

(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8月23日(23.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/151087 A1

(51) 国際特許分類:

B41M 5/00 (2006.01) *B41J 2/01* (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 11/32* (2014.01)
B32B 15/082 (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004868

(22) 国際出願日: 2018年2月13日(13.02.2018)

(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 2017-029349 2017年2月20日(20.02.2017) JP

(71) 出願人: セーレン株式会社(SEIREN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒9188560 福井県福井市毛矢1丁目10番1号 Fukui (JP).

(72) 発明者: 河村 明広 (KAWAMURA, Akihiro);
〒9188560 福井県福井市毛矢1丁目10番1号 セーレン株式会社内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人朝日奈特許事務所 (ASAHINA & CO.); 〒5400012 大阪府大阪府中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (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,

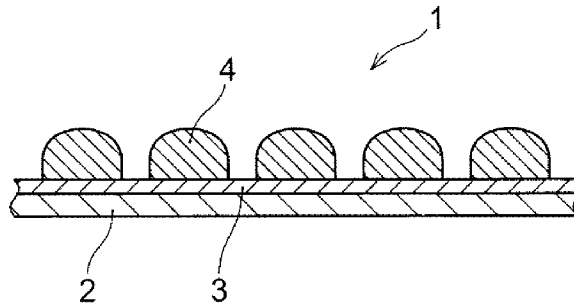
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRINTED MATTER AND PRODUCTION METHOD FOR PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: プリント物およびプリント物の製造方法



(57) Abstract: Provided is printed matter that comprises a base material and an ink-jet image layer formed on the base material, wherein the ink-jet image layer comprises a color material and a fluorine resin.

(57) 要約: 基材と、基材上に形成されたインクジェット画像層とを含み、インクジェット画像層は、色材とフッ素樹脂とを含む、プリント物。



WO 2018/151087 A1

明 細 書

発明の名称： プリント物およびプリント物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プリント物およびプリント物の製造方法に関する。より詳細には、本発明は、インクジェット画像層にトップコートが設けられていない場合であっても優れた耐候性を示すプリント物およびプリント物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、耐候性の優れたプリント物を作製するための組成物として、フッ素樹脂を含む組成物が注目されている。たとえば、特許文献1には、フルオロオレフィン等を含む共重合体からなる主剤と、ポリイソシアネート化合物を含む硬化剤とを含むフッ素塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5481859号公報

発明の概要

[0004] しかしながら、塗料組成物を塗工する方法以外の方法により、耐候性の優れたプリント物を得るための技術は知られていない。また、従来、画像を形成した後に、耐候性を付与するためにトップコートを設ける場合がある。しかしながら、組成物を塗工以外の方法（たとえばインクジェット方式）により設けた後に、塗工によってトップコートを設ける場合、製造工程が煩雑となる。

[0005] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、トップコートが設けられていない場合であっても優れた耐候性を示すインクジェット画像層を、インクジェット方式によって形成したプリント物およびプリント物の製造方法を提供することを目的とする。

[0006] 上記課題を解決する本発明の一態様のプリント物は、基材と、前記基材上

に形成されたインクジェット画像層とを含み、前記インクジェット画像層は、色材とフッ素樹脂とを含む、プリント物である。

[0007] また、上記課題を解決する本発明の一態様のプリント物の製造方法は、基材上に、インクジェットインクをインクジェット方式により付与し、色材とフッ素樹脂とを含むインクジェット画像層を形成するインクジェット工程とを含む、プリント物の製造方法である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の一実施形態のプリント物のうち、インクジェット画像層が単層である場合を説明するための模式的な断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態のプリント物のうち、インクジェット画像層が2層である場合を説明するための模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] <プリント物>

本発明の一実施形態のプリント物は、基材と、基材上に形成されたインクジェット画像層とを含む。インクジェット画像層は、色材とフッ素樹脂とを含む。このように、本実施形態のプリント物は、インクジェット方式によって、インクジェット画像層が形成される。また、プリント物は、フッ素樹脂を含むインクジェット画像層を含む。このようなインクジェット画像層は、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。そのため、プリント物は、長期にわたり、所望の色彩を示す。なお、本実施形態のプリント物は、基材とインクジェット画像層との間に、ベース層がさらに含まれてもよい。また、本実施形態のプリント物は、トップコートが設けられていない場合であっても十分な耐候性を示すが、より優れた耐候性を示すように、トップコートがさらに設けられてもよい。以下、それぞれについて説明する。

[0010] (基材)

プリント物の基材は特に限定されない。一例を挙げると、基材は、鋼板、アルミ、ステンレス等の金属板、アクリル、ポリカーボネート、ABS、ポ

リプロピレン、ポリエステル、塩化ビニル等のプラスチック板またはフィルム、窯業板、コンクリート、木材、ガラス等である。また、基材は、カチオン可染ポリエステル（CDP）繊維、ポリエチレンテレフタレート（PET）繊維、ポリブチレンテレフタレート（PBT）繊維、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリ乳酸繊維等のポリエステル系繊維やアセテート繊維、トリアセテート繊維、ポリウレタン繊維、ナイロン繊維等またはこれらの複合繊維からなる布帛等であってもよい。これらは、用途に応じて適宜選定され得る。基材が布帛である場合、布帛は、プリント前に、前処理剤により処理されることが好ましい。前処理剤としては、水溶性ポリマー、非水溶性不活性有機化合物、難燃剤、紫外線吸収剤、還元防止剤、酸化防止剤、pH調整剤、ヒドロトロップ剤、消泡剤、浸透剤、ミクロポーラス形成剤等が例示される。これら前処理剤を布帛に付与する方法としては、パッド法、スプレー法、浸漬法、コーティング法、ラミネート法、グラビア法、インクジェット法等が例示される。

[0011] （ベース層）

ベース層は、基材とインクジェット画像層との間に好適に設けられる層である。ベース層は、基材の表面を均一化したり、基材とインクジェット画像層との密着性を高めるために設けられ得る。ベース層は、ベース組成物を基材上に付与することにより形成され得る。

[0012] ベース組成物を構成する樹脂組成物は特に限定されない。一例を挙げると、ベース組成物を構成する樹脂組成物は、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、フッ素樹脂等である。これらは併用されてもよい。これらの中でも、ベース層は、優れた耐候性が付与されるように、樹脂組成物としてフッ素樹脂を含むことが好ましい。フッ素樹脂は、後述するインクジェット画像層に含まれるフッ素樹脂と同様のものが用いられ得る。

[0013] ベース組成物にフッ素樹脂が含まれる場合、フッ素樹脂は、樹脂組成物中、5質量%以上となるよう含まれることが好ましく、10質量%以上となる

よう含まれることがより好ましい。また、フッ素樹脂は、樹脂組成物中、80質量%以下となるよう含まれることが好ましく、50質量%以下となるよう含まれることがより好ましい。フッ素樹脂が上記範囲内で含まれることにより、得られるベース層を備えるプリント物は、後述するインクジェット画像層のみでなく、全般にわたって優れた耐候性が示される。

- [0014] ベース組成物は、必要に応じて、硬化剤、分散剤、スリップ剤、増粘剤、沈降防止剤、消泡剤、帯電防止剤、酸化防止剤、硬化触媒、防眩剤、レベリング剤、平滑剤、紫外線吸収剤等が配合されてもよい。
- [0015] ベース層を基材上に形成する方法は特に限定されない。一例を挙げると、ベース層は、ベース組成物を、スプレー、ロールコーター、手塗り、インクジェット方式等によって基材上に付与することにより形成され得る。
- [0016] ベース層が設けられる場合において、ベース層の厚みは特に限定されない。一例を挙げると、ベース層の厚みは、ドライ膜厚で5 μm 以上であることが好ましく、ドライ膜厚で10 μm 以上であることがより好ましい。また、ベース層の厚みは、ドライ膜厚で100 μm 以下であることが好ましく、ドライ膜厚で50 μm 以下であることがより好ましい。
- [0017] (インクジェット画像層)

