

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年6月29日(29.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/120320 A1

(51) 国際特許分類:  
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/54 (2014.01)  
C09D 11/322 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046032

(22) 国際出願日: 2022年12月14日(14.12.2022)

(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 2021-207250 2021年12月21日(21.12.2021) JP

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

(72) 発明者: 仮屋 俊博 (KARIYA Toshihiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 井腰 剛生 (IKOSHI Masao); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 宮戸 健志 (MIYATO Takeshi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 綾人 (SATO Ayato); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 米倉 潤造, 外 (YONEKURA Junzo et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 画像記録方法及びラミネート体の製造方法

(57) Abstract: Provided are an image recording method capable of recording an image having excellent lamination strength with a laminate base material, and an application thereof. This image recording method comprises: a step for preparing white ink containing a white pigment, and at least one type of base ink having a hue different from that of the white ink; a step for applying the base ink onto a base material to form a base layer; and a step for applying the white ink onto a surface of the base layer by an inkjet recording system to form a white ink layer. The base layer has a surface energy higher than a surface tension of the white ink.

(57) 要約: ラミネート用基材とのラミネート強度に優れる画像を記録することが可能な画像記録方法及びその応用を提供する。画像記録方法は、白色顔料を含む白色インクと、白色インクとは色相が異なる少なくとも1種の下地インクと、を準備する工程と、基材上に下地インクを付与して、下地層を形成する工程と、下地層の表面に、白色インクをインクジェット記録方式で付与して、白色インク層を形成する工程と、を含み、下地層の表面エネルギーは、白色インクの表面張力よりも高い。



WO 2023/120320 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：画像記録方法及びラミネート体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、画像記録方法及びラミネート体の製造方法に関する。

### 背景技術

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

[0003] 例えば、特許文献1には、画像形成体に対して、インク液に含有する着色材の凝集反応を発現させない機能を有し、実質的に透明の下塗液を付与し、画像形成体上に下塗層を形成する下塗液付与工程と、下塗層が形成された画像形成体に画像データに基づいてインク液を液滴化して打滴するインク液滴打滴工程と、インク液滴打滴工程の後に、画像形成体にインク液の凝集反応を発現させる処理液を付与する処理液付与工程と、処理液付与工程の後に、画像形成体上の下塗液及びインク液、処理液の液体溶媒を除去する溶媒除去工程と、を含む画像形成方法が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-83325号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 記録される画像は、使用態様に応じて種々の基材に対して密着性を有していることが求められる。

基材上に画像を記録して画像記録物を得た後、画像記録物における画像上に、ラミネート用基材をラミネートして、ラミネート体を製造する場合がある。そして、画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度を向上させることが求められる場合がある。

[0006] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、ラミネート用基材とのラミネート強度に優れ

る画像を記録することが可能な画像記録方法を提供することである。

本開示の別の実施形態が解決しようとする課題は、ラミネート用基材とのラミネート強度に優れるラミネート体を製造することが可能なラミネート体の製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示は以下の態様を含む。

<1>白色顔料を含む白色インクと、白色インクとは色相が異なる少なくとも1種の下地インクと、を準備する工程と、基材上に下地インクを付与して、下地層を形成する工程と、下地層の表面に、白色インクをインクジェット記録方式で付与して、白色インク層を形成する工程と、を含み、下地層の表面エネルギーは、白色インクの表面張力よりも高い、画像記録方法。

<2>下地インクのうち少なくとも1種は、凝集剤を含む第1下地インクであり、下地層を形成する工程は、基材上に第1下地インクを付与して、第1下地層を形成する工程を含み、白色インク層を形成する工程では、第1下地層の表面に白色インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含み、第1下地層の表面エネルギーは、 $45\text{ mN/m} \sim 85\text{ mN/m}$ である、<1>に記載の画像記録方法。

<3>下地インクのうち少なくとも1種は、白色顔料以外の着色剤を含む第2下地インクであり、下地層を形成する工程は、基材上に第2下地インクを付与して、第2下地層を形成する工程を含み、白色インク層を形成する工程では、第2下地層の表面に白色インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含み、第2下地層の表面エネルギーは、 $45\text{ mN/m} \sim 55\text{ mN/m}$ である、<1>又は<2>に記載の画像記録方法。

<4>第2下地インク及び白色インクの表面張力はいずれも、 $40\text{ mN/m}$ 以下である、<3>に記載の画像記録方法。

<5>下地層を形成する工程、及び、白色インク層を形成する工程をこの順に含み、下地層を形成する工程が、第2下地インクを乾燥させる工程をさらに含む、<3>又は<4>に記載の画像記録方法。

<6>第2下地インクは、SP値が $24 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下の有機溶剤を含まないか、又は、SP値が $24 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下の有機溶剤の含有量が、第2下地インクの全量に対して、0質量%超5質量%以下である、<3>~<5>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<7>白色インク層を形成する工程を開始する時点において、下地層に含まれる液体成分残存量は、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 以下である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<8>下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との差は、 $10 \text{ mN/m} \sim 20 \text{ mN/m}$ である、<1>~<7>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<9>白色インク層の表面エネルギーは、 $45 \text{ mN/m} \sim 55 \text{ mN/m}$ である、<1>~<8>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<10><1>~<9>のいずれか1つに記載の画像記録方法により、基材と基材上に配置された画像とを備える画像記録物を得る工程と、

画像記録物の画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程と、

を含むラミネート体の製造方法。

## 発明の効果

[0008] 本開示の一実施形態によれば、ラミネート用基材とのラミネート強度に優れる画像を記録することが可能な画像記録方法が提供される。

本開示の別の実施形態によれば、ラミネート用基材とのラミネート強度に優れるラミネート体を製造することが可能なラミネート体の製造方法が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の画像記録方法及びラミネート体の製造方法について詳細に説明する。

[0010] 本開示において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

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

[0011] 本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、「工程」という語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0012] 本開示において、「画像」とは、下地インク及び白色インクをこの順に付与することによって形成される膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。

また、本開示における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0013] 本開示において、「（メタ）アクリレート」という用語は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念である。また、「（メタ）アクリル」という用語は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念である。

[0014] 本開示において、「基材上にインクを付与する」という記載は、基材の表面にインクを直接付与する態様と、基材の上に、例えば層Aが形成された場合に、層Aの表面にインクを直接付与する態様と、を包含する。

[0015] [画像記録方法]

本開示の画像記録方法は、白色顔料を含む白色インクと、白色インクとは異なる少なくとも1種の下地インクと、を準備する工程（以下、「準備工程」ともいう）と、基材上に、下地インクを付与して、下地層を形成する工程

(以下、「下地層形成工程」ともいう)と、下地層の表面に、白色インクをインクジェット記録方式で付与して、白色インク層を形成する工程(以下、「白色インク層形成工程」ともいう)と、を含み、下地層の表面エネルギーは、白色インクの表面張力よりも高い。

[0016] 本開示の画像記録方法によれば、基材と基材上に記録された画像とを備える画像記録物であって、上記画像上にラミネート用基材をラミネートした場合のラミネート強度に優れる画像記録物が得られる。

ここで、ラミネート強度とは、上記ラミネートによって形成されたラミネート体〔即ち、「ラミネート用基材／画像記録物」の積層構造(詳しくは、「ラミネート用基材／画像／基材」の積層構造)を有するラミネート体〕におけるラミネート用基材と画像記録物とを剥離する場合の剥離強度を意味する。

[0017] 本開示の画像記録方法により、上記効果が奏される理由は、以下のように推測される。

ラミネート体におけるラミネート強度を向上させるためには、まず、基材と下地層との密着性、及び、下地層と白色インク層との密着性を向上させる必要があり、その上で、画像(特に、白色インク層)とラミネート用基材との密着性を向上させる必要がある。

[0018] 本開示の画像記録方法では、基材上に、下地インクと、白色インクとをこの順に付与して、画像を記録する。従来、下地層の表面に白色インクを付与して白色インク層を形成した場合に、下地層と白色インク層との密着性が低下しやすい傾向にあった。これに対して、本開示の画像記録方法では、下地層の表面エネルギーが白色インクの表面張力よりも高い。そのため、白色インクが下地層の表面で濡れ拡がりやすく、下地層と白色インク層との密着性に優れ、結果として、ラミネート強度に優れる画像記録物が得られる。

[0019] 一方、特許文献1では、下地層の表面エネルギーと、白色インクの表面張力との関係については着目されていない。

[0020] 以下、本開示の画像記録方法に含まれる各工程について説明する。

## [0021] &lt;準備工程&gt;

本開示の画像記録方法は、白色顔料を含む白色インクと、白色インクとは色相が異なる少なくとも1種の下地インクと、を準備する工程を含む。

## [0022] [白色インク]

(白色顔料)

準備工程で準備する白色インクは、白色顔料を含む。

## [0023] 白色顔料は、白色を呈する顔料であればよく、種類は特に限定されない。

白色とは、特定波長を吸収しないか、又は、特定波長の吸収が少ない色を意味する。白色顔料としては、例えば、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、硫化亜鉛等の無機顔料が挙げられる。白色顔料は、チタン原子を有する粒子であることが好ましく、酸化チタンであることがより好ましい。

## [0024] 白色顔料の平均粒子径は、10nm～550nmであることが好ましく、100nm～450nmであることがより好ましく、150nm～400nmであることがさらに好ましい。平均粒子径が550nm以下であると色再現性が良好になり、さらに、インクジェット記録方式を用いて画像を記録する場合に吐出安定性が良好になる。一方、平均粒子径が10nm以上であると耐光性が良好になる。また、顔料の粒径分布は、特に制限はなく、広い粒径分布及び単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。なお、顔料の平均粒子径及び粒径分布は、粒度分布測定装置（例えば、日機装社製の製品名「ナノトラックUPA-EX150」）を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定することにより求められるものである。また、顔料が顔料分散剤によって被覆されている場合には、顔料の平均粒子径とは、顔料分散剤に被覆された顔料の平均粒子径を意味する。

## [0025] 白色顔料の含有量は、隠蔽性の観点から、白色インクの全量に対して、5質量%～20質量%であることが好ましく、8質量%～15質量%であるこ

とがより好ましい。

[0026] (水)

準備工程で準備する白色インクは、水を含むことが好ましい。水の含有量は特に限定されず、例えば、白色インクの全量に対して、40質量%~70質量%である。

[0027] (顔料分散剤)

準備工程で準備する白色インクは、顔料分散剤を含むことが好ましい。本開示において、顔料分散剤は、顔料を分散させる機能を有する。顔料の表面に顔料分散剤が吸着し、顔料の表面の少なくとも一部を被覆することにより、顔料が水中で分散することができる。なお、白色顔料として、顔料分散剤が存在しなくても水中で分散することが可能な自己分散性顔料を用いる場合には、白色インクは、顔料分散剤を含まなくてもよい。

[0028] 白色インクに含まれる顔料分散剤の形態は特に限定されず、ランダムポリマー、ブロックポリマー、及びグラフトポリマーのいずれであってもよい。また、白色インクに含まれる顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであってもよい。中でも、白色インクに含まれる顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマー又はブロックポリマーであることが好ましく、ブロックポリマーであることがより好ましい。顔料分散剤が架橋構造を有するポリマー又はブロックポリマーであると、顔料分散剤が白色顔料表面からの脱離が抑制されやすくなると考えられ、白色顔料の分散安定性が高い。例えば、下地インクとして凝集剤を含む第1下地インクを用いる場合、白色インクが、第1下地インクに含まれる凝集剤と反応する際、白色顔料が均一に凝集するため、画像が均一となり、有機溶剤が揮発しやすく、ラミネート強度がより向上する。また、第1下地インクを使用しない場合でも、白色インクが下地層に着弾した後に水が揮発していく過程で、白色インク中の溶剤比率が上がり、白色顔料の分散が不安定化しやすくなる。その際、顔料分散剤が架橋構造を有するポリマー又はブロックポリマーであると、白色顔料の不均一な凝集が抑制され、画像が均一となり、有機溶剤が揮発しやすく、ラミネート強度がより

