれもAvecia社製、「Solisperse」は同社の登録商標）、アジスパーPB822、アジスパーPB821、アジスパーPB711（いずれも味の素ファインテクノ社製、「アジスパー」は同社の登録商標）、Disperbyk 160、Disperbyk 161、Disperbyk 162、Disperbyk 163、Disperbyk 164、Disperbyk 166、Disperbyk 167、Disperbyk 182、Disperbyk 190、Disperbyk 2000、Disperbyk 2001、Disperbyk 2015、Disperbyk 2050、Disperbyk 2150（いずれもBYKChemie社製、「Disperbyk」は同社の登録商標）、ディスパロンED-152、ディスパロンED-211、ディスパロンED-212、ディスパロンED-213、ディスパロンED-214、ディスパロンED-251（いずれも楠本化成社製、「ディスパロン」は同社の登録商標）、ならびにPLAADシリーズ（楠本化成社製）等が含まれる。

[0029] 上記高分子分散剤の含有量は特に限定されないが、銀ナノ粒子の基材への密着性を十分に高める観点からは、銀ナノ粒子の総質量に対して、1質量%以上15質量%以下であることが好ましく、2質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。

[0030] 1-3. 変色防止剤

変色防止剤として使用する化合物は、下記式（I）で表される化合物である。

[化4]



（式中、

Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、

nは1又は2であり、

R¹は、電子求引性基で置換された芳香族環、非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、または電子吸引性の、置換若しくは無置換の含窒素複素環を表し、

前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、およびハロゲン化炭化水素基の少なくとも1種である。）

[0031] 式（I）中のZは、銀ナノ粒子の表面に吸着する吸着基であり、チオール基またはカルボキシル基である。

[0032] 式（I）中のR¹は、銀ナノ粒子から放出された電子を捕捉して銀ナノ粒子に留めるための、電子吸引性を有する構造である。具体的には、電子求引性基で置換された芳香族環若しくは非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、あるいは電子吸引性の置換または無置換の含窒素複素環である。

[0033] R¹として用いる非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基に特に限定はなく、アルキル基、シクロアルキル基等の飽和炭化水素でも、アルケニル基、アルキニル基等の不飽和炭化水素でもよい。これら炭化水素の炭素数に特に限定はないが、1以上20以下が好ましく、6以上18以下がより好ましい。

[0034] R¹として用いる芳香族基または非芳香族の炭化水素基を置換する電子求引性基としては、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、ハロゲン化炭化水素基（例えば、フッ素原子で置換されたアルキル基）

が挙げられる。上記電子求引性基として用いるエステル基やハロゲン化炭化水素の炭素数に特に限定はないが、1以上3以下が好ましい。

[0035] R¹として用いる含窒素複素環に特に限定はなく、置換されたものでも、無置換のものでもよいが、電子吸引力でなければならない。無置換の含窒素複素環としては、例えば、ピロール基、イミダゾール基、テトラゾール基等の5員環、ピリジン基、ピリミジン基、トリアジン基等の6員環、インドール環、キノリン環、イソキノリン環、プリン環、ベンズイミダゾール環等の二環式構造、窒素原子と他の元素とを含むチアゾール基やベンゾチアゾール基等が挙げられる。

[0036] 含窒素複素環を置換してもよい置換基に特に限定はないが、置換された含窒素複素環が電子吸引力となるものでなければならない。置換基の例としては、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、置換されてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基（例えば、ビニル基）、アルキニル基、芳香族炭化水素基（例えば、フェニル基）、ハロゲン化炭化水素基（例えば、フッ素原子で置換されたアルキル基や、フッ素原子で置換されたアリール基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）等が挙げられる。上記置換基として用いるエステル基、カルボキシル基、置換されてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基の炭素数に特に限定はないが、20以下が好ましい。

[0037] 式(1)で表される化合物としては、特にその耐硫化性、即ち、変色防止能の高さ、および銀ナノ粒子の光輝性の維持の観点から、R¹としてトリアジン構造を含む化合物が好ましい。

[0038] 式(1)で表される化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。6-(4-ビニルベンジル-n-プロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール、6-(N,Nジブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-ニトロベンズイミダ

ゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1H-テトラゾール、2-メルカプトピリミジン、4-メルカプト安息香酸、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メルカプト安息香酸、ペンタフルオロベンゼンチオール、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼンチオール、4-トリフルオロメチルベンゼンチオール、3-トリフルオロメチルベンゼンチオール、2-トリフルオロメチルベンゼンチオール、4-フルオロベンゼンチオール、3-フルオロベンゼンチオール、2-フルオロベンゼンチオール、4-ニトロベンゼンチオール、3-ニトロベンゼンチオール、2-ニトロベンゼンチオール、4-シアノベンゼンチオール、3-シアノベンゼンチオール、2-シアノベンゼンチオール、パーフルオロデカンチオール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ-1-デカンチオール。上記化合物はそれぞれ単独、または2種以上を混合して用いることもできる。

[0039] 上記変色防止剤の含有量は特に限定されないが、銀ナノ粒子の総質量に対して、1質量%以上15質量%以下であることが好ましく、2質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上8質量%以下であることがさらに好ましい。1質量%以上であれば、銀ナノ粒子の変色を十分に防止することが可能となり、15質量%以下であれば、銀ナノ粒子の光輝性が不十分となることもない。

[0040] 1-4. エマルション樹脂

インクは、バインダー樹脂として、エマルション樹脂を含む。エマルション樹脂は銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と相互作用して、上記銀ナノ粒子の基材への密着性を高め、更には、銀ナノ粒子の表面に吸着した変色防止剤による光輝性の低下を抑制しうる。

[0041] エマルション樹脂は、樹脂粒子の水分散液である。よって、エマルション樹脂に含まれる樹脂粒子を構成する樹脂成分として、疎水性の樹脂、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹

脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。中でも、耐水性の観点から、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂およびポリエステル系樹脂が好ましく、アクリル系樹脂とウレタン系樹脂が特に好ましい。

[0042] エマルション樹脂は、樹脂粒子を水に分散させることによって得ることができる。また、樹脂の原料となる単量体を公知の乳化重合法によって水性媒体中で重合させて、樹脂粒子の水分散液（即ち、エマルション）を直接得ることもできる。例えば、アクリル系樹脂のエマルションは、（メタ）アクリル酸エステルを重合開始剤の存在下、水中で重合させることによって得ることができる。また、ウレタン系樹脂のエマルションは、ポリエステルポリオールとジイソシアネートを水中で乳化重合させることによって得ることができる。

[0043] エマルション樹脂は、市販の水分散樹脂でもよい。インクの製造に使用可能な市販の水分散樹脂としては、ヘンケル社製のアクリル樹脂水分散液であるカネビノールKD27やヨードゾールAD57、東洋紡社製のポリエステル樹脂水分散液であるバイロナールMD1200、MD1245やMD2000、第一工業製薬製のポリウレタン樹脂水分散液であるスーパーフレックス650、大成ファイン製のSE841EやSE1658、等が挙げられる。

[0044] エマルションに含まれる樹脂粒子の平均粒径は、好ましくは10nm以上200nm以下、より好ましくは30nm以上100nm以下である。尚、樹脂粒子の平均粒子径は、動的光散乱法に基づく粒子径分布測定装置を使用して求めた体積平均粒子径とすることができる。

[0045] インクにおける樹脂エマルションの固形分含有量は、インク総質量に対して、0.1質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上2質量%以下であることがより好ましい。

[0046] 1-5. 分散媒

インクは、分散媒として水を含有する。人体への安全性や処理の容易さから、分散媒は水であることが好ましいが、粘度調整などのために任意に公知

の有機溶媒を水と共に含んでもよい。

[0047] インクが含んでもよい有機溶媒としては、以下の有機溶媒が挙げられる。

グリコールエーテル類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（DEGEE）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGBE）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル（テトラEGME）、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル（テトラEGEE）、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル（テトラEGPE）、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル（テトラEGBE）、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（DPGME）、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル（DPGEE）、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（DPGPE）、

多価アルコール類としては、エチレングリコール、グリセリン、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、

アミン類（エタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール等）、

1価アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、2，2'－チオジエタノール、スルホラン、アミド類（N，N－ジメチルホルムアミド等）、複素環類（2－ピロリドン、 γ ブチロラクトン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等）、アセトニトリル等。これらの有機溶媒は、それぞれ単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0048] 上述した有機溶媒がインク中に含まれる場合には、インク的全質量に対して20質量%以上50質量%以下であることが好ましく、30質量%以上45質量%以下であることがより好ましい。