インクジェット画像層は、インクジェット方式によって上記した基材上に形成される層であり、色材とフッ素樹脂とを主に含む。なお、基材上にベース層が設けられる場合には、インクジェット画像層は、ベース層上に設けられてもよい。このようなインクジェット画像層は、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。以下、インクジェット画像層の形成に用いられるインクジェットインクに配合される各成分について説明する。なお、本実施形態において、インクジェット画像層は、単一のインクジェットインクによって形成されてもよく、組成の異なる複数のインクジェットインク（たとえば後述する第1のインクジェットインクおよび第2のインクジェットインク）によって形成されてもよい。複数のインクジェットインクによってインクジェット画像層が形成される場合において、色材は、

いずれか一方に含まればよく、フッ素樹脂は、少なくともいずれか一方に含まればよい。

[0018] ・色材

色材は、各種無機顔料または有機顔料であってもよい。無機顔料としては、酸化物類、複合酸化物類、水酸化物類、硫化物類、フェロシアン化物類、クロム酸塩類、炭酸塩類、ケイ酸塩類、リン酸塩類、炭素類（カーボンブラック）、金属粉類等が例示される。有機顔料としては、ニトロソ類、染付レーキ類、アゾレーキ類、不溶性アゾ類、モノアゾ類、ジスアゾ類、縮合アゾ類、ベンゾイミダゾロン類、フタロシアニン類、アントラキノロン類、ペリレン類、キナクリドン類、ジオキサジン類、イソインドリン類、アゾメチン類、ピロロピロール類等が例示される。これらは併用されてもよい。これらの中でも、本実施形態のプリント物は、色材の劣化による退色を起こしにくい点から、色材として無機顔料を含むことが好ましい。

[0019] 色材の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、色材の含有量は、インクジェットインク中、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、色材の含有量は、インクジェットインク中、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。色材の含有量が0.01質量%未満である場合、十分な着色が施されない傾向がある。一方、色材の含有量が30質量%を超える場合、インクジェットインクの粘度が高くなり、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。

[0020] ・フッ素樹脂

フッ素樹脂は、プリント物に耐候性を付与するために配合される。フッ素樹脂は特に限定されない。一例を挙げると、フッ素樹脂は、各種含フッ素モノマーと、ビニルモノマーとの共重合体である。これらの中でも、フッ素樹脂は、ビニルモノマーの中でも、ビニルエーテルモノマーとの共重合体であることが好ましい。また、フッ素樹脂は、後述するフルオロエチレンと、ビニルエーテルモノマーとの共重合体であることがより好ましい。

[0021] 含フッ素モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリクロロフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロメチルトリフルオロエチレン等が例示される。これらの中でも、優れた耐候性を示すプリント物が得られる点から、含フッ素モノマーは、フルオロエチレンであることが好ましく、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンであることがより好ましい。

[0022] ビニルモノマーとしては、非イオン性モノエチレン不飽和モノマー、二官能性ビニルモノマー等が例示される。非イオン性モノエチレン不飽和モノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、エチレン、ビニルアセテート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エステル等が例示される。(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が例示される。二官能性ビニルモノマーとしては、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が例示される。

[0023] ビニルエーテルとしては、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジまたはトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテ

ル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル- α -プロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が例示される。

[0024] 含フッ素モノマーと、ビニルモノマーとの共重合割合は特に限定されない。一例を挙げると、共重合割合は、含フッ素モノマー：ビニルモノマー＝3～1：1～2（重量比）である。共重合割合がこのような範囲内である場合、得られるプリント物は、優れた耐候性を示しやすい。なお、重合方法は特に限定されない。一例を挙げると、重合方法は、溶液重合、懸濁重合、塊状重合、乳化重合等である。

[0025] 得られるフッ素樹脂は、交互共重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。これらの中でも、フッ素樹脂は、フルオロエチレンとビニルモノマーとの交互共重合体であることが好ましい。このようなフッ素樹脂を含むインクジェットインクは、耐候性がさらに優れるプリント物が得られやすい。なお、本実施形態において、「交互共重合体」とは、フルオロエチレン単位と、ビニルモノマー単位との結合が、フルオロエチレン単位とフルオロエチレン単位との結合、および、ビニルモノマー単位とビニルモノマー単位との結合の合計よりも、はるかに多く含まれる共重合体を意味する。具体的には、本実施形態の交互共重合体は、フルオロエチレン単位と、ビニルモノマー単位との結合を、90～100モル%含むことが好ましい。なお、本実施形態において、交互共重合体は、少数のランダム結合部分やブロック結合部分を含んでいてもよい。また、上記結合は、たとえば ^1H NMR測定および ^{29}Si NMR測定等により区別し得る。また、交互共重合性の分析方法については、たとえば、Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 1007-1013 (2007)等を参照し得る。

[0026] 本実施形態のフッ素樹脂は、水酸基価が 20 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 30 mg KOH/g 以上であることがより好ましい。また、フッ素樹脂は、水酸基価が 100 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 80 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。水酸基価が上記範囲内である場合、インクジェットインクは、硬化性が優れ、かつ、インクジェットプリント時における吐出安定性がより優れる。水酸基価が 20 mg KOH/g 未満である場合、硬化剤と反応しにくい傾向がある。一方、水酸基価が 100 mg KOH/g を超える場合、インクジェットインクの分散系が不安定となりやすく、吐出安定性が低下しやすい傾向がある。なお、本実施形態において、水酸基価とは、試料（樹脂の固形分） 1 g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数を表し、JIS K 0070に記載の方法に準ずる方法により測定される値である。

[0027] フッ素樹脂は、酸価が 5 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 4 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。酸価が 5 mg KOH/g 以下である場合、インクジェットインクの分散系が安定しやすく、吐出安定性が優れる。一方、酸価が 5 mg KOH/g を超える場合、インクジェットインクの分散系が不安定となりやすく、吐出安定性が低下しやすい傾向がある。なお、本実施形態において、酸価とは、試料（樹脂の固形分） 1 g 中に含まれる酸性成分を中和するために要する水酸化カリウムの質量（ mg ）を表し、JIS K 0070に記載の方法に準ずる方法により測定される値である。

[0028] 本実施形態のフッ素樹脂は、溶剤可溶型であることが好ましい。具体的には、固形分換算で、フッ素樹脂は、ジエチレングリコールジエチルエーテルに対する溶解度が 500 (g/L) 以上であることが好ましく、 1000 (g/L) 以上であることがより好ましい。フッ素樹脂は、グリコールエーテル系溶剤に対する溶解度が上記範囲内である場合、インクジェットインクは、長期的にフッ素樹脂の再析出が起こりにくく、インクジェットプリント時

における吐出安定性がより優れる。

[0029] また、本実施形態のフッ素樹脂は、固形分換算で、水に対する溶解度が50 (g/L) 以下であることが好ましく、30 (g/L) 以下であることがより好ましい。これにより、このようなインクジェットインクを用いて得られるプリント物は、耐水性が良好となり、かつ、耐候性がより優れる。一方、水に対する溶解度が50 (g/L) を超える場合、このようなインクジェットインクを用いて得られるプリント物は、耐水性が低下する傾向がある。

[0030] 本実施形態のフッ素樹脂は、所定の溶剤に分散または溶解された状態で使用されてもよく、溶剤を含まない無溶剤の状態（すなわち固体～半固体状）で使用されてもよい。ただし、溶剤に分散または溶解された状態のフッ素樹脂は、溶剤の種類によっては、インクジェットインク中に含有されると、インクジェットプリント時にヘッドを傷める可能性がある。そのため、本実施形態のフッ素樹脂は、そのようなヘッド適性の優れていない溶剤を含んでいないことが好ましく、無溶剤の状態であることがより好ましい。このような無溶剤のフッ素樹脂は、元々、ヘッド適性の優れていない溶剤が含まれていないため、インクジェットプリント時において、インクジェット記録装置のヘッドを傷めにくい。