向上する。

[0029] 本開示において、ポリマーとは、重量平均分子量が1000以上の化合物のことという。

[0030] 本開示において、重量平均分子量 (Mw) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定された値を意味する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定は、測定装置として、HLC (登録商標) -8020 GPC (東ソー社製) を用い、カラムとして、TSK gel (登録商標) Super Multipore HZ-H (4.6 mm ID × 15 cm、東ソー社製) を3本用い、溶離液として、THF (テトラヒドロフラン) を用いる。また、測定は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35 ml/min、サンプル注入量を10 μl、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行う。検量線は、東ソー社製の「標準試料 TSK standard, polystyrene」: 「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

[0031] 一架橋構造を有するポリマー

一架橋構造を有するポリマーは、分子内に架橋構造を少なくとも1つ有するポリマーであれば特に限定されない。

[0032] インクに含まれるポリマーが架橋構造を有しているか否かについては、例えば、以下の方法で判定することができる。まず、インクに対して溶剤抽出等の分離方法を用いて、ポリマーを分離する。分離したポリマーについて、核磁気共鳴法 (NMR)、赤外分光法 (IR)、熱分析法等の各種分析方法を用いて分析することにより、架橋構造の有無を総合的に判定することができる。

[0033] 一架橋構造を有するポリマー (以下、「架橋ポリマー」ともいう) は、例えば、未架橋のポリマー (以下、「未架橋ポリマー」ともいう) を架橋剤によって架橋することによって形成される。未架橋ポリマーは、水溶性ポリマー

であることが好ましい。

[0034] 本開示において、「水溶性」とは、25℃の水100gに対して1g以上溶解する性質を意味する。「水溶性」として、好ましくは、25℃の水100gに対して3g以上（より好ましくは10g以上）溶解する性質である。

[0035] なお、未架橋ポリマーが水溶性であっても、架橋ポリマーは、必ずしも水溶性であるとは限らない。

[0036] 未架橋ポリマーとしては、例えば、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、及びポリエステル樹脂が挙げられる。中でも、未架橋ポリマーは、アクリル樹脂であることが好ましい。

[0037] 未架橋ポリマーは、架橋剤によって架橋可能な官能基を有するポリマーであることが好ましい。架橋可能な官能基としては、例えば、カルボキシ基又はその塩、イソシアネート基、及びエポキシ基が挙げられる。中でも、顔料の分散性を向上させる観点から、架橋可能な官能基は、カルボキシ基又はその塩であることが好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。すなわち、未架橋ポリマーは、カルボキシ基を含有するポリマーであることが好ましい。

[0038] 未架橋ポリマーは、カルボキシ基を含有するモノマー（以下、「カルボキシ基含有モノマー」という）に由来する構造単位を含む共重合体であることが好ましい。共重合体に含まれるカルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。共重合体は、ランダム共重合体であってもよくブロック共重合体であってもよいが、ランダム共重合体であることが好ましい。

[0039] カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びクロトン酸が挙げられる。

[0040] カルボキシ基含有モノマーは、架橋性及び分散性の観点から、（メタ）アクリル酸又は $\beta$ -カルボキシエチルアクリレートであることが好ましく、（メタ）アクリル酸がより好ましい。

[0041] カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位の含有量は、未架橋ポリマ

一の全量に対し、5質量%～40質量%であることが好ましく、10質量%～35質量%であることがより好ましく、10質量%～30質量%であることがさらに好ましい。

[0042] 未架橋ポリマーは、カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位以外に、疎水性モノマーに由来する構造単位を含むことが好ましい。共重合体に含まれる疎水性モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよい、2種以上であってもよい。

[0043] 疎水性モノマーとしては、炭素数1～20のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、芳香環を有する(メタ)アクリレート(例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等)、スチレン、及びスチレン誘導体が挙げられる。

[0044] 疎水性モノマーに由来する構造単位の含有量は、未架橋ポリマーの全量に対し、60質量%～95質量%であることが好ましく、65質量%～90質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることがさらに好ましい。

[0045] 未架橋ポリマーは、カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位と、炭素数1～20のアルキル基を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位及び芳香環を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位の少なくとも一方と、を含むランダム共重合体であることが好ましく、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と、芳香環を有する(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、を含むランダム共重合体であることがより好ましく、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と、ベンジル(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、を含む共重合体であることがさらに好ましい。

[0046] 未架橋ポリマーの重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、特に制限されないが、白色顔料の分散性の観点から、3,000～300,000であることが好ましく、5,000～200,000であることがより好ましく、7,000～100,000がさらに好ましい。

[0047] 架橋ポリマーの重量平均分子量の好ましい範囲も、未架橋ポリマーの重量

平均分子量の好ましい範囲と同様である。

[0048] 未架橋ポリマーを架橋する際に用いる架橋剤は、未架橋のポリマー（例えば、カルボキシ基を有するポリマー）との反応部位を2つ以上有する化合物であることが好ましい。架橋剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

[0049] 架橋剤と、未架橋ポリマーとの好ましい組み合わせは、2つ以上のエポキシ基を有する化合物（すなわち、2官能以上のエポキシ化合物）と、カルボキシ基を有するポリマーとの組み合わせである。この組み合わせでは、エポキシ基とカルボキシ基との反応により架橋構造が形成される。架橋剤による架橋構造の形成は、未架橋のポリマーによって顔料を分散させた後に行われることが好ましい。

[0050] 2官能以上のエポキシ化合物としては、例えば、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、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジ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、ジ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及びトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが挙げられる。

[0051] 中でも、2官能以上のエポキシ化合物は、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、又はトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

[0052] 架橋剤は、市販品であってもよい。

市販品としては、例えば、Denacol EX-321、EX-821、EX-830、EX-850及びEX-851（ナガセケムテックス社製）が挙げられる。

[0053] 架橋剤における反応部位（例えば、エポキシ基）と、未架橋のポリマーにおける反応部位（例えば、カルボキシ基）と、のモル比は、架橋反応速度及び架橋後の分散安定性の観点から、1:1、1~1:10が好ましく、1:

1. 1～1：5がより好ましく、1：1、1～1：3がさらに好ましい。

[0054] ブロックポリマー

ブロックポリマーとは、ブロック共重合体ともいい、少なくとも2つのポリマーが分子中で結合している共重合体である。

[0055] ブロックポリマーは、疎水性モノマーに由来する構造単位と、アニオン性基を含有するモノマー（以下、「アニオン性基含有モノマー」）に由来する構造単位と、を含むことが好ましい。

[0056] ブロックポリマーに含まれる疎水性モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ブロックポリマーに含まれるアニオン性基含有モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0057] 疎水性モノマーに由来する構造単位としては、芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物、及び、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0058] 疎水性モノマーに由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して35質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～95質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることがさらに好ましい。

[0059] 疎水性モノマーは、顔料との吸着性の観点から、芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましく、炭素数6以上の脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物を含むことがさらに好ましい。

[0060] 芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物に由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80質量%であることがより好ましく、30質量%～70質量%であることがさらに好ましく、30質量%～60質量%であることがさらに好ましい。

[0061] 疎水性モノマーに由来する構造単位は、炭素数1～20のアルキル基を有

する（メタ）アクリレートを含むことも好ましい。アルキル基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。

[0062] 炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート及びオクチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0063] 炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80質量%であることがより好ましく、30質量%～70質量%であることがさらに好ましく、40質量%～60質量%であることが特に好ましい。

[0064] アニオン性基含有モノマーに由来する構造単位において、アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、ホスホン酸基及びホスホン酸基の塩が挙げられる。

[0065] 塩における対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン；カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；及びアンモニウムイオンが挙げられる。

[0066] 中でも、アニオン性基は、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩であることが好ましい。アニオン性基含有モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びクロトン酸が挙げられる。中でも、アニオン性基含有モノマーは、（メタ）アクリル酸であることが好ましい。

[0067] アニオン性基含有モノマーに由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～25質量%であることがより好ましく、3質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

- [0068] インクに含まれるポリマーがブロックポリマーであるか否かについては、例えば、以下の方法で判定することができる。まず、インクに対して溶剤抽出等の分離方法を用いて、ポリマーを分離する。分離したポリマーについて、核磁気共鳴法（NMR）、赤外分光法（IR）、熱分析法等の各種分析方法を用いて分析し、ガラス転移温度等の物性を測定することにより、ブロックポリマーであるか否かを総合的に判定することができる。
- [0069] ブロックポリマーの重量平均分子量（Mw）は、特に制限されないが、顔料の分散性の観点から、3,000～100,000であることが好ましく、5,000～80,000であることがより好ましく、10,000～60,000がさらに好ましい。
- [0070] 白色顔料と、顔料分散剤との混合比は、質量基準で、1：0.02～1：2が好ましく、1：0.03～1：1.5がより好ましく、1：0.04～1：1がさらに好ましい。
- [0071] 顔料を分散するための分散装置としては、公知の分散装置を用いることができ、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ロールミル、ジェットミル、ペイントシェイカー、アトライター、超音波分散機及びディスパーが挙げられる。
- [0072] （樹脂粒子）
- 準備工程で準備する白色インクは、画像記録物のラミネート強度を向上させる観点から、少なくとも1種の樹脂粒子を含むことが好ましい。白色インクは、顔料分散剤とは別に、樹脂からなる粒子である樹脂粒子を含有することが好ましい。
- [0073] 第1下地インクが付与された基材上に、白色インクを付与した場合に、第1下地インクに含まれる凝集剤が、白色インクに含まれる樹脂粒子と接触し、樹脂粒子の分散を不安定化させることにより、白色インクの粘度が上昇する。これにより、白色インクが基材上に定着し、画像記録物のラミネート強度が向上する。
- [0074] 樹脂粒子を構成する樹脂は、水不溶性ポリマーであることが好ましい。水

不溶性ポリマーにおける「水不溶性」とは、25℃の蒸留水100gに対する溶解量が2g未満である性質を意味する。

[0075] 樹脂粒子は、アクリル樹脂からなる粒子（以下、「アクリル樹脂粒子」という）及びウレタン樹脂からなる粒子（以下、「ウレタン樹脂粒子」ともいう）の少なくとも一方を含むことが好ましく、アクリル樹脂粒子を含むことが好ましい。

[0076] 樹脂粒子は、自己分散性の樹脂粒子であることが好ましい。

[0077] 自己分散性の樹脂粒子としては、例えば、特開2016-188345号公報の段落0062～0076、国際公開第2013/180074号の段落0109～0140等に記載の樹脂粒子が挙げられる。

[0078] 樹脂粒子における樹脂の重量平均分子量（Mw）は、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～200,000であることがより好ましく、5,000～100,000であることがさらに好ましい。

[0079] 樹脂粒子の平均粒子径は、吐出安定性の観点から、1nm～200nmであることが好ましく、3nm～200nmであることがより好ましく、5nm～50nmであることがさらに好ましい。なお、樹脂粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置（例えば、日機装社製の製品名「ナノトラックUPA-EX150」）を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定することにより求められるものである。

[0080] 白色インクが樹脂粒子を含有する場合、樹脂粒子の含有量は、白色インクの全量に対して0.1質量%～15質量%であることが好ましく、0.5質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～8質量%であることがさらに好ましく、2質量%～5質量%であることがさらに好ましい。

[0081] （界面活性剤）

白色インクは、吐出安定性を向上させる観点から、少なくとも1種の界面活性剤を含有していることが好ましい。また、白色インクの表面張力が、下地層の表面エネルギーよりも低くなるよう制御するため、界面活性剤の種類及び含有量を適切に調整することが好ましい。

- [0082] 界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及びベタイン系界面活性剤のいずれであってもよい。また、界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤であってもよい。
- [0083] 中でも、吐出安定性を向上させる観点から、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤を含むことが好ましく、アセチレングリコール系界面活性剤を含むことがより好ましい。特に、白色インクの表面張力を、下地層の表面エネルギーよりも低くする観点から、界面活性剤は、シリコーン系界面活性剤を含むことが好ましく、アセチレングリコール系界面活性剤とシリコーン系界面活性剤との併用がより好ましい。
- [0084] アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのアルキレンオキシド付加物が挙げられる。
- [0085] アセチレングリコール系界面活性剤の市販品としては、日信化学工業社製のサーフィノール104等のサーフィノールシリーズ、日信化学工業社製のオルフィンE1010等のEシリーズが挙げられる。
- [0086] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、ポリシロキサン化合物が挙げられる。シリコーン系界面活性剤は、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部に有機基を導入した変性ポリシロキサン化合物であることが好ましい。変性としては、ポリエーテル変性、メチルスチレン変性、アルコール変性、アルキル変性、アラルキル変性、脂肪酸エステル変性、エポキシ変性、アミン変性、アミノ変性、及びメルカプト変性が挙げられる。ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部に複数種類の有機基を導入してもよい。中でも、アルカリ剥離性及び吐出安定性の観点から、シリコーン系界面活性剤は、ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物であることが好ましい。
- [0087] 界面活性剤の含有量は、白色インクの全量に対して、0.05質量%~4.0質量%が好ましく、0.1質量%~2.0質量%がより好ましく、0.