[0049] 1－6. その他成分

上記変色防止剤を、水と有機溶媒の混合溶媒に溶解する場合、安定に溶解させる目的で安定化剤を添加してもよい。安定化剤としては、変色防止剤を水溶性の塩に変換する化合物が使用できる。具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ポリエチレンジアミン等が挙げられる。インクによって形成された画像の光輝性を高める観点からは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類が特に好ましい。これらを単独または複数混合して用いることもできる。

[0050] 上記安定化剤がインク中に含まれる場合には、インク的全質量に対して0.01質量%以上6質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。安定化剤の含有量が0.05質量%以上であれば、変色防止剤をインク中に安定に溶解させることが可能となり、その結果、インクによって形成された画像の光輝性が向上する場合もある。また、3質量%以下であれば、画像の膜強度や密着性が著しく低下することもない。

[0051] さらにインクは、公知の界面活性剤（表面調整剤）を含んでいてもよい。界面活性剤の例には、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレン

スルホン酸塩類および脂肪酸塩類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類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、アセチレングリコール類および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類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類および第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、ならびにシリコーン系やフッ素系の界面活性剤が含まれる。

[0052] シリコーン系の界面活性剤の市販品の例には、KF-351A、KF-352A、KF-642およびX-22-4272、信越化学工業製、BYK307、BYK345、BYK347およびBYK348、ビッグケミー製（「BYK」は同社の登録商標）、ならびにTSF4452、東芝シリコーン社製が含まれる。

[0053] 界面活性剤の含有量は、たとえば、上記インク的全質量に対して、0.001質量%以上1.0質量%未満とすることができる。

[0054] インクによって形成される金属光沢層の反射率をより高める観点からは、上記インクは、実質的に上記高分子分散剤と変色防止剤とが吸着した銀ナノ粒子、上記エマルション樹脂および分散媒、ならびに任意に必要な量の界面活性剤からなることが好ましい。上記高分子分散剤と変色防止剤が吸着した銀ナノ粒子、上記エマルション樹脂および分散媒の含有量の合計は、上記インク的全質量に対して90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

[0055] 1-7. インクの調製方法

インクの調製方法に特に限定はないが、銀ナノ粒子と、前記銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂と、水と、所望の他の成分とを混合した後、メンブランフィルター等で濾過することで、インクを得ることができる。

[0056] エマルション樹脂における固形分の含有量は、通常、1質量%以上50質量%以下であり、好ましくは20質量%以上30質量%以下ある。エマルション樹脂の固形分は、水による希釈、または濾過などによる脱水によって調

整することができる。

[0057] 上記インクがインクジェット法による画像形成が可能なインクジェット用のインクであるとき、ノズルからの吐出安定性をより高める観点からは、上記インクの粘度は1 cP以上100 cP未満であることが好ましく、1 cP以上50 cP以下であることがより好ましく、1 cP以上15 cP以下であることがさらに好ましい。

[0058] 2. 画像形成方法

本発明の画像形成方法は、上述した本発明のインクを基材の表面に付与して金属光沢層を形成する工程を含む。

[0059] 2-1. 基材

インクを付与するための基材は特に限定されず、アート紙、コート紙、軽量コート紙、微塗工紙およびキャスト紙などを含む塗工紙ならびに非塗工紙を含む吸収性の基材（紙基材）、ポリエステル（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリウレタン（PU）、ポリプロピレン（PP）、アクリル樹脂（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリブタジエンテレフタレート（PBT）などを含むプラスチックで構成される非吸収性の基材（プラスチック基材）、ならびに金属類およびガラスなどを含む非吸収性の無機媒体を用いることができる。

[0060] インクを基材の表面に付与する方法は特に限定されず、ロールコーターやスピンコーターなどを用いて上記インクを基材の表面に塗布してもよいし、スプレー塗布、浸漬法、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷などの方法で上記インクを基材の表面に付与してもよいし、インクジェット法で上記インクを基材の表面に着弾させてもよい。これらのうち、より精細な記録物を形成する観点からは、インクジェット法が好ましい。

[0061] インクジェット法を用いるとき、上述した高分子分散剤と変色防止剤とが吸着した銀ナノ粒子、エマルジョン樹脂および水を含むインクジェットイン

クをインクジェットヘッドのノズルから吐出して、基材の表面に着弾させればよい。

[0062] 上記インクの付与後に、上記インクを乾燥させてもよい。このときの乾燥温度は、100℃未満であることが好ましく、80℃未満であることがより好ましい。

[0063] 3. 画像形成物

本発明の画像形成物は、上述した本発明のインクを基材の表面に付与して形成したものであり、本発明のインクに含まれる銀ナノ粒子と、高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂とを含有する。

[0064] 3-1. 金属光沢層

金属光沢層は、銀ナノ粒子を含む層である。金属光沢層は、高分子分散剤と変色防止剤とが吸着した銀ナノ粒子およびバインダー樹脂を含む。

[0065] 金属光沢層の反射率をより高める観点からは、金属光沢層は、実質的に上記高分子分散剤と変色防止剤とが吸着した銀ナノ粒子およびバインダー樹脂（即ち、エマルション樹脂中の樹脂成分）からなることが好ましい。上記高分子分散剤と変色防止剤が吸着した銀ナノ粒子および上記バインダー樹脂の含有量の合計は、金属光沢層の全質量に対して90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることがより好ましい。

[0066] 金属光沢層の膜厚は特に限定されないが、金属光沢を十分に発現させる観点からは、0.005 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、0.01 μm 以上1.0 μm 以下であることがより好ましく、0.1 μm 以上0.5 μm 以下であることがさらに好ましい。

[0067] なお、金属光沢層は、公知の導電剤などの電気抵抗を大きく変動させ得る化合物を実質的に含まないことが好ましい。

[0068] 3-2. その他の層

画像形成物は、上述した金属光沢層以外の層を含んでもよい。たとえば、画像形成物は、上記金属光沢層の基材側に、銀ナノ粒子の密着性をより高め

るためのプライマー層を有してもよいし、より表層側（基材の反対側）に、色材層または保護層を有していてもよい。

[0069] 3-2-1. プライマー層

プライマー層は、銀ナノ粒子を含む顔料などの基材への密着性を高めるために従来から用いられている材料から形成される層とすることができる。たとえば、プライマー層は、定着用の樹脂を含む。

[0070] プライマー層の膜厚は特に限定されないが、金属光沢層の基材への密着性を十分に高める観点からは、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0071] 上記定着用の樹脂は、銀ナノ粒子などを含む顔料の基材への密着性を高めるために従来から用いられている樹脂であればよく、上述したバインダー樹脂と同様の樹脂であってもよい。

[0072] 上記定着用の樹脂の例には、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリシロキサン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリオレフィン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、酢酸セルロース、エチルセルロース、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、およびアルキド樹脂などが含まれる。これらの定着用の樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0073] 定着用の樹脂の基材表面への付量は、金属光沢層の基材への密着性を十分に高める観点からは、 0.01 g/m^2 以上 100 g/m^2 以下であることが好ましく、 0.05 g/m^2 以上 50 g/m^2 以下であることがより好ましく、 0.1 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下であることがさらに好ましい。

[0074] 3-2-2. 色材層

上記色材層は、画像形成物の色調を変化させて特定のメタリックカラーを発現させるための層である。

[0075] 上記色材層は、公知の顔料または染料と、上記顔料または染料を定着させ

るための樹脂とを含む層とすることができる。上記顔料または染料を定着させるための樹脂は、上記インクが含むバインダー樹脂（即ち、エマルション樹脂中の樹脂成分）およびプライマー層が含む定着用の樹脂と同様の樹脂から選択することができる。上記色材層は、これらの樹脂を、１種単独で含んでいてもよいし、２種類以上を組み合わせ含んでいてもよい。

[0076] ３－２－３．保護層

上記保護層は、金属光沢層の耐擦過性を高めて、画像形成物からの銀ナノ粒子の離脱を抑制する層である。

[0077] 上記保護層は、上記インクが含むバインダー樹脂（即ち、エマルション樹脂中の樹脂成分）およびプライマー層が含む定着用の樹脂と同様の樹脂を含む層とすることができる。上記保護層は、これらの樹脂を、１種単独で含んでいてもよいし、２種類以上を組み合わせ含んでいてもよい。

[0078] ４．画像形成物の用途

上記画像形成物は、金属光沢の発現が求められる用途に好ましく用いることができる。たとえば、上記画像形成物は、記録物に用いることができる。上記記録物は、単一の文字または文字の集合であってもよく、図形、絵、写真などの画像であってもよい。

実施例

[0079] 以下、本発明の具体的な実施例を比較例とともに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0080] １．材料