[0031] フッ素樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、特に限定されない。一例を挙げると、Mwは、5000以上であることが好ましく、8000以上であることがより好ましい。Mwは、50000以下であることが好ましく、40000以下であることがより好ましい。Mwが上記範囲内である場合、フッ素樹脂は、溶剤に溶解しやすい。また、インクジェットインクは、乾燥性が改善されており、インクジェットプリント時における吐出安定性が優れている。さらに、得られるプリント物は、画像層表面のベタツキが少なく、プリント物同士を重ねた際のブロッキング防止性が優れている。Mwが5000未満である場合、得られるプリント物は、ベタツキが生じやすく、ブロッキング防止性が低下する傾向がある。一方、Mwが50000を超える場合、フッ素樹脂の溶解性が低下したり、インクジェットプリント時におけるインク

ジェットインクの吐出安定性が低下する傾向がある。なお、本実施形態において、Mwは、たとえばGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定された値であり、高速GPC装置（東ソー（株）製、HLC-8120GPC）を用いて測定し得る。

[0032] フッ素樹脂の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、固形分換算で、フッ素樹脂は、インクジェットインク中、2質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。また、フッ素樹脂は、インクジェットインク中、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。フッ素樹脂の含有量が2質量%以上である場合、インクジェットプリント時における吐出安定性が優れる傾向がある。一方、フッ素樹脂の含有量が40質量%を超える場合、インクジェットインクの粘度が高くなり、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。

[0033] （任意成分）

インクジェットインクは、上記した色材およびフッ素樹脂以外にも、インクジェットインク分野において周知な任意成分を含有することができる。一例を挙げると、任意成分は、各種バインダー樹脂（ただしフッ素樹脂を除く）、各種溶剤、硬化剤、硬化触媒、スリップ剤（レベリング剤）、分散剤、重合促進剤、重合禁止剤、浸透促進剤、湿潤剤（保湿剤）、定着剤、防黴剤、防腐剤、酸化防止剤、キレート剤、増粘剤等である。

[0034] ・バインダー樹脂

バインダー樹脂は、たとえば、インクジェットインクの粘度を調整したり、得られるプリント物の硬度の調整や形状を制御するために含有され得る。

[0035] バインダー樹脂の種類は特に限定されない。一例を挙げると、バインダー樹脂は、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アイオノマー樹脂、エチレンエチルアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレートスチレン共重合樹脂、アクリロニト

リルスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンスチレン共重合樹脂、エチレン酢ビ樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、ポリスチレンマレイン酸共重合樹脂、ポリスチレンアクリル酸共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、メチルペンテン樹脂、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート樹脂、ブチラール樹脂、ホルマール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、およびこれらの共重合樹脂等が例示される。バインダー樹脂は、膜強度、粘度、インクジェットインクの残部粘度、色材の分散安定性、熱安定性、非着色性、耐水性、耐薬品性を考慮し、適宜選択され得る。バインダー樹脂は、併用されてもよい。

[0036] これらの中でも、バインダー樹脂は耐熱性および耐候性が優れている点から、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂であることが好ましい。

[0037] アクリル樹脂は特に限定されない。一例を挙げると、アクリル樹脂は、アクリル酸エステル（アクリレート）またはメタクリル酸エステル（メタクリレート）の重合体が例示される。より具体的には、アクリル樹脂は、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸2-ヒ

ドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基含有アクリル酸エステル類；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基含有メタクリル酸エステル類などの重合体が例示される。これらは併用されてもよい。

[0038] アクリル樹脂の重量平均分子量（Mw）は特に限定されない。一例を挙げると、Mwは、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。Mwは、100000以下であることが好ましく、50000以下であることがより好ましい。Mwが上記範囲内である場合、このようなアクリル樹脂を含むインクジェットインクは、インクジェットプリント時における吐出安定性が優れている。

[0039] 塩化ビニル樹脂は特に限定されない。一例を挙げると、塩化ビニル樹脂は、塩化ビニルと、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、マレイン酸、ビニルアルコール等の他のモノマーとの共重合体等が例示される。これらの中でも、塩化ビニル樹脂は、塩化ビニルおよび酢酸ビニルに由来する構成単位を含む共重合体（塩酢ビ共重合体）であることが好ましい。

[0040] 塩酢ビ共重合体は、たとえば懸濁重合によって得ることができる。塩酢ビ共重合体は、塩化ビニル単位を70～90質量%含有することが好ましい。上記範囲であれば、塩酢ビ共重合体は、インクジェットインク中に安定して溶解するため長期の保存安定性が優れる。また、インクジェットインクは、吐出安定性が優れる。

[0041] 塩酢ビ共重合体は、塩化ビニル単位および酢酸ビニル単位のほかに、必要に応じて、その他の構成単位を備えていてもよい。一例を挙げると、その他の構成単位は、カルボン酸単位、ビニルアルコール単位、ヒドロキシアルキルアクリレート単位等が例示される。これらの中でも、その他の構成単位は、ビニルアルコール単位であることが好ましい。

[0042] 塩化ビニル樹脂の数平均分子量（Mn）は特に限定されない。一例を挙げると、塩化ビニル樹脂のMnは、10000以上であることが好ましく、1

2000以上であることがより好ましい。また、Mnは、50000以下であることが好ましく、42000以下であることがより好ましい。なお、Mnは、GPCによって測定することが可能であり、ポリスチレン換算とした相対値として求めることができる。

[0043] シリコーン樹脂は特に限定されない。一例を挙げると、シリコーン樹脂は、メチル系ストレートシリコーンレジン（ポリジメチルシロキサン）、メチルフェニル系ストレートシリコーンレジン（メチル基の一部をフェニル基に置換したポリジメチルシロキサン）、アクリル樹脂変性シリコーンレジン、ポリエステル樹脂変性シリコーンレジン、エポキシ樹脂変性シリコーンレジン、アルキッド樹脂変性シリコーンレジンおよびゴム系のシリコーンレジン等が例示される。これらは併用されてもよい。これらの中でも、シリコーン樹脂は、メチル系ストレートシリコーンレジン、メチルフェニル系ストレートシリコーンレジン、アクリル樹脂変性シリコーンレジンが好ましい。

[0044] シリコーン樹脂は、有機溶媒等に溶解されたものであってもよい。有機溶媒は、キシレン、トルエン等が例示される。

[0045] シリコーン樹脂の数平均分子量（Mn）は特に限定されない。一例を挙げると、シリコーン樹脂のMnは、10000以上であることが好ましく、20000以上であることがより好ましい。また、Mnは、5000000以下であることが好ましく、3000000以下であることがより好ましい。なお、Mnは、GPCによって測定することが可能であり、ポリスチレン換算とした相対値として求めることができる。

[0046] バインダー樹脂全体の説明に戻り、バインダー樹脂の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、バインダー樹脂は、固形分換算で、インクジェットインク中、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましい。また、バインダー樹脂は、インクジェットインク中、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、25質量%以下であることがさらに好ましい。バインダー樹脂の含有量が1質量%未満である場合、バ

インダーとしての所望の性能が得られにくく、基材（または基材に設けられたベース層）への密着性などが低下する傾向がある。一方、バインダー樹脂の含有量が40質量%を超える場合、インクジェットインクの粘度が高くなり、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。

[0047] ・溶剤

溶剤は、インクジェットインクにおいて、バインダー樹脂を溶解するための液体成分である。溶剤の種類は特に限定されない。一例を挙げると、溶剤は、水、グリコールエーテル系溶剤、アセテート系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、脂肪酸エステル系溶剤、芳香族系溶剤等である。これらは併用されてもよい。本実施形態の溶剤は、これらの中でも、グリコールエーテル系溶剤およびアセテート系溶剤のうち、少なくともいずれか一方を含むことが好ましい。グリコールエーテル系溶剤およびアセテート系溶剤は、いずれも低粘度であり、かつ、比較的沸点が高い。そのため、これらを溶剤として含むインクジェットインクは、乾燥性がより改善されており、インクジェットプリント時における吐出安定性がより優れている。

[0048] グリコールエーテル系溶剤は、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（イソ）プロピルエーテル、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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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-n-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、

トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等が例示される。

[0049] アセテート系溶剤は、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-エトキシブチルアセテート、3-メチル-3-プロポキシブチルアセテート、3-メチル-3-イソプロポキシブチルアセテート、3-メチル-3-*n*-ブトキシエチルアセテート、3-メチル-3-イソブトキシブチルアセテート、3-メチル-3-*sec*-ブトキシブチルアセテート、3-メチル-3-

tert-ブトキシシブチルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート等が例示される。

[0050] 本実施形態の溶剤は、沸点が150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましい。また、溶剤は、沸点が300℃以下であることが好ましく、280℃以下であることがより好ましい。沸点が上記範囲内である場合、インクジェットインクは、乾燥性がより改善されており、インクジェットプリント時における吐出安定性がより優れている。また、インクジェットインクによれば、滲みの少ない鮮明なプリント物が形成されやすい。溶剤の沸点が150℃未満である場合、インクジェットインクがヘッドノズル付近で乾燥しやすくなり、吐出安定性が低下する傾向がある。一方、溶剤の沸点が300℃を超える場合、インクジェットインクは乾燥しにくくなり、プリント物の形成時における乾燥工程に時間がかかりやすい。また、得られるプリント物は、画像が滲みやすい。

[0051] 溶剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、溶剤は、インクジェットインク中、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましい。また、溶剤は、インクジェットインク中、99質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましい。溶剤の含有量が50質量%未満である場合、インクジェットインクの粘度が高くなり、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。一方、溶剤の含有量が99質量%を超える場合、インクジェットインク中に添加できるバインダー樹脂の割合が低くなり、所望の性能が得られにくい傾向がある。

[0052] ・硬化剤

硬化剤は、インクジェットインクを硬化させるために配合され得る。硬化剤は特に限定されない。一例を挙げると、硬化剤は、カルボジイミド系化合物

物、アジリジン系化合物、金属キレート系化合物、イソシアネート系化合物、メラミン系化合物、エポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、尿素系化合物、ポリアミン系化合物、ポリエチレンイミン系化合物、アクリルアミド系化合物等である。硬化剤は、併用されてもよい。これらの中でも、硬化剤は、イソシアネート樹脂を含んでいることが好ましい。これにより、このようなインクジェットインクを用いて得られるプリント物は、耐候性がより優れる。

[0053] イソシアネート樹脂としては、イソシアネート基を1分子中に2個以上有する化合物であればよく、汎用型、難黄変型、無黄変型等のいずれも使用し得る。汎用型としては、トリレンジイソシアネート(TDI)、TDIの3量化物であるイソシアヌレート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(ポリメリックMDI)が例示される。難黄変型としては、キシリレンジアミン(XDI)等が例示される。無黄変型としては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添XDIおよび水添MDI等が例示される。これらの中でも、硬化剤は、無黄変型のブロックイソシアネートを含むことが好ましく、イソシアヌレート構造を有する無黄変型のブロックイソシアネートであることがより好ましい。このような硬化剤が配合されたインクジェットインクは、より硬化性が優れる。また、このようなインクジェットインクが用いられることにより、得られるプリント物は、耐候性がさらに優れる。そのため、プリント物は、さらに長期にわたり、所望の色彩を示しやすい。

[0054] 硬化剤の含有量は特に限定されない。フッ素樹脂の添加量や水酸基価や酸価によっても変動するため、一義的には決定されない。一例を挙げると、硬化剤の含有量は、インクジェットインク中、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。また、硬化剤の含有量は、インクジェットインク中、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。硬化剤の含有量が0.1質量%未満

である場合、フッ素樹脂と十分に反応できず、所望の性能が得られない傾向がある。一方、硬化剤の含有量が20質量%を超える場合、フッ素樹脂に対して過剰添加のおそれがあり、得られるプリント物の耐候性が逆に低下する傾向がある。

[0055] ・硬化触媒

硬化触媒としては、スズ、チタン、ジルコニウム、鉄、アンチモン、ビスマス、マンガン、亜鉛、アルミニウム等の金属の有機酸塩、アルコラートおよびキレート化合物；ヘキシルアミン、ドデシルアミンのようなアミン；酢酸ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミンのようなアミン塩；ベンジルトリメチルアンモニウムアセテートのような第4級アンモニウム塩；酢酸カリウムのようなアルカリ金属の塩等が例示される。より具体的には、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジオクチル酸ジブチルスズ、ジネオデカン酸ジメチルスズ、スタナスオクトエートなどの有機スズ化合物、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトン）チタン、ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタンなどの有機チタン化合物等が例示される。これらは併用されてもよい。本実施形態では、硬化触媒は、スズ系の化合物であることが好ましく、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジネオデカン酸ジメチルスズ等のジアルキルスズ系化合物であることがより好ましく、ジラウリル酸ジブチルスズであることがさらに好ましい。硬化触媒としてジラウリル酸ジブチルスズが含まれる場合、得られるインクジェットインクは、硬化性が優れる。

[0056] 硬化触媒が配合される場合の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、硬化触媒の含有量は、インクジェットインク中、0.001質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましい。また、硬化触媒の含有量は、インクジェットインク中、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。硬化触媒の含有量が0.001質量%未満である場合、硬化触媒としての性能が十分に発揮され

ない傾向がある。一方、硬化触媒の含有量が5質量%を超える場合、インクジェットインクの硬化性が高くなり、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。

[0057] ・分散剤

分散剤は、色材を分散させるために好適に含有される。分散剤は特に限定されない。一例を挙げると、分散剤は、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、高分子分散剤等である。分散剤は併用されてもよい。

[0058] アニオン系界面活性剤は、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩およびこれらの置換誘導体等が例示される。

[0059] ノニオン系界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーおよびこれらの置換誘導体等が例示される。

[0060] 高分子分散剤は、酸価と塩基価を両方持ち、かつ、酸価が塩基価より大きいものが、より安定な分散特性が得られる観点から好ましい。一例を挙げると、高分子分散剤は、味の素ファインテクノ（株）製のPBシリーズ、川研ファインケミカル（株）製のヒノアクトシリーズ、日本ルーブリゾール（株）製のソルスパースシリーズ、楠本化成（株）製のDISPARLONシリーズ、BASFジャパン（株）製のE f k a（登録商標）シリーズ等が例示される。

[0061] 分散剤の含有量は、分散すべき色材の種類および含有量によって適宜決定される。一例を挙げると、分散剤の含有量は、色材100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ま

しい。また、分散剤の含有量は、色材100質量部に対して、150質量部以下であることが好ましく、80質量部以下であることがより好ましい。分散剤の含有量が5質量部未満である場合、色材が分散されにくい傾向がある。一方、分散剤の含有量が150質量部を超える場合、原料コストが上がったり、色材の分散が阻害される傾向がある。

[0062] インクジェットインク全体の説明に戻り、インクジェットインクの粘度は特に限定されない。インクジェットインクの粘度は、30℃において、5 mPa・s以上であることが好ましく、6 mPa・s以上であることがより好ましい。また、インクジェットインクの粘度は、30℃において、30 mPa・s以下であることが好ましく、20 mPa・s以下であることがより好ましい。粘度が上記範囲内である場合、インクジェットインクは、吐出安定性が優れる。インクジェットインクは、粘度が5 mPa・s未満である場合、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。一方、粘度が30 mPa・sを超える場合、ヘッドノズルからインクジェットインクを上手く吐出させることができず、インクジェットプリント時における吐出安定性が低下する傾向がある。なお、本実施形態において、粘度は、B型粘度計（東機産業（株）製、型番：TVB-20LT）を用いて測定することができる。

[0063] なお、粘度を上記範囲内に調整する方法は特に限定されない。一例を挙げると、粘度は、使用するフッ素樹脂の添加量や使用する溶剤の種類や添加量で調整され得る。粘度は、必要に応じて増粘剤等の粘度調整剤を使用して調整されてもよい。

[0064] インクジェットインクの表面張力は特に限定されない。インクジェットインクの表面張力は、25℃において、20 dyne/cm以上であることが好ましく、22 dyne/cm以上であることがより好ましい。また、インクジェットインクの表面張力は、25℃において、40 dyne/cm以下であることが好ましく、38 dyne/cm以下であることがより好ましい。表面張力が上記範囲内である場合、インクジェットインクは、吐出安定性