5質量%～1.5質量%がさらに好ましい。

[0088] アセチレングリコール系界面活性剤の含有量は、白色インクの全量に対して、0.1質量%～2.0質量%が好ましく、0.2質量%～1.0質量%がより好ましく、0.3質量%～1.0質量%がさらに好ましい。

[0089] シリコン系界面活性剤の含有量は、白色インクの全量に対して、0.1質量%～2.0質量%が好ましく、0.2質量%～1.0質量%がより好ましく、0.3質量%～1.0質量%がさらに好ましい。

[0090] (添加剤)

準備工程で準備する白色インクは、必要に応じて、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0091] (物性)

白色インクのpHは、吐出安定性を向上させる観点から、7～10であることが好ましく、7.5～9.5であることがより好ましい。pHは、pH計を用いて25℃で測定され、例えば、東亜DKK社製のpHメーター（型番「HM-31」）を用いて測定することができる。

[0092] 白色インクの粘度は、0.5mPa・s～30mPa・sであることが好ましく、2mPa・s～20mPa・sであることがより好ましく、2mPa・s～15mPa・sであることが好ましく、3mPa・s～10mPa・sであることがさらに好ましい。粘度は、粘度計を用いて25℃で測定され、例えば、東機産業社製のTV-22型粘度計を用いて測定することができる。

[0093] 白色インクの表面張力は、下地層の表面エネルギーよりも低くさせる観点から、50mN/m以下であることが好ましく、40mN/m以下であることがより好ましい。白色インクの表面張力の下限值は、吐出性の観点から、30mN/m以上であることが好ましい。表面張力は、表面張力計を用いてプレート法によって25℃で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「CBVP-Z」）を用いて測定することができる。

## [0094] [下地インク]

準備工程で準備する下地インクは、白色インクとは色相が異なるインクであれば特に限定されない。白色インクとは色相が異なるインクとしては、例えば、白色以外の色を呈する着色剤を含むインク（例えば、黒色インク、有彩色インク、メタリックインク等）、及び、無色透明のインクが挙げられる。無色透明のインクは、着色剤の含有量が少ないインクが好ましく、インクの固形分量に対する着色剤の含有割合が10質量%未満であるインクであることが好ましく、1質量%未満であるインクであることがより好ましい。下限値は特に制限されないが、例えば0質量%超である。なお、無色透明のインクは、着色剤を含まなくてもよい。この場合、インクの固形分量に対する着色剤の含有割合は0質量%である。

[0095] 下地インクは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0096] ラミネート強度を向上させる観点から、準備工程では、下地インクとして、凝集剤を含む第1下地インクを準備することが好ましい。また、所望の色画像を得るために、下地インクとして、白色顔料以外の着色剤を含む第2下地インクを準備することが好ましい。

[0097] 準備する下地インクは、第1下地インクのみであってもよく、第2下地インクのみであってもよく、第1下地インクと第2下地インクの両方であってもよい。また、第1下地インク及び第2下地インクは、それぞれ、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0098] 以下、第1下地インク及び第2下地インクの好ましい態様について説明する。

## [0099] &lt;&lt;第1下地インク&gt;&gt;

第1下地インクは、凝集剤を含むインクである。

[0100] 第1下地インクは、後述するように、基材の表面に付与することが好ましく、一般に「前処理液」とも呼ばれる。

## [0101] (凝集剤)

凝集剤は、第1下地インクによって形成される第1下地層の表面に付与さ

れるインク中の成分を凝集させる成分であれば特に限定されない。第1下地層の表面に白色インクを付与する場合には、凝集剤は、白色インク中の成分を凝集させる成分であることが好ましい。

[0102] 凝集剤は、多価金属化合物、有機酸、金属錯体、及びカチオン性ポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、有機酸を含むことがより好ましい。

[0103] ー多価金属化合物ー

多価金属化合物としては、周期表の第2族のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム）、周期表の第3族の遷移金属（例えば、ランタン）、周期表の第13族の金属（例えば、アルミニウム）及びランタニド類（例えば、ネオジム）の塩が挙げられる。

[0104] 上記金属の塩は、後述する有機酸の塩、硝酸塩、塩化物、又はチオシアン酸塩であることが好ましい。

[0105] 中でも、多価金属化合物は、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、安息香酸等）のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩；硝酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩；塩化カルシウム、塩化マグネシウム、又は、チオシアン酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩であることが好ましい。

[0106] 多価金属化合物は、第1下地インク中において、少なくとも一部が多価金属イオンと対イオンとに解離していることが好ましい。

[0107] ー有機酸ー

有機酸としては、酸性基を有する有機化合物が挙げられる。

[0108] 酸性基としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、及びカルボキシ基が挙げられる。

[0109] 中でも、インクの凝集速度の観点から、酸性基は、リン酸基又はカルボキシ基であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

[0110] 酸性基は、第1下地インク中において、少なくとも一部が解離していることが好ましい。

[0111] カルボキシ基を有する有機化合物としては、（メタ）アクリル酸、ポリ（

メタ) アクリル酸、酢酸、蟻酸、安息香酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸 (好ましくは、DL-リンゴ酸)、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、4-メチルフタル酸、乳酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸及びニコチン酸が挙げられる。

[0112] 中でも、インクの凝集速度の観点から、カルボキシ基を有する有機化合物は、2価以上のカルボン酸 (以下、多価カルボン酸ともいう。) であることが好ましく、ジカルボン酸であることがより好ましい。

[0113] 具体的には、多価カルボン酸は、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、フマル酸、酒石酸、4-メチルフタル酸、又はクエン酸であることが好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸又はクエン酸であることがより好ましい。これらの有機酸を2種以上組み合わせて用いることも好ましい態様である。

[0114] 有機酸は、 $pK_a$ が低い (例えば、1.0~5.0) ことが好ましい。これにより、カルボキシ基等の弱酸性の官能基で分散安定化しているインク中の顔料、樹脂粒子等の粒子の表面電荷を、より $pK_a$ の低い有機酸と接触させることにより減じ、分散安定性を低下させることができる。

[0115] 有機酸は、 $pK_a$ が低く、水に対する溶解度が高く、価数が2価以上であることが好ましい。また、有機酸は、インク中の粒子を分散安定化させている官能基 (例えば、カルボキシ基等) の $pK_a$ よりも低い $pH$ 領域に高い緩衝能を有することがより好ましい。

[0116] ー金属錯体ー

金属錯体は、金属元素として、ジルコニウム、アルミニウム、及びチタンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0117] 金属錯体は、配位子として、アセテート、アセチルアセトネート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、オクチレングリコレート、ブ

トキシアセチルアセトネート、ラクテート、ラクテートアンモニウム塩、及びトリエタノールアミネートからなる群より選択される少なくとも1種を含む金属錯体が好ましい。

[0118] 金属錯体は、市販品であってもよい。様々な有機配位子、特に金属キレート触媒を形成し得る様々な多座配位子が市販されている。そのため、金属錯体は、市販の有機配位子と金属とを組み合わせで調製した金属錯体であってもよい。

[0119] 金属錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-150」）、ジルコニウムモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムビスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-550」）、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-560」）、ジルコニウムアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-115」）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-100」）、チタンテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-401」）、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-200」）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-750」）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-700」）、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネート ビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-570」）、ジルコ

ニウムジブトキシ ビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-580」）、アルミニウムトリシアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス AL-80」）、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-310、315」）、チタントリエタノールアミネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-400」）、及び塩化ジルコニル化合物（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-126」）が挙げられる。

[0120] 中でも、金属錯体は、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-310、315」）、チタントリエタノールアミネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-400」）、又は塩化ジルコニル化合物（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-126」）であることが好ましい。

[0121] ーカチオン性ポリマー

また、第1下地インクは、凝集成分として1種又は2種以上のカチオン性ポリマーを含む形態であってもよい。カチオン性ポリマーは、第一級～第三級アミノ基、又は第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーの単独重合体、カチオン性モノマーと非カチオン性モノマーとの共重合体又は縮重合体であることが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態で用いてもよい。

カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピリジン塩、ポリアルキルアミノエチルアクリレート、ポリアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリビグアニド、ポリグアニド、ポリアリルアミン及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0122] カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、第1下地インクの粘度の観点から、小さい方が好ましい。第1下地インクをインクジェット記録方式で記録媒体に付与する場合には、1,000~500,000が好ましく、1,500~200,000がより好ましく、さらに好ましくは2,000~100,000である。重量平均分子量が1000以上であると凝集速度の観点で有利である。重量平均分子量が500,000以下であると吐出信頼性の点で有利である。ただし、第1下地インクをインクジェット記録方式以外の方法で記録媒体に付与する場合には、この限りではない。

[0123] 第1下地インクに含有される凝集剤は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0124] 凝集剤の含有量は、第1下地インクの全量に対して0.1質量%~40質量%であることが好ましく、0.1質量%~30質量%であることがより好ましく、1質量%~20質量%であることがさらに好ましく、1質量%~10質量%であることが特に好ましい。

[0125] (水)

第1下地インクは、水を含むことが好ましい。水の含有量は特に限定されず、例えば、第1下地インクの全量に対して、40質量%~70質量%である。

[0126] (その他の成分)

第1下地インクは、必要に応じ、凝集剤及び水以外のその他の成分を含んでいてもよい。第1下地インクに含有され得るその他の成分としては、有機溶剤、樹脂粒子、界面活性剤、固体湿潤剤、着色剤、コロイダルシリカ、無機塩、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤、水溶性高分子化合物（例えば、特開2013-001854号公報の段落0026~0080に記載された水溶性高分子化合物）等の公知の添加剤が挙げられる。

なお、第1下地インクは、第1下地インクの固形分量に対する着色剤の含有割合が10質量%未満であることが好ましく、1質量%未満であるインク

であることがより好ましい。下限値は特に制限されないが、例えば0質量%超である。また、第1下地インクは、着色剤を含まなくてもよい。この場合、インクの固形分量に対する着色剤の含有割合は0質量%である。

[0127] (物性)

第1下地インクのpHは、インクの凝集速度の観点から、0.1~4.5であることが好ましく、0.2~4.0であることがより好ましい。pHは、pH計を用いて25℃で測定され、例えば、東亜DKK社製のpHメーター（型番「HM-31」）を用いて測定することができる。

[0128] 第1下地インクの粘度は、インクの凝集速度の観点から、0.5 mPa·s~10 mPa·sであることが好ましく、1 mPa·s~5 mPa·sであることがより好ましい。粘度は、粘度計を用い、25℃で測定される値であり、例えば、東機産業社製のTV-22型粘度計を用いて測定することができる。

[0129] 第1下地インクの表面張力は、基材の表面エネルギーよりも低くさせる観点から、50 mN/m以下であることが好ましく、40 mN/m以下であることがより好ましい。第1下地インクの表面張力の下限值は、吐出性の観点から、30 mN/m以上であることが好ましい。表面張力は、表面張力計を用いてプレート法によって25℃で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「CBVP-Z」）を用いて測定することができる。

[0130] <<第2下地インク>>

第2下地インクは、白色顔料以外の着色剤を含むインクである。

[0131] (着色剤)