１－１．銀ナノ粒子

銀ナノ粒子として、以下の市販の銀ナノ粒子分散液を使用した。

AGSK-5000W： 株式会社新光化学工業所製、AGSK-3000E（粒子含有量：３０％）

[0081] １－２．樹脂

エマルション樹脂として、以下の市販のエマルション樹脂を水で希釈して固形分２０質量％に調製したものを使用した。

K D 2 7 : ヘンケル製、カネビノール K D 2 7 (アクリル樹脂水分散液)

M D 1 2 0 0 : 東洋紡製、バイロナール M D 1 2 0 0 (ポリエステル樹脂水分散液)

S F 6 5 0 : 第一工業製薬製、スーパーフレックス 6 5 0 (ポリウレタン樹脂水分散液)

[0082] 水溶性樹脂としては、ポリアクリル酸 (分子量 : 5 0 0 0) を水で希釈し、固形分 2 0 質量%に調製したものを使用した。

[0083] 1 - 3. 変色防止剤

変色防止剤として、以下の化合物を使用し、 γ -ブチロラク톤を溶媒とした 1. 2 質量%溶液を調製して使用した。

6 - (N, N-ジブチルアミノ) - 1, 3, 5-トリアジン-2, 3-ジチオール

6 - (4-ビニルベンジル-n-プロピルアミノ) - 1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール

2-メルカプトベンゾチアゾール

[0084] 1 - 4. 安定化剤

変色防止剤に対する安定化剤として、以下の化合物を使用した。

N, N-ジメチルアミノエタノール

[0085] 2. インクの調製

(実施例 1)

A G S K - 5 0 0 0 W を 5 0 質量部、6 - (N, N-ジブチルアミノ) - 1, 3, 5-トリアジン-2, 3-ジチオールの γ -ブチロラク톤溶液を 4 2 質量部、および K D 2 7 を 8 質量部を混合した後、A D V A T E C 社製テフロン (「テフロン」はデュポン社の登録商標) 3 μ m メンブランフィルターで濾過し、インク 1 を得た。

[0086] (実施例 2 ~ 9、比較例 1 ~ 1 1)

下記表 1 に記載の組成に従い、上記各成分を混合した後、A D V A T E C

社製テフロン（「テフロン」はデュポン社の登録商標）3 μ mメンブランフィルターで濾過し、インク2～20を得た。尚、比較例において、樹脂を用いない場合は同質量部の水を、変色防止剤を用いない場合は同質量部の γ -ブチロラクトンを用いて、インクを調製した。

[0087]

[表1]

インク 番号	樹脂	変色防止剤		安定化剤	
		化合物	インク 中の濃度 [質量%]	種類	インク 中の濃度 [質量%]
1	KD27	6-(N,Nジブチルアミノ)-1,3,5- トリアジン-2,3-ジチオール	0.5	-	-
2	MD1200		0.5	-	-
3	SF650		0.5	-	-
4	KD27	6-(4-ビニルベンジル-n-プロピルアミノ)- 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール	0.5	N,N-ジメチルアミノエタノール	3.6
5	MD1200		0.5	N,N-ジメチルアミノエタノール	3.6
6	SF650		0.5	N,N-ジメチルアミノエタノール	3.6
7	KD27	2-メルカプトベンゾチアゾール	0.5	-	-
8	MD1200		0.5	-	-
9	SF650		0.5	-	-
10	-	-	-	-	-
11		6-(N,Nジブチルアミノ)-1,3,5- トリアジン-2,3-ジチオール	0.5	-	-
12		6-(4-ビニルベンジル-n-プロピルアミノ)- 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール	0.5	N,N-ジメチルアミノエタノール	3.6
13	KD27	2-メルカプトベンゾチアゾール	0.5	-	-
14		-	-	-	-
15			-	-	-
16	SF650		-	-	-
17	ポリアクリル酸	-	-	-	-
18	ポリアクリル酸	6-(N,Nジブチルアミノ)-1,3,5- トリアジン-2,3-ジチオール	0.5	-	-
19	ポリアクリル酸	6-(4-ビニルベンジル-n-プロピルアミノ)- 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール	0.5	N,N-ジメチルアミノエタノール	3.6
20	ポリアクリル酸	2-メルカプトベンゾチアゾール	0.5	-	-

[0088] 3. 画像形成物の作製

3-1. 基材

インク1~20を用いて、以下の基材に画像を形成した。

写真光沢紙： K O K U Y O 社製の K J - D 1 2 A 4 - 5 0

[0089] 3-2. 画像形成物の作製条件

インクジェットプリンター（コニカミノルタ株式会社製、インクジェット試験機 E B 1 0 0）に上記インクを搭載し、上記それぞれの基材に画像を形成した。

[0090] 上記インクジェット記録装置は、インクタンク、インク供給配管、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、およびピエゾ型のインクジェットヘッド（評価用プリンタヘッド K M 5 1 2 L（吐出量 4 2 p l））を、インクが流通する上流側から下流側に向けて、この順で有していた。