が優れる。表面張力が 20 dyne/cm 未満である場合、インクジェットインクは、濡れ性が良くなり過ぎて、しみやすくなる傾向がある。一方、表面張力が 40 dyne/cm を超える場合、基材（または基材上にベース層が設けられる場合はベース層）の表面においてインクジェットインクが弾かれやすく、得られるプリント物が不鮮明になる傾向がある。なお、本実施形態において、表面張力は、静的表面張力計（プレート法）（販売者：協和界面科学（株）製、型番：CBVP-A3）を用いて測定することができる。

[0065] なお、表面張力を上記範囲内に調整する方法は特に限定されない。一例を挙げると、表面張力は、アクリル系表面調整剤、シリコーン系表面調整剤、フッ素系表面調整剤等を添加することにより調整され得る。

[0066] インクジェット画像層の濡れ指数は特に限定されない。一例を挙げると、インクジェット画像層の濡れ指数は、 20 dyne/cm 以上であることが好ましく、 25 dyne/cm 以上であることがより好ましい。また、インクジェット画像層の濡れ指数は、 50 dyne/cm 以下であることが好ましく、 40 dyne/cm 以下であることがより好ましい。濡れ指数が上記範囲内であることにより、プリント物は、インクジェット画像層上にさらに他のインクや塗料等を付与した場合であっても、均一な塗膜を得られやすいという利点がある。なお、本実施形態において、濡れ指数は、JIS K 6768に記載の方法に準拠して測定し得る。

[0067] <インクジェット画像層の層構成について>

インクジェット画像層全体の説明に戻り、本実施形態のインクジェット画像層は、単層で構成されてもよく、複数層で構成されてもよい。図1は、単層のインクジェット画像層4の形成されたプリント物1の模式的な断面図である。図2は、複数層（第1層41aおよび第2層42a）のインクジェット画像層4aが形成されたプリント物1aの模式的な断面図である。なお、以下の説明において、プリント物は、ベース層を含む場合が例示されている。ベース層は、適宜省略されてもよい。ベース層が省略される場合、インクジェット画像層は、基材上に形成され得る。

[0068] (単層のインクジェット画像層が形成される場合)

図1に示されるように、プリント物1は、基材2と、基材2上に形成されたベース層3と、ベース層3上に形成された単層のインクジェット画像層4とを含む。インクジェット画像層4は、上記のとおり、色材とフッ素樹脂とを含む。このようなインクジェット画像層は、フッ素樹脂が配合されているため、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。

[0069] (複数層のインクジェット画像層が形成される場合)

一方、インクジェット画像層は、複数の層から構成されてもよい。図2では2層からなるインクジェット画像層4aの形成されたプリント物1aが例示されている。この場合、プリント物1aは、基材2と、基材2上に形成されたベース層3と、ベース層3上に形成された複数層のインクジェット画像層4aとを含む。インクジェット画像層は、たとえば一方の層に関して色材を含有させた層とし、他方の層に関して色材を含有させない層とすることができる。図2では、インクジェット画像層4aが、色材を含む第1層41aと、第1層41aを覆い、かつ、色材を含まない第2層42aとから構成されている場合が例示されている。このように、インクジェット画像層が複数層から構成されている場合、プリント物は、単層から構成されている場合と比較して、樹脂の劣化による色材の脱落を起こしにくい。また、プリント物は、色材を含む第1層と連動されるように色材を含有させない層を付与させることもできる。そのため、複数層からインクジェット画像層が構成されたプリント物は、より凹凸表現を表現しやすく意匠性の優れた外観に加工できる。さらに、このようなプリント物は、第2層に例えば機能性を有した顔料などを添加すれば、必要なところだけに機能性を付与することができる。なお、第2層42aは、第1層41aの全面を覆うよう設けられてもよく、一部を覆うよう設けられてもよい。

[0070] また、本実施形態において、インクジェット画像層が複数層（たとえば2層）から構成される場合、上記フッ素樹脂は、第1層または第2層のうち少

なくともいずれか一方に含まればよい。フッ素樹脂は、第1層および第2層の両方に含まれることがより好ましい。以下、一例として、第1層および第2層の両方にフッ素樹脂が含まれる場合について詳細に説明する。

[0071] ・第1層

第1層は、第1のインクジェットインクをベース層上にインクジェット方式にて付与することにより形成され得る。第1のインクジェットインクは、上記したインクジェットインクと同様の構成であり、上記した色材と、フッ素樹脂と、適宜任意成分を含む。

[0072] 本実施形態の第1のインクジェットインクは、任意成分の中でも、酸化防止剤を含むことが好ましい。酸化防止剤は特に限定されない。一例を挙げると、酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等である。

[0073] フェノール系酸化防止剤は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、C₂₋₁₀アルキレンビス(*t*-ブチルフェノール) [たとえば、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)等]、トリス(ジ-*t*-ブチル-ヒドロキシベンジル)ベンゼン [たとえば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等]、C₂₋₁₀アルカンジオール-ビス[(ジ-*t*-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] [たとえば、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等]、ジまたはトリオキシC₂₋₄アルカンジオール-ビス(*t*-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオネート [たとえば、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等]、C₃₋₈アルカントリオール-ビス[(ジ-*t*-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、C₄₋₈アルカンテトラオールテトラキス[(ジ-*t*-ブチル-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] [たとえば、ペンタエリスリトールテトラキ

ス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等]、長鎖アルキル(ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート[たとえば、*n*-オクタデシル-3-(4',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、ステアリル-2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等]、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等が例示される。

[0074] リン系酸化防止剤は、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2-*t*-ブチルフェニル)フェニルホスファイト等のモノ〜トリス(分岐鎖状C3-6アルキル-フェニル)ホスファイト;ビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等の脂肪族多価アルコールの(分岐鎖状C3-6アルキル-アリール)ホスファイト;テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト等のホスフォナイト系化合物;トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート等のトリフェニルホスフェート系化合物;リン酸金属塩、たとえば、第一リン酸カルシウム、第一リン酸ナトリウム-水和物等のアルカリまたはアルカリ土類金属リン酸塩(またはその水和物)等が例示される。

[0075] 酸化防止剤が含有される場合、酸化防止剤の含有量は、第1のインクジェットインク全量に対し、0.1質量%以上であることが好ましい。また、酸化防止剤の含有量は、第1のインクジェットインク全量に対し、1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。酸化防止剤の含有量が上記範囲内であることにより、得られるプリント物は、第1層の劣化、特に黄変が防がれやすい。

[0076] ・第2層

第2層は、第2のインクジェットインクを第1層上にインクジェット方式

にて付与することにより形成され得る。第2のインクジェットインクは、色材を含んでいない点以外は、上記した第1のインクジェットインクと同様の構成であり、上記したフッ素樹脂と、適宜任意成分を含む。

[0077] なお、本実施形態において、色材を含まない第2のインクジェットインクは、上記した各種無機顔料および有機顔料（すなわち着色を主目的とした顔料）を含んでいないことを意味する。そのため、第2のインクジェットインクは、着色を主目的としない顔料（たとえば体質顔料）や、各種艶消し剤等を含んでもよい。体質顔料は、炭酸カルシウム、カオリンクレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等が例示される。艶消し剤は、シリカ、樹脂ビーズ等が例示される。これにより、第2層は、適宜光沢を示す層として形成され得る。また、第2層は、マット感のある層として形成され得る。他にも、色材を含まない第2のインクジェットインクは、インクジェット層に各種機能性を付与するための顔料が含まれてもよい。このような顔料としては、抗菌効果等を付与するための銀ナノ粒子、脱臭効果等を付与するための金ナノ粒子、発光効果等を付与するための硫化亜鉛粒子等の金属粒子が例示される。