第2下地インクに含まれる着色剤は、白色顔料以外であれば特に限定されず、顔料であってもよく、染料であってもよい。

[0132] 中でも、着色剤は、耐久性（例えば、耐水性、耐光性等）の観点から、顔料であることが好ましい。以下、白色顔料以外の顔料を単に「着色顔料」という。

- [0133] 着色顔料は、有彩色顔料であってもよく、黒色顔料であってもよく、1種以上の有彩色顔料と1種以上の黒色顔料との組み合わせであってもよい。
- [0134] 有彩色顔料は、有彩色を呈する顔料であればよく、種類は特に限定されない。有彩色とは、色相、明度、及び彩度を併せ持つ色を意味する。
- [0135] 有彩色顔料としては、特に限定されず、例えば、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料、ブルー顔料、レッド顔料、グリーン顔料、オレンジ顔料及びバイオレット顔料が挙げられる。
- [0136] 有彩色顔料としては、具体的には、アゾ顔料、ジスアゾ顔料、縮合ジスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、キナクリドンキノロン顔料、アントラキノロン顔料、アミノアントラキノロン顔料、アントアントロン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、イソビオラントロン顔料、ベンズイミダゾロン顔料、インダントロン顔料、トリアリールカルボニウム顔料、ジケトピロロピロール顔料等の有機顔料が挙げられる。
- [0137] さらに詳しくは、有彩色顔料としては、
- C. 1. ピグメントレッド190、C. 1. ピグメントレッド224、C. 1. ピグメントバイオレット29等のペリレン顔料；
  - C. 1. ピグメントオレンジ43、C. 1. ピグメントレッド194等のペリノン顔料；C. 1. ピグメントバイオレット19、C. 1. ピグメントバイオレット42、C. 1. ピグメントレッド122、C. 1. ピグメントレッド192、C. 1. ピグメントレッド202、C. 1. ピグメントレッド207、ピグメントレッド209等のキナクリドン顔料；
  - C. 1. ピグメントレッド206、C. 1. ピグメントオレンジ48、C. 1. ピグメントオレンジ49等のキナクリドンキノロン顔料；
  - C. 1. ピグメントイエロー147等のアントラキノロン顔料；
  - C. 1. ピグメントレッド168等のアントアントロン顔料；
  - C. 1. ピグメントブラウン25、C. 1. ピグメントバイオレット32、C. 1. ピグメントオレンジ36、C. 1. ピグメントイエロー120、C

. I. ピグメントイエロー180、ピグメントイエロー181、C. I. ピグメントオレンジ62、C. I. ピグメントレッド185等のベンズイミダゾロン顔料；

C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー95、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー166、C. I. ピグメントオレンジ34、C. I. ピグメントオレンジ13、C. I. ピグメントオレンジ31、ピグメントレッド144、ピグメントレッド166、ピグメントレッド220、C. I. ピグメントレッド221、C. I. ピグメントレッド242、ピグメントレッド248、C. I. ピグメントレッド262、C. I. ピグメントブラウン23等の縮合ジスアゾ顔料；

C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー188等のジスアゾ顔料；

C. I. ピグメントレッド187、C. I. ピグメントレッド170、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントレッド48、ピグメントレッド53、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントレッド247等のアゾ顔料；

C. I. ピグメントブルー60等のインダントロン顔料；

C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン37、C. I. ピグメントグリーン58、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー75、ピグメントブルー15等のフタロシアニン顔料；

C. I. ピグメントブルー56、C. I. ピグメントブルー61等のトリアリールカルボニウム顔料；

C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット37等のジオキサジン顔料；

C. I. ピグメントレッド177等のアミノアントラキノン顔料；

C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C.

1. ピグメントレッド264、C. 1. ピグメントレッド272、C. 1. ピグメントオレンジ71、C. 1. ピグメントオレンジ73等のジケトピロロピロール顔料；  
C. 1. ピグメントレッド88等のチオインジゴ顔料；  
C. 1. ピグメントイエロー139、ピグメントオレンジ66等のイソインドリン顔料；ピグメントイエロー109、C. 1. ピグメントオレンジ61等のイソインドリノン顔料；  
C. 1. ピグメントオレンジ40、C. 1. ピグメントレッド216等のピラントロン顔料；及びC. 1. ピグメントバイオレット31等のイソピオラントロン顔料が挙げられる。

[0138] 黒色顔料は、黒色を呈する顔料であればよく、種類は特に限定されない。黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック及びチタンブラックが挙げられる。

[0139] 着色顔料の平均粒子径は、10nm～200nmであることが好ましく、10nm～150nmであることがより好ましく、10nm～110nmであることがさらに好ましい。平均粒子径が200nm以下であると色再現性が良好になり、さらに、インクジェット記録方式を用いて画像を記録する場合に吐出安定性が良好になる。一方、平均粒子径が10nm以上であると耐光性が良好になる。また、顔料の粒径分布は、広い粒径分布及び単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。なお、顔料の平均粒子径及び粒径分布は、粒度分布測定装置（例えば、日機装社製の製品名「ナノトラックUPA-EX150」）を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定することにより求められるものである。なお、顔料が顔料分散剤によって被覆されている場合には、顔料の平均粒子径とは、顔料分散剤に被覆された顔料の平均粒子径を意味する。

[0140] 着色顔料の含有量は、画像濃度、吐出性、及び再吐出性の観点から、第2下地インクの全量に対して、1質量%～15質量%であることが好ましく、2質量%～10質量%であることがより好ましい。

## [0141] (有機溶剤)

第2下地インクは、吐出性を向上させる観点から、有機溶剤を含有することが好ましい。特に、吐出性をより向上させる観点から、第2下地インクは、SP値が $24 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下の有機溶剤を含まないか、又は、SP値が $24 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下の有機溶剤の含有量が、第2下地インクの全量に対して、5質量%以下であることが好ましい。下限値は特に制限されないが、例えば0質量%超が挙げられる。

[0142] 本開示において、SP値とは、分子凝集エネルギーの平方根で表される値(溶解パラメータ)のことで、R. F. Fedors, *Polymer Engineering Science*, 14, p147~154 (1974)に記載の方法で算出した値である。SP値の単位は $\text{MP a}^{1/2}$ である。

[0143] 以下、有機溶剤及びそのSP値を例示する。括弧内の数値は、SP値を表す。

プロピレングリコール ( $27.6 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
エチレングリコール ( $30.3 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
ジエチレングリコール ( $30.6 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
トリエチレングリコール ( $27.8 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
トリプロピレングリコール ( $24.7 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
2-メチル-1,3-ブタンジオール ( $28.27 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
1,2-ペンタンジオール ( $28.64 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
1,5-ペンタンジオール ( $28.96 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
1,2-ヘキサジオール ( $21.3 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
1,6-ヘキサジオール ( $27.66 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
グリセリン ( $33.5 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
ジメチルホルムアミド ( $30.62 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
メタノール ( $28.17 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
イソプロピルアルコール ( $28.69 \text{ MP a}^{1/2}$ )  
トリエタノールアミン ( $32.27 \text{ MP a}^{1/2}$ )

ジプロピレングリコール (27.1 MP a<sup>1/2</sup>)  
エチレングリコールモノエチルエーテル (23.5 MP a<sup>1/2</sup>)  
エチレングリコールモノプロピルエーテル (21.8 MP a<sup>1/2</sup>)  
エチレングリコールモノブチルエーテル (22.1 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジエチレングリコールモノメチルエーテル (22.98 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジエチレングリコールモノエチルエーテル (22.4 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジエチレングリコールモノプロピルエーテル (21.9 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジエチレングリコールモノブチルエーテル (21.5 MP a<sup>1/2</sup>)  
トリエチレングリコールモノメチルエーテル (22.1 MP a<sup>1/2</sup>)  
トリエチレングリコールモノエチルエーテル (21.7 MP a<sup>1/2</sup>)  
トリエチレングリコールモノブチルエーテル (21.1 MP a<sup>1/2</sup>)  
プロピレングリコールモノメチルエーテル (23.0 MP a<sup>1/2</sup>)  
プロピレングリコールモノエチルエーテル (22.3 MP a<sup>1/2</sup>)  
プロピレングリコールモノプロピルエーテル (21.8 MP a<sup>1/2</sup>)  
プロピレングリコールモノブチルエーテル (21.4 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (21.3 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル (20.69 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジプロピレングリコールモノブチルエーテル (20.45 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジプロピレングリコールt-ブチルエーテル (19.98 MP a<sup>1/2</sup>)  
トリプロピレングリコールモノメチルエーテル (20.4 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (20.91 MP a<sup>1/2</sup>)  
エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル (20.46 MP a<sup>1/2</sup>)  
ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル (20.26 MP a<sup>1/2</sup>)

[0144] 有機溶剤の含有量は、第2下地インクの全量に対して、10質量%~50質量%であることが好ましく、20質量%~40質量%であることがより好ましい。

## [0145] (水)

第2下地インクは、水を含むことが好ましい。水の含有量は特に限定されず、例えば、第2下地インクの全量に対して、40質量%~70質量%である。

## [0146] (顔料分散剤)

第2下地インクは、着色顔料を含む場合、顔料分散剤を含むことが好ましい。なお、着色顔料として、顔料分散剤が存在しなくても水中で分散することが可能な自己分散性顔料を用いる場合には、第2下地インクは、顔料分散剤を含まなくてもよい。

[0147] 顔料分散剤の形態は特に限定されず、ランダムポリマー、ブロックポリマー、及びグラフトポリマーのいずれであってもよい。また、顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであってもよい。中でも、顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであることが好ましい。顔料分散剤が架橋構造を有するポリマーであると、顔料分散剤が着色顔料の表面から脱離にしにくいと考えられる。

[0148] 第2下地インクに含まれる顔料分散剤が架橋構造を有するポリマーである場合、架橋構造を有するポリマーの好ましい態様は、上記白色インクに含まれる顔料分散剤が架橋構造を有するポリマーである場合の好ましい態様と同様である。

[0149] 着色顔料と、顔料分散剤との混合比は、質量基準で、1:0.06~1:3が好ましく、1:0.125~1:2がより好ましく、1:0.125~1:1.5がさらに好ましい。

## [0150] (樹脂粒子)

第2下地インクは、画像記録物のラミネート強度を向上させる観点から、少なくとも1種の樹脂粒子を含むことが好ましい。第2下地インクは、顔料分散剤とは別に、樹脂からなる粒子である樹脂粒子を含有することが好ましい。

[0151] 第2下地インクに含まれる樹脂粒子の好ましい態様は、上記白色インクに

含まれる樹脂粒子の好ましい態様と同様である。

[0152] 第2下地インクが樹脂粒子を含有する場合、樹脂粒子の含有量は、第2下地インクの全量に対して0.1質量%~15質量%であることが好ましく、0.5質量%~10質量%であることがより好ましく、1質量%~8質量%であることがさらに好ましく、2質量%~6質量%であることがさらに好ましい。

[0153] (界面活性剤)

第2下地インクは、吐出安定性を向上させる観点から、少なくとも1種の界面活性剤を含有していることが好ましい。

[0154] 界面活性剤としては、白色インクに含まれ得る界面活性剤と同様の界面活性剤が挙げられる。

[0155] 界面活性剤の含有量は、第2下地インクの全量に対して、0.05質量%~4.0質量%が好ましく、0.1質量%~2.0質量%がより好ましく、0.5質量%~1.5質量%がさらに好ましい。

[0156] (添加剤)

第2下地インクは、必要に応じて、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0157] (物性)

第2下地インクのpHは、吐出安定性を向上させる観点から、7~10であることが好ましく、7.5~9.5であることがより好ましい。pHは、pH計を用いて25℃で測定され、例えば、東亜DKK社製のpHメーター(型番「HM-31」)を用いて測定することができる。

[0158] 第2下地インクの粘度は、0.5mPa・s~30mPa・sであることが好ましく、2mPa・s~20mPa・sであることがより好ましく、2mPa・s~15mPa・sであることが好ましく、3mPa・s~10mPa・sであることがさらに好ましい。粘度は、粘度計を用いて25℃で測定され、例えば、東機産業社製のTV-22型粘度計を用いて測定することができる。