[0091] 上記インクジェットヘッドは、液滴量 1 4 p l、印字速度 0. 5 m / s e c、射出周波数 1 0. 5 k H z、印字率 1 0 0 % となる条件で駆動して、インク 1 ~ インク 2 0 の液滴を上記各基材に吐出して着弾させた。着弾後、1 2 0 ° C で 5 分加熱乾燥させて、画像形成物 1 ~ 画像形成物 2 0 とした。

[0092] 4. 評価

以下の基準で、画像形成物 1 ~ 画像形成物 2 0 を評価した。

[0093] 4-1. 光輝性

日立ハイテクノロジーズ社製の分光光度計（U-4 1 0 0）を用いて画像形成物の反射率を 3 8 0 n m ~ 7 8 0 n m の範囲で測定し、5 5 0 n m における反射率を光沢値として記載した。

[0094] 4-2. 耐硫化性

密閉可能なガラス瓶内に、硫黄粉末を入れたシャーレを置いた。続いて、画像形成物を硫黄粉末の入ったシャーレから 1 0 c m 離れた位置に置き、容器を密閉した。そして、容器を 8 0 ° C で 7 時間加熱し、画像形成物を硫黄蒸気雰囲気下に曝露した。その後、ガラス瓶から画像形成物を取り出し、可視光領域での反射率の変化を測定した。

[0095] なお、反射率から L *、a *、b * を算出し、色差 $\Delta E^* a b$ を用いて耐硫化性を評価した。 $\Delta E^* a b$ の値が大きいほど、反射率と色味の変化が大

きく、金属光沢層中の銀ナノ粒子の硫化が進行しているといえる。 $\Delta E * a b$ は、以下の式から導き出した。また、算出した $\Delta E * a b$ に基づいて、耐硫化性を以下の基準で評価した。

$$\Delta E * a b = [(\Delta L *)^2 + (\Delta a *)^2 + (\Delta b *)^2]^{1/2}$$

◎： $\Delta E * a b$ が5未満

○： $\Delta E * a b$ が5以上、25未満

△： $\Delta E * a b$ が25以上、50未満

×： $\Delta E * a b$ が50以上

[0096] 4-3. 耐擦過性

J I S K 5 7 0 1 - 1 における6. 2. 3 耐摩擦性試験に準拠して、膜強度を評価した。具体的には、適切な大きさに切り取った印刷用コート紙（OKトップコート 米坪量128g/m²、王子製紙社製）を画像形成物の上に設置し、荷重をかけて擦り合わせた。その後、画像濃度低下の程度を目視観察し、下記の基準に従って耐擦過性を評価した。

○： 30回以上擦っても、変化はまったく認められない

△： 30回擦った段階で変化が認められるが、実用上許容範囲にある

×： 30回未満の擦りで、明らかな変化が認められ、実用に耐えない品質である

[0097] 4-4. 密着性

画像形成物を1mm間隔で100マスにクロスカットした。当該クロスカット部分に住友スリーエム社製S c o t c hテープを十分に密着させ、90°の角度で剥がした。このときの剥離の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○： 100マスすべての剥離がまったく認められない

△： 剥離が1～49マス認められる

×： 剥離が50～100マス認められ、実用に耐えない品質である

[0098] 4-5. 耐水性

画像形成物を水に浸漬し、水の着色から耐水性を評価した。

◎：30分以上着色なし

○：10分以上30分未満で着色

△：1分以上10分未満で着色

×：1分以内に着色

[0099] 上記評価の結果を表2に示す。

[0100] [表2]