[0078] 本実施形態の第2のインクジェットインクは、任意成分の中でも、紫外線吸収剤または光安定剤を含むことが好ましい。これらは併用されてもよい。紫外線吸収剤または光安定剤は、プリント物の耐候性を向上させるために好適に配合される。すなわち、第2層は、紫外線吸収剤が含まれることにより、第1層に透過する紫外線の量を低減させ得る。これにより、プリント物は、第1層の劣化が防がれ、第1層と第2層との層間剥離や、変色が特に低減される。その結果、プリント物は、さらに長期にわたり、所望の色彩を示すことができる。

[0079] 紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン誘導体、サリチル酸誘導体等が例示される。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤は、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert

ーブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-{(2'-ヒドロキシ-3', 3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル} ベンゾトリアゾール等が例示される。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤は、2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等が例示される。トリアジン誘導体は、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-プロピル) オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシ-プロピル) オキシ}-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-{4-(オクチル-2-メチルエタノエート) オキシ-2-ヒドロキシフェニル}-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン [BASFジャパン(株) 製、商品名チヌピン479]、トリス[2, 4, 6-[2-{4-(オク

チル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル}]] - 1, 3, 5-トリアジン等が例示される。サリチル酸誘導体は、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニルサリシレート等が例示される。これらは併用されてもよい。これらの中でも、優れた紫外線吸収能力がある点から、紫外線吸収剤は、2-{4-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル-4, 6-{ビス(2, 4-ジメチルフェニル)}-1, 3, 5-トリアジンであることが好ましい。

[0080] 紫外線吸収剤が配合される場合の紫外線吸収剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、紫外線吸収剤の含有量は、第2のインクジェットインク中、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、紫外線吸収剤の含有量は、第2のインクジェットインク中、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。紫外線吸収剤の含有量が0.01質量%未満である場合、紫外線吸収剤としての効果が十分に発揮されない傾向がある。一方、紫外線吸収剤の含有量が10質量%を超える場合、これ以上の効果が得られないうえに、第2のインクジェットインクとしてコスト高になる傾向がある。

[0081] ・光安定剤

光安定剤は、プリント物の耐候性を向上させるために好適に配合される。これにより、プリント物は、さらに長期にわたり、所望の色彩を示すことができる。

[0082] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が例示される。ヒンダードアミン系光安定剤は、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(

1-ウンデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) カーボネート、テトラキス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルブタンテトラカルボキシレート、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルブタンテトラカルボキシレート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ・ジ (トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) ・ジ (トリデシル) -1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) -2-ブチル-2- (3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル) マロネート、1- (2-ヒドロキシエチル) -2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ) ヘキサン/ジブromoエタン重縮合物、1, 6-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ) ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ) ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12-テトラキス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イル] -1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン、1, 6, 11-トリス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イルアミノウンデカン、1, 6, 11-トリス [2, 4-ビス (N-ブチル-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ) -s-トリアジン-6-イルアミノウンデカン、ビス (1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -デカンジオアート等が例示される。これ

らは併用されてもよい。これらの中でも、液状であり、他の材料と反応することもなく安定である点から、光安定剤は、ビス（1-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）-デカンジオアートであることが好ましい。

[0083] 光安定剤が配合される場合の光安定剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、光安定剤の含有量は、第2のインクジェットインク中、0.01質量%以上であることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、光安定剤の含有量は、第2のインクジェットインク中、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。光安定剤の含有量が0.01質量%未満である場合、光安定剤としての効果が十分に発揮されない傾向がある。一方、光安定剤の含有量が10質量%を超える場合、これ以上の効果が得られないうえに、第2のインクジェットインクとしてコスト高になる傾向がある。

[0084] 第2層の厚みは特に限定されない。第2層の厚みは、たとえば第1層に透過する紫外線を十分に遮断するために要される厚みであればよい。このような第2層の厚みは、第2層に紫外線吸収剤が含まれる場合には、紫外線吸収剤の含有量によっても変動する。そのため、第2層の厚みは、一義的には決定されない。一例を挙げると、第2層の厚みは、紫外線吸収剤（たとえばチヌビン479）が2質量%配合されている場合には、5~20 μ mとなるよう調整され得る。これにより、第2層によって、紫外線が、70%以上低減され得る。なお、ここでいう紫外線は360nmの波長を指す。その結果、プリント物は、第1層の劣化が防がれ、第1層と第2層との層間剥離や、変色が特に低減される。なお、紫外線がどの程度低減されたかは、たとえば、赤外可視分光光度計（UV-1700、（株）島津製作所製）によって測定し得る。

[0085] 第1層および第2層の濡れ指数は、いずれも上記したインクジェット画像層の濡れ指数と同様である。本実施形態のプリント物は、複数層からなるインクジェット画像層が形成される場合、第1層の濡れ指数が、第2層の濡れ

指数に対して、同等もしくは高いことが好ましく、高いことがより好ましい。このように第1層の濡れ指数が第2層の濡れ指数に対して同等以上であることにより、プリント物は、第2層が弾かれることなく均一に塗布され得る。

[0086] 第1層を構成する第1のインクジェットインクおよび第2層を構成する第2のインクジェットインクには、上記したベース層およびインクジェットインクと同様の硬化剤が含有されてもよい。本実施形態のプリント物は、ベース層、第1層および第2層に硬化剤が含まれる場合において、ベース層に含まれる硬化剤（ベース層用硬化剤）の架橋開始温度（ T_1 ）と、第1層に含まれる硬化剤（第1層用硬化剤）の架橋開始温度（ T_2 ）と、第2層に含まれる硬化剤（第2層用硬化剤）の架橋開始温度（ T_3 ）とが、 $T_1 \leq T_2 \leq T_3$ であることが好ましく、 $T_1 < T_2 \leq T_3$ であることがより好ましい。これにより、第1層は、第2層と同じかまたは低温にて硬化し得る。また、ベース層は、第1層と同じかまたは低温にて硬化し得る。その結果、得られるプリント物は、より強固に形成されたベース層上に、インクジェット画像層が形成されることとなる。これにより、インクジェット画像は、滲み等を生じにくい。

[0087] また、本実施形態のプリント物は、上記第1層用硬化剤の架橋開始温度（ T_2 ）と、上記第2層用硬化剤の架橋開始温度（ T_3 ）とが、 $T_2 \leq T_3$ であることが好ましい。これにより、第1層は、第2層と同じかまたは低温にて硬化し得る。その結果、得られるプリント物は、より強固に形成された第1層上に、第2層が形成されることとなる。これにより、インクジェット画像は、滲み等を生じにくい。

[0088] 第1層を構成する第1のインクジェットインクおよび第2層を構成する第2のインクジェットインクには、上記したフッ素樹脂が、合計で4～40質量%となるよう含有されることが好ましい。この場合、フッ素樹脂は、第1層を構成する第1のインクジェットインク中に、2～15質量%となるよう含有されることが好ましい。第1のインクジェットインクに上記含有量のフ

フッ素樹脂が含まれていることにより、顔料が塗膜に保持されやすく、脱落しにくい。また、フッ素樹脂は、第2層を構成する第2のインクジェットインク中に、2～25質量%となるよう含有されることが好ましい。第2のインクジェットインクに上記含有量のフッ素樹脂が含まれていることにより、適度な粘度となり、かつ、得られるプリント物は、十分な耐候性を示しやすい。

[0089] 以上、本実施形態のプリント物は、インクジェット方式によって、インクジェット画像層を形成し得る。また、プリント物は、フッ素樹脂を含むインクジェット画像層を含む。このような画像層は、トップコートが設けられない場合であっても、十分な耐候性を示す。そのため、プリント物は、長期にわたり、所望の色彩を示す。

[0090] <プリント物の製造方法>

本発明の一実施形態のプリント物の製造方法は、基材上に、インクジェットインクをインクジェット方式により付与し、色材とフッ素樹脂とを含むインクジェット画像層を形成するインクジェット工程を主に含む。本実施形態のプリント物の製造方法によれば、得られるプリント物は、耐候性が優れる。そのため、プリント物は、長期にわたり、所望の色彩を示すことができる。また、本実施形態のプリント物の製造方法は、基材上に、ベース層を形成するベース層形成工程がさらに含まれてもよい。この場合、上記したインクジェット工程は、ベース層の形成された基材に対して行われ得る。本実施形態では、ベース層形成工程が行われ、ベース層の形成された基材に対してインクジェット工程が行われる場合について例示する。なお、基材、ベース層およびインクジェットインクの詳細は、プリント物の実施形態において上記したものと同様である。