[0159] 第2下地インクの表面張力は、基材又は第1下地層の表面エネルギーよりも低くさせる観点から、 $50\text{ mN/m}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ mN/m}$ 以下であることがより好ましい。第2下地インク及び白色インクの表面張力はいずれも、 $50\text{ mN/m}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ mN/m}$ 以下であることがより好ましい。第2下地インクの表面張力の下限値は、吐出性の観点から、 $25\text{ mN/m}$ 以上であることが好ましく、 $30\text{ mN/m}$ 以上であることがより好ましい。表面張力は、表面張力計を用いてプレート法によって $25^\circ\text{C}$ で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「CBVP-Z」）を用いて測定することができる。

[0160] <下地層形成工程>

本開示の画像記録方法は、基材上に、下地インクを付与して、下地層を形成する工程を含む。

[0161] 下地層形成工程の第1態様として、下地インクのうち少なくとも1種が上記第1下地インクである態様が挙げられる。その際、下地層形成工程は、基材上に第1下地インクを付与して、第1下地層を形成する工程を含むことが好ましい。基材の表面に第1下地インクを付与してもよく、基材上に他の層を形成した後に、他の層の表面に第1下地インクを付与してもよい。第1下地インクは、凝集剤を含み、後から付与されるインクを凝集させる機能を有することから、基材の表面に付与されることが好ましい。

[0162] 下地層形成工程の第2態様として、下地インクのうち少なくとも1種は、上記第2下地インクである態様が挙げられる。その際、下地層形成工程は、基材上に第2下地インクを付与して、第2下地層を形成する工程を含むことが好ましい。基材の表面に第2下地インクを付与してもよく、基材上に他の層を形成した後に、他の層の表面に第2下地インクを付与してもよい。ラミネート強度をより向上させる観点から、第2下地インクは、基材上に形成された第1下地層の表面に付与されることが好ましい。

[0163] (基材)

基材の種類は特に限定されず、公知の基材を使用することができる。基材

は、浸透性基材であってもよく、非浸透性基材であってもよい。

[0164] ラミネート体を得る目的からは、基材は、非浸透性基材であることが好ましい。

[0165] 本開示において、非浸透性基材における非浸透性とは、ASTM D570-98(2018)に準拠して測定された24時間での吸水率が2.5%以下である性質をいう。ここで、吸水率の単位である「%」は、質量基準である。上記吸水率は、1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましい。

[0166] 非浸透性基材の材質としては、例えば、ガラス、金属（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）及び樹脂（例えば、ポリ塩化ビニル、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ナイロン、アクリル樹脂等）が挙げられる。

[0167] 非浸透性基材の材質は、樹脂であることが好ましい。

中でも、汎用性の点から、非浸透性基材の材質は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、アクリル樹脂、又はポリ塩化ビニルであることが好ましい。

[0168] 非浸透性基材の形状は、シート状（フィルム状）又は板状であることが好ましい。このような形状を有する非浸透性基材としては、ガラス板、金属板、樹脂シート（樹脂フィルム）、プラスチックがラミネートされた紙、金属がラミネート又は蒸着された紙、及び、金属がラミネート又は蒸着されたプラスチックシート（プラスチックフィルム）が挙げられる。

[0169] 樹脂製の非浸透性基材としては、樹脂シート（樹脂フィルム）が挙げられ、具体的には、食品等を包装する軟包装材、及び、量販店のフロア案内用のパネルが挙げられる。

[0170] 非浸透性基材としては、シート状（フィルム状）又は板状の非浸透性基材以外にも、非浸透性を有する繊維によって形成された、テキスタイル（織物

) 及び不織布も挙げられる。

[0171] 基材の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1,000\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $800\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

[0172] 基材には、親水化処理が施されてもよい。親水化処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理（例えばUV処理）及び火炎処理が挙げられるが、これらに限定されるものではない。コロナ処理は、例えば、コロナマスター（製品名「PS-10S」、信光電気計装社製）を用いて行うことができる。コロナ処理の条件は、基材の種類等に応じて適宜選択すればよい。

[0173] （下地インクの付与方法）

下地インクの付与方法は特に限定されず、塗布法、浸漬法、インクジェット記録方式等の公知の方法が挙げられる。

[0174] 塗布法としては、例えば、バーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター等を用いた公知の塗布方法が挙げられる。

[0175] 下地インクとして、第1下地インクを用いる場合には、第1下地インクを基材上の全面に付与することが好ましい。基材上の全面に付与可能であるため、第1下地インクの付与方法は、塗布法、浸漬法、及びインクジェット記録方式のいずれであってもよい。

[0176] 下地インクとして、第2下地インクを用いる場合には、高精細な画像を記録できる観点から、第2下地インクは、インクジェット記録方式を用いて付与することが好ましい。

[0177] インクジェット記録方式におけるインクの吐出方式には特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用して

インクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式のいずれであってもよい。

[0178] インクジェット記録方式としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に利用することができる。インクジェット記録方式として、特開2003-306623号公報の段落番号0093~0105に記載の方法も適用できる。

[0179] インクジェット記録方式によるインクの付与は、インクジェットヘッドのノズルからインクを吐出することにより行われる。

[0180] インクジェット記録方式としては、短尺のシリアルヘッドを、被記録媒体の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、被記録媒体の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式と、がある。

[0181] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に被記録媒体を走査させることで被記録媒体の全面に画像記録を行なうことができる。ライン方式では、シャトル方式における、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、シャトル方式と比較して、キャリッジの移動と被記録媒体との複雑な走査制御が不要になり、被記録媒体だけが移動する。このため、ライン方式によれば、シャトル方式と比較して、画像記録の高速化が実現される。

[0182] 下地インクの付与は、300 dpi以上（より好ましくは600 dpi以上、さらに好ましくは800 dpi以上）の解像度を有するインクジェットヘッドを用いて行うことが好ましい。ここで、dpiは、dot per inchの略であり、1 inch（1インチ）は2.54 cmである。

[0183] 下地インクの液滴量は、高精細な画像を得る観点から、1 pL（ピコリットル）～10 pLが好ましく、1.5 pL～6 pLがより好ましい。また、

画像のムラ、連続階調のつながりを改良する観点から、異なる液滴量を組み合わせ吐出することも有効である。

[0184] (乾燥工程)

下地層形成工程は、下地インクを付与した後、下地インクを加熱乾燥させる工程（以下、「乾燥工程」ともいう）を含むことが好ましい。

[0185] 乾燥工程における乾燥手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

[0186] 乾燥工程における乾燥方法としては、例えば、基材の下地インクが付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法；基材の下地インクが付与された面に温風又は熱風をあてる方法；基材の下地インクが付与された面又は下地インクが付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法；及び、これらを組み合わせた方法が挙げられる。

[0187] 乾燥工程における加熱温度は、35℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましい。加熱温度の上限値は特に制限はないが、100℃が好ましく、90℃がより好ましく、70℃がさらに好ましい。

[0188] 乾燥工程における加熱時間は特に制限されないが、0.5秒～60秒が好ましく、0.5秒～20秒がより好ましく、0.5秒～10秒がさらに好ましい。

[0189] 具体的に、下地インクとして第1下地インクを用いた場合には、第1下地インクを付与した後に、第1下地インクを乾燥させる工程を含むことが好ましい。

[0190] 第1下地インクを付与した後に、第1下地インクを乾燥させることにより、第1下地層に含まれる液体成分の量（以下、「液体成分残存量」ともいう）を低下させることができる。第1下地層の表面に白色インクを付与する場合に、白色インク層を形成する工程を開始する時点（すなわち、白色インクの付与を開始する時点）において、第1下地層に含まれる液体成分残存量は、0.2g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、0.15g/m<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。同様に、第1下地層の表面に第2下地インクを付与する

場合に、第2下地インクの付与を開始する時点において、第1下地層に含まれる液体成分残存量は、 $0.2 \text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.15 \text{ g/m}^2$ 以下であることがより好ましい。第1下地層に含まれる液体成分残存量の下限値は特に限定されず、例えば、 $0 \text{ g/m}^2$ である。

[0191] 第1下地層に含まれる液体成分残存量が $0.2 \text{ g/m}^2$ 以下であると、第1下地層上に形成されるインク層（例えば、第2下地層、白色インク層）との密着性が向上し、結果として、ラミネート強度が向上する。

[0192] また、下地インクとして第2下地インクを用いた場合には、第2下地インクを付与した後に、第2下地インクを乾燥させる工程を含むことが好ましい。

[0193] 第2下地インクを付与した後に、第2下地インクを乾燥させることにより、第2下地層に含まれる液体成分残存量を低下させることができる。第2下地層の表面に白色インクを付与する場合に、白色インク層を形成する工程を開始する時点（すなわち、白色インクの付与を開始する時点）において、第2下地層に含まれる液体成分残存量は、 $0.2 \text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.15 \text{ g/m}^2$ 以下であることがより好ましく、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 以下であることがさらに好ましい。第2下地層に含まれる液体成分残存量の下限値は特に限定されず、例えば、 $0 \text{ g/m}^2$ である。

[0194] 第2下地層に含まれる液体成分残存量が $0.2 \text{ g/m}^2$ 以下であると、第2下地層上に形成されるインク層（例えば、白色インク層）との密着性が向上し、結果として、ラミネート強度が向上する。

[0195] ここで、液体成分とは、水及び有機溶剤を意味する。

[0196] 液体成分残存量は、以下の方法で算出される。

[0197] 基材上に、下地インクを付与した後に、下地インクを乾燥させ、下地層を形成する。下地層が形成された後、白色インクを付与する直前の状態の基材を、一定サイズに切り取る。下地層をメタノールで抽出する。抽出された液に含まれる、有機溶剤の量をガスクロマトグラフィーで測定する。抽出に用いたメタノールの量を除き、液体成分残存量を測定する。

[0198] <白色インク層形成工程>

本開示の画像記録方法は、下地層の表面に、白色インクをインクジェット記録方式で付与して、白色インク層を形成する工程を含む。インクジェット記録方式の詳細については、下地インクの付与方法におけるインクジェット記録方式と同様である。

[0199] 白色インク層形成工程の第1態様として、第1下地層の表面に白色インクを付与する態様が挙げられる。その際、第1下地層の表面エネルギーは、 $40\text{ mN/m}$ ～ $90\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $45\text{ mN/m}$ ～ $85\text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $45\text{ mN/m}$ ～ $55\text{ mN/m}$ であることがさらに好ましい。第1下地層の表面エネルギーが上記範囲であることにより、第1下地層と白色インク層との密着性が向上し、結果として、ラミネート強度が向上する。

[0200] 白色インク層形成工程の第2態様として、第2下地層の表面に白色インクを付与する態様が挙げられる。その際、第2下地層の表面エネルギーは、 $45\text{ mN/m}$ ～ $60\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $45\text{ mN/m}$ ～ $55\text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $45\text{ mN/m}$ ～ $50\text{ mN/m}$ であることがさらに好ましい。第2下地層の表面エネルギーが上記範囲であることにより、第2下地層と白色インク層との密着性が向上し、結果として、ラミネート強度が向上する。

[0201] 白色インク層の表面エネルギーは、 $40\text{ mN/m}$ ～ $60\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $45\text{ mN/m}$ ～ $55\text{ mN/m}$ であることがより好ましい。白色インク層の表面エネルギーが上記範囲であると、白色インク層とラミネート基材との密着性が向上し、結果として、ラミネート強度が向上する。

[0202] 表面エネルギーは、Owens-Wendtの方法によって算出される。下地層及びインク層の表面エネルギーの具体的な算出方法は、以下のとおりである。以下では、下地層の表面エネルギーの算出方法について記載し、インク層の表面エネルギーの算出方法では、下地層をインク層に読み替えるものとする。

[0203] 基材上への下地層の形成が終了した直後に、下地層が形成された基材のサンプルを切り取る。下地層の形成が終了した時点とは、例えば、乾燥工程を行った場合には、乾燥工程の終了時を意味する。切り取ったサンプルについて、30分以内に、接触角計を用いて、下地層の表面に対する水及びジヨードメタンの接触角をそれぞれ測定する。接触角計としては、例えば、協和界面科学社製の製品名「DM-501」を用いることができる。

下地層の表面に対する水及びジヨードメタンの接触角の測定値と、水及びジヨードメタンの分散成分及び極性成分とを用いて、Owens-Wendtの方法により、下地層の表面エネルギーを算出する。