	画像形成物 番号	インク 番号	光輝性 (反射率、%)	耐硫化性	耐擦過性	密着性	耐水性
実施例 1	1	1	29	◎	○	○	◎
実施例 2	2	2	31	◎	○	○	○
実施例 3	3	3	30	◎	○	○	◎
実施例 4	4	4	36	◎	○	○	◎
実施例 5	5	5	36	◎	○	○	○
実施例 6	6	6	37	◎	○	○	◎
実施例 7	7	7	15	△	○	○	○
実施例 8	8	8	19	△	○	○	△
実施例 9	9	9	21	△	○	○	○
比較例 1	10	10	69	×	×	×	×
比較例 2	11	11	12	◎	×	×	×
比較例 3	12	12	13	◎	×	×	×
比較例 4	13	13	8	△	×	×	×
比較例 5	14	14	45	×	○	○	◎
比較例 6	15	15	51	×	○	○	○
比較例 7	16	16	40	×	○	○	◎
比較例 8	17	17	43	×	○	○	×
比較例 9	18	18	29	△	○	○	×
比較例 10	19	19	33	△	○	○	×
比較例 11	20	20	20	△	○	○	×

[0101] 実施例1から実施例9のインクは、銀ナノ粒子と共にエマルション樹脂と変色防止剤の両方を含有するインクである。これらインクを用いて作製した画像形成物1～画像形成物9は、いずれも実用に十分な光輝性を有し、優れた耐硫化性を示したことから、変色が防止されており、さらには耐擦過性と密着性、および耐水性が優れていた。特に変色防止剤がトリアジン構造を含む化合物である実施例1～実施例6は、変色防止剤がトリアジン構造を含まない化合物である実施例7～実施例9と比べて、より優れた結果が得られた

。具体的には、実施例１～実施例６のインク１～６は、実施例７～９のインク７～９と比べて光輝性および耐硫化性が高かった。さらにエマルション樹脂としてアクリル系樹脂であるＫＤ２７を使用した実施例１と４、およびウレタン系樹脂であるＳＦ６５０を使用した実施例３と６は耐水性も非常に優れていた。

[0102] また、安定化剤としてＮ，Ｎ－ジメチルアミノエタノールを含む実施例４～６のインク４～６は、安定化剤を含まない実施例１～３のインク１～３と比べて光輝性が高かった。これは安定剤の使用によって、変色防止剤が水と有機溶媒との混合溶媒に安定に溶解されたためと考えられる。

[0103] 一方、銀ナノ粒子を含むが、エマルション樹脂も変色防止剤も含まない比較例１のインクを用いて作製した画像形成物１０は、高い光輝性を示したものの、耐硫化性が劣悪で変色し、さらに耐擦過性と密着性、および耐水性も劣悪であった。また、銀ナノ粒子と変色防止剤を含み、エマルション樹脂は含まない比較例２～比較例４のインクを用いて作製した画像形成物１１～画像形成物１３は、耐硫化性は優れていたものの、耐擦過性と密着性、および耐水性は劣悪であった。さらに、銀ナノ粒子とエマルション樹脂を含み、変色防止剤を含まない比較例５～比較例７のインクを用いて作製した画像形成物１４～画像形成物１６は、耐擦過性と密着性、および耐水性は優れていたものの、耐硫化性は劣悪であった。

[0104] さらにエマルション樹脂の代わりに水溶性樹脂を用いた比較例８～１１のインクを用いて作成した画像生成物１７～２０は耐擦過性と密着性は優れていたものの、耐硫化性は悪く、耐水性が劣悪であった。

[0105] 本出願は、２０１７年４月２５日出願の特願２０１７－０８５８６８に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、全て本明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明のインクは、銀の光輝性を維持しつつ、その変色を防止し、且つ画像の密着性や耐水性を高めることができる。そのため、本発明は、光輝性を

有する記録物の適用の幅を広げ、同分野の技術の進展および普及に貢献することが期待される。

請求の範囲

[請求項1] 銀ナノ粒子と、前記銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂と、水とを含有するインクであって、

前記変色防止剤は下記式（I）：

[化1]



（式中、

Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、

nは1又は2であり、

R¹は、電子求引性基で置換された芳香族環、非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、または電子吸引性の、置換若しくは無置換の含窒素複素環を表し、

前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、およびハロゲン化炭化水素基の少なくとも1種である）

で表される、インク。

[請求項2] 上記式（I）において、R¹がトリアジン構造を含む、請求項1に記載のインク。

[請求項3] 請求項1または2に記載のインクを基材の表面に付与して金属光沢層を形成する工程を含む、画像形成方法。

[請求項4] 前記インクの付与は、インクジェット法により行われる、請求項3に記載の画像形成方法。

[請求項5] 銀ナノ粒子と、前記銀ナノ粒子の表面に吸着した高分子分散剤と、変色防止剤と、エマルション樹脂とを含有する金属光沢層を基材の表面に有し、

前記変色防止剤は下記式（I）：

[化2]