[0091] (ベース層形成工程)

ベース層形成工程において、ベース層を形成するためにベース組成物を基材上に付与する方法は特に限定されない。ベース層は、ベース組成物を、スプレー、ロールコーター、手塗り、インクジェット方式等によって基材上に

付与することにより形成され得る。

[0092] (インクジェット工程)

インクジェット工程において、インクジェット記録方式によりインクジェットインクをベース層上に付与する方式は特に限定されない。このような方式としては、荷電変調方式、マイクロドット方式、帯電噴射制御方式、インクミスト方式等の連続方式、ピエゾ方式、パルスジェット方式、バブルジェット（登録商標）方式、静電吸引方式等のオン・デマンド方式等が例示される。

[0093] 複数層（たとえば上記した第1層および第2層）からなるインクジェット画像層を形成する場合、インクジェット工程は、色材を含む第1のインクジェットインクをベース層上に付与する第1層形成工程と、第1層を覆うように、色材を含まない第2のインクジェットインクを付与する第2層形成工程とを含んでもよい。また、フッ素樹脂は、第1のインクジェットインクまたは第2のインクジェットインクの少なくともいずれか一方に含まれていてもよい。なお、第1のインクジェットインクおよび第2のインクジェットインクの詳細は、プリント物の実施形態において上記したものと同様である。このような製造方法によれば、色材を含む第1層によって所望のインクジェット画像が形成され、次いで、色材を含まない第2層によって、第1層が覆われる。得られるプリント物は、第1層または第2層の少なくともいずれか一方にフッ素樹脂が含まれることとなるため、優れた耐候性が付与される。

[0094] また、複数層（たとえば上記した第1層および第2層）からなるインクジェット画像層を形成する場合、第1のインクジェットインクの表面張力は、第2のインクジェットインクの表面張力以上となるよう調整されていることが好ましい。これにより、第2のインクジェットインクは、弾かれることなく均一に塗布され得る。

[0095] インクジェットインクが付与された基材は、次いで、乾燥される。乾燥条件は特に限定されない。一例を挙げると、乾燥は、50～250℃で1～60分間の熱処理を行われ得る。このような乾燥により、インクジェットイン

ク中の溶剤が取り除かれ得る。乾燥は、インクジェット画像の滲みを防止するために、インクジェットインクが基材に付与された同時もしくは直後に行われることが好ましい。

[0096] 以上、本発明の実施形態について、適宜図面を参照して説明した。本発明のプリント物およびプリント物の製造方法は、たとえば次のような変形実施形態を採用することができる。

[0097] (1) 上記実施形態では、トップコートが設けられていないプリント物について例示した。これに代えて、本発明は、インクジェット画像層を覆うように、トップコートが設けられてもよい。この場合、得られるプリント物は、さらに優れた耐候性が付与され得る。

[0098] (2) 上記実施形態では、インクジェット画像層が2層からなる場合について例示した。これに代えて、本発明は、インクジェット画像層が3層以上から構成されてもよい。この場合、インクジェット画像層を構成する層のうち、少なくとも1層がフッ素樹脂を含有していればよい。

[0099] (3) 上記実施形態では、インクジェット画像層が第1層および第2層からなる場合において、第1層および第2層の両方にフッ素樹脂が含まれる場合について例示した。これに代えて、本発明は、フッ素樹脂が第1層のみに含まれてもよく、第2層のみに含まれてもよい。フッ素樹脂が第1層のみに含まれる場合、プリント物は、比較的安価に作製できる。一方、フッ素樹脂が第2層のみに含まれる場合、プリント物は、表面の光沢度低下を軽減できる。

[0100] (4) 上記実施形態（プリント物の製造方法）では、ベース層形成工程が行われ、ベース層の形成された基材に対してインクジェット工程が行われる場合について例示した。これに代えて、本発明は、ベース層形成工程は省略されてもよい。この場合、インクジェット工程は、基材上に、インクジェットインクをインクジェット方式により付与し、色材とフッ素樹脂とを含むインクジェット画像層を形成する工程である。

[0101] 以上、本発明の一実施形態について説明した。本発明は、上記実施形態に

格別限定されない。なお、上記した実施形態は、以下の構成を有する発明を主に説明するものである。

- [0102] (1) 基材と、前記基材上に形成されたインクジェット画像層とを含み、前記インクジェット画像層は、色材とフッ素樹脂とを含む、プリント物。
- [0103] このような構成によれば、プリント物は、インクジェット方式によって、インクジェット画像層が形成され得る。また、プリント物は、フッ素樹脂を含むインクジェット画像層を含む。このようなインクジェット画像層は、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。そのため、プリント物は、長期にわたり、所望の色彩を示す。
- [0104] (2) 前記インクジェット画像層は、前記色材を含む第1層と、前記第1層を覆い、かつ、色材を含まない第2層とを含み、前記フッ素樹脂は、前記第1層または前記第2層の少なくともいずれか一方に含まれる、(1)記載のプリント物。
- [0105] このような構成によれば、色材を含む第1層によって所望のインクジェット画像が形成され得る。また、色材を含まない第2層によって、第1層が覆われ得る。第1層または第2層の少なくともいずれか一方にはフッ素樹脂が含まれているため、得られるインクジェット画像層は、優れた耐候性を示す。
- [0106] (3) 前記第1層は、酸化防止剤を含む、(2)記載のプリント物。
- [0107] このような構成によれば、プリント物は、第1層の劣化を抑えることができる。
- [0108] (4) 前記第2層は、紫外線吸収剤または光安定剤を含む、(2)または(3)記載のプリント物。
- [0109] このような構成によれば、プリント物は、さらに優れた耐候性を示し得る。そのため、プリント物は、さらに長期にわたり、所望の色彩を示すことができる。
- [0110] (5) 前記第1層は、第1層用硬化剤をさらに含み、前記第2層は、第2層用硬化剤をさらに含み、前記第1層用硬化剤の架橋反応開始温度は、前記

第2層用硬化剤の架橋反応開始温度以下である、(2)～(4)のいずれかに記載のプリント物。

[0111] このような構成によれば、プリント物は、より強固に形成された第1層上に、第2層が形成され得る。その結果、得られるプリント物において、インクジェット画像層は、滲み等を生じにくい。

[0112] (6)前記基材と前記インクジェット画像層との間に、ベース層がさらに含まれる、(1)～(5)のいずれかに記載のプリント物。

[0113] このような構成によれば、プリント物は、インクジェット方式によって、ベース層上にインクジェット画像層が形成され得る。また、プリント物は、フッ素樹脂を含むインクジェット画像層を含む。このようなインクジェット画像層は、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。そのため、プリント物は、長期にわたり、所望の色彩を示す。

[0114] (7)前記基材と前記インクジェット画像層との間に、ベース層がさらに含まれ、前記ベース層は、ベース層用硬化剤をさらに含み、前記ベース層用硬化剤の架橋反応開始温度は、前記第1層用硬化剤の架橋反応開始温度以下であり、前記第1層用硬化剤の架橋反応開始温度は、前記第2層用硬化剤の架橋反応開始温度以下である、(5)記載のプリント物。

[0115] このような構成によれば、プリント物は、より強固に形成されたベース層上に、インクジェット画像層が形成され得る。その結果、得られるプリント物において、インクジェット画像層は、滲み等を生じにくい。

[0116] (8)前記ベース層は、フッ素樹脂を含む、(6)または(7)記載のプリント物。

[0117] このような構成によれば、インクジェット画像層だけでなく、ベース層にも優れた耐候性が付与される。そのため、プリント物は、インクジェット画像層の形成された部位だけでなく、全般にわたって優れた耐候性を示す。