Owens-Wendtの方法は、D.K.Owens, and, R.C.Wendt, Journal of applied polymer science Vol.13, PP.1741-1747, (1969)に記載されている。

[0204] 以下、具体的な算出方法について説明する。固体表面（ここでは、下地層）に対して液体を滴下した際に、固体表面と液体との界面における各パラメータについて、以下の式が成り立つ。

下記式1は、Youngの式として知られている。

下記式2は、Dupreの式として知られている。

下記式3、式4、及び式5は、Owens-Wendtの方法による式として知られている。

$$[0205] \quad \gamma_s = \gamma_L \cos \theta + \gamma_{sL} \quad \dots (1)$$

$$W = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{sL} \quad \dots (2)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^h \quad \dots (3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^h \quad \dots (4)$$

$$W = 2 (\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2 (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} \quad \dots (5)$$

[0206] 式1～式5中、各記号の詳細は以下のとおりである。

$\theta$ …下地層の表面に対する液体の接触角

$\gamma_s$ …下地層の表面エネルギー

$\gamma_L$ …液体の表面エネルギー

$\gamma_{sL}$ …下地層と液体との界面エネルギー

W…接着仕事

$\gamma_s^d$ …下地層の表面エネルギーの分散成分

$\gamma_s^h$ …下地層の表面エネルギーの極性成分

$\gamma_L^d$ …液体の表面エネルギーの分散成分

$\gamma_L^h$ …液体の表面エネルギーの極性成分

[0207] 上記式1～式5より、下記式6が得られる。

$$(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2} = \gamma_L (1 + \cos \theta) / 2 \dots (6)$$

[0208] 式6における液体として、水とジヨードメタンを用い、式6A及び式6Bとする。

$$(\gamma_s^d \gamma_{L1}^d)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_{L1}^h)^{1/2} = \gamma_{L1} (1 + \cos \theta 1) / 2 \dots (6A)$$

$$(\gamma_s^d \gamma_{L2}^d)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_{L2}^h)^{1/2} = \gamma_{L2} (1 + \cos \theta 2) / 2 \dots (6B)$$

[0209] 式6A及び式6B中、各記号の詳細は以下のとおりである。

$\theta 1$ …下地層の表面に対する水の接触角

$\theta 2$ …下地層の表面に対するジヨードメタンの接触角

$\gamma_{L1}$ …水の表面エネルギー (72.8 mN/m)

$\gamma_{L1}^d$ …水の表面エネルギーの分散成分 (21.8 mN/m)

$\gamma_{L1}^h$ …水の表面エネルギーの極性成分 (51.0 mN/m)

$\gamma_{L2}$ …ジヨードメタンの表面エネルギー (50.8 mN/m)

$\gamma_{L2}^d$ …ジヨードメタンの表面エネルギーの分散成分 (50.8 mN/m)

$\gamma_{L2}^h$ …ジヨードメタンの表面エネルギーの極性成分 (0 mN/m)

なお、括弧内の値は、文献に記載の値である。

[0210] 式6A及び式6Bに、 $\theta 1$ 、 $\theta 2$ 、 $\gamma_{L1}$ 、 $\gamma_{L1}^d$ 、 $\gamma_{L1}^h$ 、 $\gamma_{L2}$ 、 $\gamma_{L2}^d$ 、及び $\gamma_{L2}^h$ を代入することによって、 $\gamma_s^d$ と $\gamma_s^h$ が算出される。

$\theta 1$ 及び $\theta 2$ として、上記測定方法による測定値を用いる。

[0211] 式3に、算出された $\gamma_s^d$ 及び $\gamma_s^h$ を代入することにより、下地層の表面エ

エネルギー  $\gamma_s$  を算出する。

[0212] <下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との関係>

本開示の画像記録方法では、下地層の表面エネルギーは、白色インクの表面張力よりも高い。基材上に第1下地層を形成し、第1下地層の表面に白色インクを付与する場合には、第1下地層の表面エネルギーが、白色インクの表面張力よりも高い。また、基材上に第1下地層及び第2下地層をこの順に形成し、第2下地層の表面に白色インクを付与する場合には、第2下地層の表面エネルギーが、白色インクの表面張力よりも高い。白色インクが下地層の表面で濡れ拡がりやすく、下地層と白色インク層との密着性に優れ、結果として、ラミネート強度に優れた画像記録物が得られる。

[0213] ラミネート強度をより向上させる観点から、下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との差は、 $3\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $5\text{ mN/m} \sim 50\text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $8\text{ mN/m} \sim 30\text{ mN/m}$ であることがさらに好ましく、 $10\text{ mN/m} \sim 20\text{ mN/m}$ であることが特に好ましい。

基材上に第1下地層を形成し、第1下地層の表面に白色インクを付与する場合には、第1下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との差は、 $3\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $5\text{ mN/m} \sim 50\text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $8\text{ mN/m} \sim 30\text{ mN/m}$ であることがさらに好ましく、 $10\text{ mN/m} \sim 20\text{ mN/m}$ であることが特に好ましい。

基材上に第1下地層及び第2下地層をこの順に形成し、第2下地層の表面に白色インクを付与する場合には、第2下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との差は、 $3\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $5\text{ mN/m} \sim 50\text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $7\text{ mN/m} \sim 25\text{ mN/m}$ であることがさらに好ましく、 $10\text{ mN/m} \sim 20\text{ mN/m}$ であることが特に好ましい。

[0214] [ラミネート体の製造方法]

本開示の画像記録方法によれば、基材と基材上に記録された画像とを備え

る画像記録物であって、上記画像上にラミネート用基材をラミネートした場合のラミネート強度に優れる画像記録物を製造できる。

[0215] したがって、本開示の画像記録方法は、上記画像記録物と、画像記録物の画像が記録されている側にラミネートされたラミネート用基材と、を備えるラミネート体の製造に好適に用いられる。

[0216] 本開示の一形態であるラミネート体の製造方法は、上記画像記録方法により、基材と基材上に配置された画像とを備える画像記録物を得る工程と、画像記録物の画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程と、を含む。

[0217] 本開示の一形態であるラミネート体の製造方法によれば、画像記録物とラミネート用基材とのラミネート強度に優れるラミネート体を製造できる。

[0218] 画像記録物を得る工程については、本開示の画像記録方法を参照できる。  
ラミネート体を得る工程は、画像が記録された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程である。

[0219] ラミネート用基材は、樹脂基材であることが好ましい。樹脂基材としては特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂からなる基材が挙げられる。

[0220] 樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂をシート状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材は、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、又は、ポリアミドを含むことが好ましい。

[0221] 樹脂基材の形状は特に限定されないが、シート状の樹脂基材であることが好ましい。樹脂基材の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0222] ラミネート体を得る工程では、ラミネート用基材を、画像が記録された側に、直接ラミネートしてもよいし、他の層（例えば接着層）を介してラミネートしてもよい。

[0223] ラミネート用基材を、画像が記録された側に、直接ラミネートする場合のラミネートは、熱圧着、熱融着等の公知の方法によって実施できる。

[0224] また、ラミネート用基材を、画像が記録された側に接着層を介してラミネートする場合のラミネートは、例えば、画像が記録された側に接着剤を塗布した後、ラミネート用基材を載せ、次いで、画像記録物とラミネート用基材とを貼り合わせる方法によって実施できる。

[0225] また、画像が記録された側に接着層を介してラミネートする場合のラミネートは、押し出しラミネート（即ち、サンドイッチラミネート）等の方法によっても実施できる。

[0226] 接着層は、イソシアネート化合物を含むことが好ましい。接着層がイソシアネート化合物を含む場合には、この接着層と画像との密着性がより向上するため、ラミネート強度をより向上させることができる。

## 実施例

[0227] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0228] [第1下地インク（前処理液）の調製]

第1下地インクを調製するにあたり、あらかじめ、樹脂粒子Aの水分散液を調製した。

[0229] ー樹脂粒子Aの水分散液の調製

攪拌機及び冷却管を備えた1000mlの三口フラスコに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（62質量%水溶液、東京化成工業社製）3.0g及び水376gを加え、窒素雰囲気下で90℃に加熱した。加熱された三口フラスコ中の混合溶液に、水20gに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液（Aldrich社製）11.0gを溶解した溶液Aと、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（富士フィルム和光純薬工業社製）12.5g、アクリル酸2-(2-エトキシエトキシ)エチル（東京化成工業社製）5.0g、ベンジルアクリレート（東京化成工業社製）17.0g、及びスチレン（St；富士フィルム和光純薬工業社製）10.0gを混合した溶液Bと、水40gに過硫酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬工業社製）6.0gを溶解した溶液Cと、を3時間か

けて同時に滴下した。滴下終了後、さらに3時間反応させることにより、樹脂粒子Aの水分散液（固形分濃度：10.1質量%）500gを得た。

樹脂粒子Aは、アクリル樹脂の粒子であり、ガラス転移温度は26℃であった。また、樹脂粒子Aの重量平均分子量は、69000であった。

[0230]（第1下地インクP11）

下記の各成分を混合し、第1下地インクP11を調製した。

- ・凝集剤：マロン酸（富士フィルム和光純薬社製） … 2質量%
- ・凝集剤：グルタル酸（富士フィルム和光純薬社製） … 2質量%
- ・トリイソプロパノールアミン（TIPA）（富士フィルム和光純薬社製）  
… 0.5質量%
- ・樹脂粒子Aの水分散液 … 樹脂粒子Aの固形分量として8質量%
- ・1,2-プロパンジオール（富士フィルム和光純薬社製） … 10質量%
- ・消泡剤（製品名「TSA-739」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） … 消泡剤の固形分量として0.01質量%
- ・アセチレングリコール系界面活性剤（製品名「オルフィンE1010」、日信化学工業社製） … 0.5質量%
- ・水 … 第1下地インク全体で100質量%となる残量

[0231]（第1下地インクP12）

第1下地インクP11の組成に、シリコーン系界面活性剤（製品名「BYK-3450」、BYK社製）1.0質量%を加えて、水の含有量を減らし、第1下地インクP12を調製した。

[0232]（第1下地インクP13）

第1下地インクP11の組成に、シリコーン系界面活性剤（製品名「BYK-3450」、BYK社製）0.5質量%を加えて、水の含有量を減らし、第1下地インクP13を調製した。

[0233]（第1下地インクP14）

第1下地インクP11に含まれるアセチレングリコール系界面活性剤を、アセチレングリコール系界面活性剤（製品名「E1020」、日信化学工業社製）に変更し、第1下地インクP14を調製した。

[0234]（第1下地インクP15）

第1下地インクP11に含まれるアセチレングリコール系界面活性剤を、湿潤分散剤（製品名「DISPERBYK-198」、ビッケミー・ジャパン社製）に変更し、第1下地インクP15を調製した。

[0235] [第2下地インクの調製]

表1に示す各成分と、水と、を混合し、顔料濃度が3質量%である第2下地インクC21～C25を調製した。各成分の含有量（質量%）は、表1に記載のとおりである。水の含有量は、表1では省略しているが、第2下地インクの合計含有量が100質量%となる残量である。

[0236] 表1に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

[0237] ・シアン顔料分散液：シアン顔料（C. I. ピグメントブルー15：3）が架橋ポリマーによって分散された分散液（製品名「APD4000Cyan」、顔料濃度20.0質量%、FUJIFILM Imaging Colorants社製）

・PG：プロピレングリコール

・PGmME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

・樹脂粒子の水分散液：スチレンアクリル樹脂粒子の水分散液（製品名「Neocryl A1091」、固形分濃度45.0質量%、DSM社製）

・アセチレングリコール系界面活性剤：製品名「オルフィンE1010」、日信化学工業社製

・シリコーン系界面活性剤：製品名「BYK-3450」、BYK社製

・フッ素系界面活性剤：製品名「CapstoneFS-50」、デュポン社製）

・コロイダルシリカ：製品名「スノーテックスXS」、固形分濃度20質量%、日産化学社製

## [0238] [表1]

	C21	C22	C23	C24	C25
シアン顔料分散液	15	15	15	15	15
PG	26	22	26	26	26
PGmME	—	6	—	—	—
樹脂粒子の水分散液	5	5	5	5	5
アセチレングリコール系界面活性剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリコーン系界面活性剤	0.5	—	—	1	—
フッ素系界面活性剤	—	0.2	—	—	0.5
コロイダルシリカ	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
表面張力(mN/m)	32.5	30.1	38.4	28.8	28.2