(式中、

Zはチオール基またはカルボキシル基を表し、

nは1又は2であり、

R¹は、電子求引性基で置換された芳香族環、非芳香族の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭化水素基、または電子吸引性の、置換若しくは無置換の含窒素複素環を表し、

前記電子求引性基は、ニトロ基、シアノ基、アミド基、エステル基、カルボキシル基、およびハロゲン化炭化水素基の少なくとも1種である)

で表される、画像形成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D11/322 (2014.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i, C09C1/62 (2006.01) i, C09C3/10 (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)

Int.Cl. C09D11/322, B41J2/01, B41M5/00, C09C1/62, C09C3/10

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) keywords: 銀ナノ粒子, 変色防止 and similar terms

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-41378 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 01 March 2012, claims, paragraphs [0013]-[0055], examples, etc. & US 2012/0040156 A1, claims, paragraphs [0029]-[0111], examples, etc. & CN 102372946 A	1, 3-5
Y	JP 2009-269935 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 19 November 2009, paragraphs [0046], [0056]-[0067], examples, etc. (Family: none)	1, 3-5



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
01.06.2018

Date of mailing of the international search report
12.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/112031 A1 (GENERAL TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) 26 October 2006, claims, page 7, line 38 to page 17, line 14, examples, etc. & US 2009/0053415 A1, claims, paragraphs [0052]-[0122], examples, etc. & EP 1887056 A1 & CA 2603276 A	1, 3-5
Y	JP 2005-120226 A (GENERAL CO., LTD.) 12 May 2005, claims, paragraphs [0029]-[0061], examples, etc. (Family: none)	1, 3-5
Y	JP 2012-101491 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 31 May 2012, paragraphs [0044]-[0046] (Family: none)	1, 3-5
A	JP 2003-49091 A (TOYO ALUMINIUM KK) 21 February 2003, paragraph [0040] (Family: none)	1-5
A	JP 2014-214986 A (KONICA MINOLTA, INC.) 17 November 2014, claims, paragraphs [0058], [0059] (Family: none)	1-5
A	JP 2008-297323 A (MITSUBOSHI BELTING LTD.) 11 December 2008, claims, examples, etc. (Family: none)	1-5
A	JP 2011-140635 A (RISO KAGAKU CORPORATION) 21 July 2011, claims, examples, etc. & US 2011/0143051 A1, claims, examples, etc. & EP 2333024 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D11/322(2014.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09C1/62(2006.01)i, C09C3/10(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. C09D11/322, B41J2/01, B41M5/00, C09C1/62, C09C3/10

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) キーワード: 銀ナノ粒子, 変色防止 及びそれに類する用語

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-41378 A (セイコーエプソン株式会社) 2012.03.01, 特許請求の範囲, [0013]-[0055], 実施例等 & US 2012/0040156 A1 特許請求の範囲, [0029]-[0111], 実施例等 & CN 102372946 A	1, 3-5
Y	JP 2009-269935 A (住友金属鉱山株式会社) 2009.11.19, [0046], [0056]-[0067], 実施例等 (ファミリーなし)	1, 3-5

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

01.06.2018

国際調査報告の発送日

12.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

林 建二

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

6119

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
Y	WO 2006/112031 A1 (ゼネラルテクノロジー株式会社) 2006. 10. 26, 特許請求の範囲, 第 7 頁第 38 行-第 17 頁第 14 行, 実施 例等 & US 2009/0053415 A1 特許請求の範囲, [0052]-[0122], 実施例等 & EP 1887056 A1 & CA 2603276 A	1, 3-5
Y	JP 2005-120226 A (ゼネラル株式会社) 2005. 05. 12, 特許請求の範囲, [0029]-[0061], 実施例等 (ファミリーなし)	1, 3-5
Y	JP 2012-101491 A (セイコーエプソン株式会社) 2012. 05. 31, [0044]-[0046] (ファミリーなし)	1, 3-5
A	JP 2003-49091 A (東洋アルミニウム株式会社) 2003. 02. 21, [0040] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2014-214986 A (コニカミノルタ株式会社) 2014. 11. 17, 特許請求の範囲, [0058]-[0059] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-297323 A (三ツ星ベルト株式会社) 2008. 12. 11, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-140635 A (理想科学工業株式会社) 2011. 07. 21, 特許請求の範囲, 実施例等 & US 2011/0143051 A1 特許請求の範囲, 実施例等 & EP 2333024 A1	1-5