## [0239] [白色インクの調製]

白色インクを調製するにあたり、あらかじめ白色顔料分散液を調製した。

## [0240] (ブロックポリマーの調製)

攪拌機、逆流コンデンサー、温度計、及び窒素導入管を取り付けた1 Lセパラブルフラスコの反応装置に、ジエチレングリコールジメチルエーテル266質量部、2-アイオド-2-シアノプロパン6.2質量部、メチルメタクリレート(MMA)120質量部、アクリル酸(AA)28.8、シクロヘキシルメタクリレート(CHMA)67.2質量部、アゾビスジメチルイソバレロニトリル7.9質量部、及び2-t-ブチル-4,6-ジメチルフェノール0.7質量部を添加し、窒素を流しながら攪拌した。

次に、反応装置内の混合物の温度を70℃に昇温させ、3時間重合させ、MMA/AA/CHMA共重合体を含む重合溶液Aを得た。

3時間後、上記重合溶液Aの一部をサンプリングして固形分を測定したところ、42.0質量%であり、殆どのモノマーが重合していることが確認された。

また、MMA/AA/CHMA共重合体の重量平均分子量(Mw)は、GPCを用いて測定したところ、7,500であった。

MMA/AA/CHMA共重合体の酸価は101.0mgKOH/gであった。

## [0241] 次に、上記重合溶液Aに、ベンジルメタクリレート(BzMA)35.2質量部と、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(製品

名「V-65」、富士フィルム和光純薬社製) 0.3質量部との混合物を添加して、70℃で3時間重合させることにより、ブロックポリマー1を含む重合溶液Bを得た。

ブロックポリマー1は、MMA/A A/CHMA共重合体であるAブロックと、BzMA単独重合体であるBブロックと、を含むブロックポリマーである。

得られた重合溶液Bの固形分を測定したところ、43.2質量%であり、殆どのモノマーが重合していることが確認された。

また、ブロックポリマー1のMwは8,500であり、酸価は89.3mg KOH/gであった。ブロックポリマー1を顔料分散剤とした。

#### [0242] <白色顔料分散液の調製>

ブロックポリマー1を含む重合溶液Bを136.4質量部、ブチルカルビトールを163.6質量部、白色顔料であるC. I. ピグメントホワイト6 (商品名「JR-405」、二酸化チタン粒子、テイカ社製) を450質量部配合し、ディスパーで攪拌した。次に、横型メディア分散機を用いて白色顔料を十分に分散させ、油性顔料分散液を得た。油性顔料分散液中に分散されている白色顔料の平均粒子径は290nmであった。油性顔料分散液の粘度(25℃)は86.3mPa·sであった。

次に、上記油性顔料分散液700質量部をディスパーを用いて攪拌しながら、ここに、水酸化カリウム4.0質量部、及び、水341質量部からなる混合液を徐々に添加し、中和を行った。その後、横型メディア分散機を用いて、白色顔料を十分に分散させ、顔料分散液を得た。

次に、得られた顔料分散液に対して、限外ろ過装置(クロスフロー型ウルトラフィルター(UF)、ザルトリウス社製)を用いて、1分間に600mLの流量でイオン交換水を流して、限外ろ過を行った。液温を25℃に保持し、仕込んだ液の体積の1倍を1回として、限外ろ過を10回行った。イオン交換水を加え、顔料濃度が45質量%、顔料分散剤の濃度が3.7質量%である白色顔料分散液1を得た。

[0243] 表2に示す各成分と、水と、を混合し、顔料濃度が14質量%である白色インクW1～W5を調製した。各成分の含有量（質量%）は、表2に記載のとおりである。水の含有量は、表2では省略しているが、白色インクの合計含有量が100質量%となる残量である。

[0244] 表2に示す各成分の詳細は以下のとおりである。表1と共通する成分の説明は省略する。

・PGmPE：プロピレングリコールモノプロピルエーテル

[0245] [表2]

	W1	W2	W3	W4	W5
白色顔料分散液	31.1	31.1	31.1	31.1	31.1
PG	25	25	35	25	25
PGmME	1	1	1	1	1
PGmPE	1	1	1	1	1
樹脂粒子の水分散液	3	3	3	3	3
アセチレングリコール系界面活性剤	0.5	0.5	0.5	1	1
シリコン系界面活性剤	0.5		0.5	0.5	1
フッ素系界面活性剤	—	—	—	—	0.5
コロイダルシリカ	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
表面張力(mN/m)	37	45	37	34	30

[0246] [実施例1～実施例14、比較例1～比較例2]

<画像記録>

非浸透性基材（以下、単に、「基材」ともいう）として、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材（製品名「FE2001」、フタムラ化学社製、厚み12 $\mu$ m、幅100mm、長さ240mm）を準備した。

[0247] 基材を搬送するための搬送機構と、基材の搬送方向上流側から、第1下地インク付与用のワイヤーバーコーター、第2下地インク付与用の第1インクジェットヘッド、及び白色インク付与用の第2インクジェットヘッドと、をこの順に備える画像記録装置を準備した。

[0248] 第1インクジェットヘッド及び第2インクジェットヘッドは、いずれも、1200dpi/20inch幅ピエゾフルラインヘッドとした。ここで、

d p i は、dot per inchの略である。

[0249] 第1インクジェットヘッド及び第2インクジェットヘッドの配置は、いずれも、基材の搬送方向に対して直交する方向（即ち、基材の幅方向）に対し、ヘッドが並んだラインヘッドである。

上記各インクジェットヘッドとしては、Samba（登録商標）G3L（FUJIFILM DIMATIX社製）を使用した。

[0250] 上記画像記録装置に、基材、第1下地インク、第2下地インク、及び白色インクをセットした。

[0251]（実施例1～実施例9、及び比較例1）

実施例1～実施例9、及び比較例1では、基材上に、第1下地インク、第2下地インク、及び白色インクをこの順に付与し、画像記録物を得た。具体的な方法は、以下のとおりである。

[0252] 基材を50m/分で定速移動させながら、基材上に第1下地インクをワイヤーバーコーターを用いて付与した。第1下地インクの付与質量は、2.0g/m<sup>2</sup>とした。

[0253] 第1下地インクの付与が終了した時点から1秒後に、ドライヤを用いて60℃の温風を風速22m/秒で3秒当てて第1下地インクの乾燥を実施し、基材上に第1下地層を形成した。

[0254] 第1下地層が形成された基材を、50m/分で定速移動させながら、第1下地層の表面に第2下地インクをベタ画像状に付与して、第2下地層を形成した。第2下地層の表面に白色インクをベタ画像状に付与し、白色インク層を形成した。第2下地インク及び白色インクの吐出条件はいずれも、解像度1200dpi×1200dpi、吐出周波数39.37kHzとした。

[0255] なお、実施例5では、第2下地インクを付与した後に、65℃のホットプレート上でドライヤを用いて、風速100m/秒で120℃の乾燥風を45秒当てて、第2下地インクを乾燥させた。他の実施例及び比較例1では、同様の乾燥を行わなかった。

[0256]（実施例10～実施例14、及び比較例2）

実施例10～実施例14、及び比較例2では、基材上に、第1下地インク及び白色インクをこの順に付与し、画像記録物を得た。具体的な方法は、以下のとおりである。

[0257] 基材を50m/分で定速移動させながら、基材上に第1下地インクをワイヤーバーコーターを用いて付与した。第1下地インクの付与質量は、2.0g/m<sup>2</sup>とした。

[0258] 第1下地インクの付与が終了した時点から1秒後に、ドライヤを用いて60℃の温風を風速22m/秒で3秒当てて第1下地インクの乾燥を実施し、基材上に第1下地層を形成した。

なお、実施例13は、温風の風速を10m/秒に変更して、乾燥を実施した。

[0259] 第1下地層が形成された基材を、50m/分で定速移動させながら、第1下地層の表面に白色インクをベタ画像状に付与して、白色インク層を形成した。白色インクの吐出条件は、解像度1200dpi×1200dpi、吐出周波数39.37kHzとした。

[0260] 得られた画像記録物を用いてラミネート体を作製し、ラミネート強度の評価を行った。また、第2下地インクに関して、連続吐出性の評価を行った。評価方法は以下のとおりである。

[0261] <ラミネート強度>

上記画像記録物から、全面にベタ画像が設けられている長さ200mm×幅100mmの領域（以下、ラミネート強度評価領域ともいう）を切り出し、ラミネート強度評価サンプルとした。

[0262] ラミネート強度評価サンプルにおけるベタ画像上に、ドライラミネート用接着剤（主剤TM-320（イソシアネート化合物）／硬化剤CAT-13B（アルコール化合物）、東洋モートン株式会社製）をバーコーターを用いて塗工し、70℃で10秒間乾燥させた。さらに、ラミネート用基材として、無延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）フィルム（商品名：パイレンP1128、東洋紡株式会社製、厚さ25μm）を重ねた。この状態で、ラミ

ネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを貼り合わせ、ラミネート体を得た。得られたラミネート体を40℃で48時間エージングした。

[0263] エージング後のラミネート体から、長さ100mm×幅15mmのサンプル片を切り出した。

次に、サンプル片における長手方向一端から長さ30mmまでの領域における、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを手で剥離した。残りの長さ70mmの領域については、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを貼り合わせたまま残した。

次に、サンプル片における、剥離した部分のラミネート用基材と剥離した部分のラミネート強度評価サンプルとを、反対方向に引っ張る引っ張り試験を実施した。引っ張る方向は、上記残りの長さ70mmの領域（ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを貼り合わせたまま残した領域）に対して垂直な方向とした。

この引っ張り試験により、上記残りの長さ70mmの領域における、ラミネート用基材とラミネート強度評価サンプルとを剥離するための剥離強度を求め、得られた剥離強度を、ラミネート強度とした。

なお、上記引っ張り試験は、引っ張り試験機（製品名「TENSILON RTM-25」、（株）オリエンテック社製）を用いて25℃で行った。評価基準は以下のとおりである。

AA：ラミネート強度が2.0N/15mm以上である。

A：ラミネート強度が1.5N/15mm以上2.0N/15mm未満である。

B：ラミネート強度が1.0N/15mm以上1.5N/15mm未満である。

C：ラミネート強度が0.5N/15mm以上1.0N/15mm未満である。

D：ラミネート強度が0.5N/15mm未満である。

[0264] <連続吐出性>

インクジェットヘッドとして、Samba G3L (FUJIFILM DIMATIX社製) を用いた。

得られた第2下地インクを、上記インクジェットヘッドの2048本のノズルから、液滴量2 pL、吐出周波数24 kHzの条件にて、45分間連続で吐出させた。吐出開始時に、2048本の全ノズルからインクが吐出していることを確認した。

連続吐出終了後に、詰まることなく、最後まで吐出できたノズルの数（吐出ノズル数）を数えた。吐出ノズル数を用い、下記式によりインク吐出率を算出した。インク吐出率に基づいて、連続吐出性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

$$\text{インク吐出率 (\%)} = (\text{吐出ノズル数} / \text{全ノズル数}) \times 100$$

上記式において、全ノズル数は2048である。

A：インク吐出率が98%以上である。

B：インク吐出率が92%以上98%未満である。

C：インク吐出率が92%未満である。

[0265] 評価結果を表3に示す。

表3に、各実施例及び比較例で用いた第1下地インク、第2下地インク、及び白色インクの種類を記載した。また、第2下地インク及び白色インクの表面張力（単位：mN/m）、並びに、下地層及び白色インク層の表面エネルギー（単位：mN/m）を記載した。白色インクの表面張力をW、下地層の表面エネルギーをE0とし、「E0-W」（単位：mN/m）は、下地層の表面エネルギーから白色インクの表面張力を差し引いた値を意味する。また、「白色インクの付与開始時」は、白色インクの付与を開始する時点における液体成分残存量（単位：g/m<sup>2</sup>）を意味する。

[0266]

[表3]

	第1下地インク		第2下地インク		白色インク		下地層	EO-W	白色インク層	白色インクの付与開始時の液体成分残存率	評価	
	種類	種類	特定溶剤の含有率	表面張力	種類	表面張力 W					表面エネルギー EO	表面エネルギー Ew
実施例 1	P11	C21	0	32.9	W1	37	54	17	54	0.13	A	A
実施例 2	P11	C22	6	30.1	W1	37	54	17	54	0.15	A	B
実施例 3	P11	C21	0	32.9	W2	45	54	9	55	0.13	B	A
実施例 4	P11	C23	0	38.4	W1	37	60	23	54	0.13	B	B
実施例 5	P11	C21	0	32.5	W1	37	47	10	54	0.09	AA	A
実施例 6	P11	C21	0	32.5	W3	37	54	17	57	0.13	B	A
実施例 7	P11	C21	0	32.5	W4	34	54	20	46	0.13	A	A
実施例 8	P11	C21	0	32.5	W5	30	54	24	42	0.13	B	A
実施例 9	P11	C24	0	28.8	W1	37	44	7	54	0.13	B	A
実施例 10	P11	—	—	—	W1	37	60	23	54	0.01	B	—
実施例 11	P13	—	—	—	W1	37	47	10	54	0.01	A	—
実施例 12	P14	—	—	—	W1	37	88	51	54	0.01	B	—
実施例 13	P11	—	—	—	W1	37	55	18	54	0.03	A	—
実施例 14	P15	—	—	—	W1	37	42	5	54	0.01	B	—
比較例 1	P11	C25	0	38.2	W1	37	37	0	54	0.13	D	A
比較例 2	P12	—	—	—	W1	37	33	-4	54	0.13	D	—

[0267] 表3に示すように、実施例1～実施例14では、白色インクと下地インクとを準備する工程と、基材上に下地インクを付与して、下地層を形成する工程と、下地層の表面に、白色インクをインクジェット記録方式で付与して、白色インク層を形成する工程と、を含み、下地層の表面エネルギーは、白色インクの表面張力よりも高いため、ラミネート用基材とのラミネート強度に優れる画像を記録できることが分かった。

[0268] 一方、比較例1では、下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力が同じであり、比較例2では、下地層の表面エネルギーが、白色インクの表面張力よりも低いため、ラミネート強度に劣ることが分かった。

[0269] 実施例13では、第1下地層の表面に白色インクを付与し、第1下地層の表面エネルギーが85 mN/m以下であるため、実施例12と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

実施例11では、第1下地層の表面に白色インクを付与し、第1下地層の表面エネルギーが45 mN/m以上であるため、実施例14と比較して、ラ

ミネート強度に優れることが分かった。

[0270] 実施例5では、第2下地層の表面に白色インクを付与し、第2下地層の表面エネルギーが45 mN/m以上であるため、実施例9と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

実施例5では、第2下地層の表面に白色インクを付与し、第2下地層の表面エネルギーが55 mN/m以下であるため、実施例4と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

[0271] 実施例5では、第2下地インクを付与した後であって、白色インクを付与する前に、第2下地インクを乾燥させる工程を含むため、実施例1と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

[0272] 実施例1では、第2下地インクにおいて、SP値が $24 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下の有機溶剤の含有量が5質量%以下であるため、実施例2と比較して、連続吐出性に優れることが分かった。

[0273] 実施例5では、白色インク層を形成する工程を開始する時点において、下地層に含まれる液体成分残存量が $0.1 \text{ g/m}^2$ 以下であるため、実施例1と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

[0274] 実施例1では、下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との差が $10 \text{ mN/m}$ 以上であるため、実施例3と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

実施例7では、下地層の表面エネルギーと白色インクの表面張力との差が $20 \text{ mN/m}$ 以下であるため、実施例8と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

[0275] 実施例7では、白色インク層の表面エネルギーが45 mN/m以上であるため、実施例8と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

実施例7では、白色インク層の表面エネルギーが55 mN/m以下であるため、実施例6と比較して、ラミネート強度に優れることが分かった。

## 請求の範囲

- [請求項1] 白色顔料を含む白色インクと、前記白色インクとは色相が異なる少なくとも1種の下地インクと、を準備する工程と、  
基材上に前記下地インクを付与して、下地層を形成する工程と、  
前記下地層の表面に、前記白色インクをインクジェット記録方式で付与して、白色インク層を形成する工程と、を含み、  
前記下地層の表面エネルギーは、前記白色インクの表面張力よりも高い、画像記録方法。
- [請求項2] 前記下地インクのうち少なくとも1種は、凝集剤を含む第1下地インクであり、  
前記下地層を形成する工程は、前記基材上に前記第1下地インクを付与して、第1下地層を形成する工程を含み、  
前記白色インク層を形成する工程では、前記第1下地層の表面に前記白色インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含み、  
前記第1下地層の表面エネルギーは、 $45\text{ mN/m} \sim 85\text{ mN/m}$ である、請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項3] 前記下地インクのうち少なくとも1種は、白色顔料以外の着色剤を含む第2下地インクであり、  
前記下地層を形成する工程は、前記基材上に前記第2下地インクを付与して、第2下地層を形成する工程を含み、  
前記白色インク層を形成する工程では、前記第2下地層の表面に前記白色インクをインクジェット記録方式で付与する工程を含み、  
前記第2下地層の表面エネルギーは、 $45\text{ mN/m} \sim 55\text{ mN/m}$ である、請求項1又は請求項2に記載の画像記録方法。
- [請求項4] 前記第2下地インク及び前記白色インクの表面張力はいずれも、 $40\text{ mN/m}$ 以下である、請求項3に記載の画像記録方法。
- [請求項5] 前記下地層を形成する工程、及び、前記白色インク層を形成する工程をこの順に含み、

前記下地層を形成する工程が、前記第2下地インクを乾燥させる工程をさらに含む、

請求項3又は請求項4に記載の画像記録方法。

[請求項6] 前記第2下地インクは、SP値が $2.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下の有機溶剤を含まないか、又は、SP値が $2.4 \text{ MPa}^{1/2}$ 以下の有機溶剤の含有量が、前記第2下地インクの全量に対して、0質量%超5質量%以下である、請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の画像記録方法。

[請求項7] 前記白色インク層を形成する工程を開始する時点において、前記下地層に含まれる液体成分残存量は、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 以下である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の画像記録方法。

[請求項8] 前記下地層の表面エネルギーと前記白色インクの表面張力との差は、 $10 \text{ mN/m} \sim 20 \text{ mN/m}$ である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の画像記録方法。

[請求項9] 前記白色インク層の表面エネルギーは、 $45 \text{ mN/m} \sim 55 \text{ mN/m}$ である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の画像記録方法。

[請求項10] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の画像記録方法により、前記基材と前記基材上に配置された画像とを備える画像記録物を得る工程と、

前記画像記録物の前記画像が配置された側にラミネート用基材をラミネートしてラミネート体を得る工程と、  
を含むラミネート体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046032

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/54</i> (2014.01)i FI: B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41M5/00 134; C09D11/322; C09D11/54		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41M5/00; C09D11/322; C09D11/54		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2021-70239 A (SEIKO EPSON CORP.) 06 May 2021 (2021-05-06) paragraphs [0075]-[0117], [0161]-[0194]	1, 2, 6-10
Y	JP 2016-7737 A (MIMAKI ENGINEERING CO., LTD.) 18 January 2016 (2016-01-18) paragraphs [0037]-[0079]	1, 3-10
Y	WO 2012/133667 A1 (DAINIPPON TORYO CO., LTD.) 04 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0023], [0033]	1-10
Y	JP 2012-140615 A (HITACHI MAXELL LTD.) 26 July 2012 (2012-07-26) paragraph [0065]	1-10
Y	JP 2021-155556 A (SEIKO EPSON CORP.) 07 October 2021 (2021-10-07) paragraph [0253]	10
A	US 2014/0118449 A1 (SARKISIAN et al.) 01 May 2014 (2014-05-01) paragraphs [0012]-[0044], [0064]-[0069]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>20 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 February 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/046032**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-70239	A	06 May 2021	US 2021/0129569 A1 paragraphs [0090]-[0133], [0179]-[0252]	
JP	2016-7737	A	18 January 2016	US 2015/0367655 A1 paragraphs [0045]-[0094] CN 105291598 A	
WO	2012/133667	A1	04 October 2012	US 2014/0004369 A1 paragraphs [0044], [0055] CN 103442813 A	
JP	2012-140615	A	26 July 2012	(Family: none)	
JP	2021-155556	A	07 October 2021	(Family: none)	
US	2014/0118449	A1	01 May 2014	EP 2718110 A4 CN 103534099 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41M 5/00(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; C09D 11/54(2014.01)i</p> <p>FI: B41M5/00 132; B41M5/00 120; B41M5/00 134; C09D11/322; C09D11/54</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41M5/00; C09D11/322; C09D11/54</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-70239 A (セイコーエプソン株式会社) 06.05.2021 (2021 - 05 - 06) [0075]-[0117], [0161]-[0194]</td> <td>1, 2, 6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-7737 A (株式会社ミマキエンジニアリング) 18.01.2016 (2016 - 01 - 18) [0037]-[0079]</td> <td>1, 3-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2012/133667 A1 (大日本塗料株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04) [0023], [0033]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-140615 A (日立マクセル株式会社) 26.07.2012 (2012 - 07 - 26) [0065]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2021-155556 A (セイコーエプソン株式会社) 07.10.2021 (2021 - 10 - 07) [0253]</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014/0118449 A1 (SARKISIAN et al.) 01.05.2014 (2014 - 05 - 01) [0012]-[0044], [0064]-[0069]</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2021-70239 A (セイコーエプソン株式会社) 06.05.2021 (2021 - 05 - 06) [0075]-[0117], [0161]-[0194]	1, 2, 6-10	Y	JP 2016-7737 A (株式会社ミマキエンジニアリング) 18.01.2016 (2016 - 01 - 18) [0037]-[0079]	1, 3-10	Y	WO 2012/133667 A1 (大日本塗料株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04) [0023], [0033]	1-10	Y	JP 2012-140615 A (日立マクセル株式会社) 26.07.2012 (2012 - 07 - 26) [0065]	1-10	Y	JP 2021-155556 A (セイコーエプソン株式会社) 07.10.2021 (2021 - 10 - 07) [0253]	10	A	US 2014/0118449 A1 (SARKISIAN et al.) 01.05.2014 (2014 - 05 - 01) [0012]-[0044], [0064]-[0069]	1-10
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 2021-70239 A (セイコーエプソン株式会社) 06.05.2021 (2021 - 05 - 06) [0075]-[0117], [0161]-[0194]	1, 2, 6-10																					
Y	JP 2016-7737 A (株式会社ミマキエンジニアリング) 18.01.2016 (2016 - 01 - 18) [0037]-[0079]	1, 3-10																					
Y	WO 2012/133667 A1 (大日本塗料株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04) [0023], [0033]	1-10																					
Y	JP 2012-140615 A (日立マクセル株式会社) 26.07.2012 (2012 - 07 - 26) [0065]	1-10																					
Y	JP 2021-155556 A (セイコーエプソン株式会社) 07.10.2021 (2021 - 10 - 07) [0253]	10																					
A	US 2014/0118449 A1 (SARKISIAN et al.) 01.05.2014 (2014 - 05 - 01) [0012]-[0044], [0064]-[0069]	1-10																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.01.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>07.02.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中澤 俊彦 2C 9221</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3221</p>																						

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/046032

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-70239	A	06.05.2021	US	2021/0129569	A1	
				[0090]-[0133], [0179]-[0252]			
JP	2016-7737	A	18.01.2016	US	2015/0367655	A1	
				[0045]-[0094]			
				CN	105291598	A	
WO	2012/133667	A1	04.10.2012	US	2014/0004369	A1	
				[0044], [0055]			
				CN	103442813	A	
JP	2012-140615	A	26.07.2012	(ファミリーなし)			
JP	2021-155556	A	07.10.2021	(ファミリーなし)			
US	2014/0118449	A1	01.05.2014	EP	2718110	A4	
				CN	103534099	A	