[0118] (9)前記色材は、無機顔料を含む、(1)～(8)のいずれかに記載のプリント物。

[0119] このような構成によれば、プリント物は、色材の劣化による退色を起こし

にくい。

[0120] (10) 前記インクジェット画像層上に、さらにトップコートが形成されている、(1)～(9)のいずれかに記載のプリント物。

[0121] このような構成によれば、プリント物は、さらなる優れた耐候性が付与され得る。

[0122] (11) 基材上に、インクジェットインクをインクジェット方式により付与し、色材とフッ素樹脂とを含むインクジェット画像層を形成するインクジェット工程とを含む、プリント物の製造方法。

[0123] このような構成によれば、本製造方法は、インクジェット方式によって、インクジェット画像層の形成されたプリント物を製造し得る。得られたプリント物は、フッ素樹脂を含むインクジェット画像層を含む。このようなインクジェット画像層は、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。そのため、本製造方法によれば、長期にわたり、所望の色彩を示すプリント物を製造し得る。

[0124] (12) 前記インクジェットインクは、前記色材を含む第1のインクジェットインクと、色材を含まない第2のインクジェットインクとを含み、前記フッ素樹脂は、前記第1のインクジェットインクおよび前記第2のインクジェットインクのうち、少なくともいずれか一方に含まれ、前記インクジェット工程は、前記第1のインクジェットインクを前記基材上に付与する第1層形成工程と、前記第1層を覆うように、前記第2のインクジェットインクを付与する第2層形成工程とを含む、(11)記載のプリント物の製造方法。

[0125] このような構成によれば、本製造方法は、色材を含む第1層によって所望のインクジェット画像を形成し得る。また、本製造方法は、色材を含まない第2層によって、第1層を覆うことができる。本製造方法によれば、第1層または第2層の少なくともいずれか一方にフッ素樹脂が含まれることとなるため、得られるインクジェット画像層には優れた耐候性が付与され得る。

[0126] (13) 前記第1のインクジェットインクの表面張力は、前記第2のインクジェットインクの表面張力以上である、(12)記載のプリント物の製造

方法。

[0127] このような構成によれば、本製造方法は、第2層がより均一に付与される。

[0128] (14) 前記基材上に、ベース層を形成するベース層形成工程をさらに含み、前記インクジェット工程は、前記ベース層の形成された前記基材に対して行われる、(11)～(13)のいずれかに記載のプリント物の製造方法。

[0129] このような構成によれば、本製造方法は、インクジェット方式によって、ベース層上にインクジェット画像層の形成されたプリント物を製造し得る。得られたプリント物は、フッ素樹脂を含むインクジェット画像層を含む。このようなインクジェット画像層は、トップコートが設けられていない場合であっても、十分な耐候性を示す。そのため、本製造方法によれば、長期にわたり、所望の色彩を示すプリント物を製造し得る。

実施例

[0130] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は、これら実施例に何ら限定されない。

[0131] 使用した原料を以下に示す。

(フッ素樹脂)

LF-200F : 三フッ化エチレン/ビニルモノマー交互共重合体、旭硝子(株)製、水酸基価 : 50 mg KOH/g、酸価 : 0 mg KOH/g、Mw : 20000、不揮発分 : 100%

アクリル樹脂 : BR-105 : 三菱レイヨン(株)製、Mw : 50000
(分散剤)

ソルスパス33000 : 高分子分散剤、塩基価41.6 mg KOH/g、日本ルーブリゾール(株)製

(顔料)

Hostaperm Blue BT617D : シアン系有機顔料、クラリアント社製

ダイピロキサイドブルー#9410 : シアン系無機顔料、大日精化工業(

株) 製

(溶剤)

DE DG : ジエチレングリコールジエチルエーテル、グリコールエーテル系溶剤、沸点 : 189℃、日本乳化剤 (株) 製

MT EM : テトラエチレングリコールジメチルエーテル、グリコールエーテル系溶剤、沸点 : 275℃、東邦化学工業 (株) 製

(硬化剤)

X 2 2 5 2 - 2 : ブロックイソシアネート、架橋反応開始温度 : 110℃、旭化成ケミカルズ (株) 製

(触媒)

ジラウリル酸ジブチル錫 : 金属化合物系触媒

(光安定剤)

チヌビン 1 2 3 : HALS、BASF ジャパン (株) 製

(紫外線吸収剤)

チヌビン 4 7 9 : UVA、BASF ジャパン (株) 製

(濡れ剤)

F - 5 5 6 : フッ素系界面活性剤、DIC (株) 製

(酸化防止剤)

IRGANOX 1 0 1 0 : BASF ジャパン (株) 製

IRGAFOS 1 6 8 : BASF ジャパン (株) 製

[0132] <ベース組成物>

ベース層を形成するためのベース組成物として、以下のものを用いた。

ベース組成物 1 : スーパーコート DB 5 0 0 0 ライン (白色ポリエステル系熱硬化型塗料、架橋反応開始温度 : 110℃、大豊塗料 (株) 製)

ベース組成物 2 : ボンフロン # 1 0 0 0 SR 上塗 (白色フッ素系熱硬化型塗料、架橋反応開始温度 : 90℃、AGC コーテック (株) 製)

[0133] <第 1 のインクジェットインクおよび第 2 のインクジェットインク>

第 1 層を形成するための第 1 のインクジェットインクおよび第 2 層を形成

するための第2のインクジェットインクとして、以下の表に記載の処方に基づき、それぞれ第1のインクジェットインク1～4および第2のインクジェットインク1～4を調製した。

[0134] <トップコート用組成物>

トップコートを形成するためのトップコート用組成物として、第2のインクジェットインク4を用いた。

[0135]

[表1]

表 1

種類・特性	原料名	第1のインクジェットインク				第2のインクジェットインク			
		1	2	3	4	1	2	3	4
フッ素樹脂	LF-200F	—	9.5	8.5	8.5	—	—	15.0	12.0
アクリル樹脂	BR-105	9.5	—	—	—	15.0	12.0	—	—
有機顔料	Hostaperm Blue BT617D	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—
無機顔料	タヒロキサイトブルー#9410	—	—	12.0	12.0	—	—	—	—
分散剤	ソルスパース33000	0.5	0.5	2.0	2.0	—	—	—	—
溶剤 沸点 189°C	DEDG	69.5	69.5	60.8	60.4	67.2	64.2	67.2	64.2
溶剤 沸点 275°C	MTEM	16.4	16.4	14.8	14.8	15.0	15.0	15.0	15.0
硬化剤 開始温度 110°C	X2252-2	1.9	1.9	1.7	1.7	2.4	2.4	2.4	2.4
触媒	ジラギル酸ジブチルスズ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光安定剤	チヌピン123	—	—	—	—	—	2.0	—	2.0
紫外線吸収剤	チヌピン479	—	—	—	—	—	4.0	—	4.0
濡れ剤	F-556	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3
酸化防止剤	IRGANOX1010	—	—	—	0.3	—	—	—	—
酸化防止剤	IRGAFOS168	—	—	—	0.1	—	—	—	—
合計 質量%		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
粘度 (30°C) mPa・s		10.6	9.5	9.6	10.2	11.2	11.5	10.9	11.3
表面張力 (30°C) dyne/cm		28.8	28.9	28.7	28.8	25.5	25.4	25.2	25.2

[0136] (粘度)

B型粘度計 (東機産業 (株) 製、TVB-20LT) を用いて30°C条件下にて測定した。

(表面張力)

静的表面張力計（プレート法）（協和界面科学（株）製、CBVP-A3）を用いて測定した。

[0137]（実施例1～11、比較例1～4）

以下の表2に示される処方に従って、下記方法により各層（ベース層、インクジェット画像層、必要に応じてトップコート）を形成し、プリント物を作製した。なお、実施例1～3および比較例1は、第1のインクジェットインクのみを用いて単層のインクジェット画像層を形成した。他は、複数層（2層）からなるインクジェット画像層を形成した。実施例11および比較例4のみ、トップコートを設けた。

[0138]（実施例12）

ベース層を形成せず、基材に対して直接インクジェット画像層を形成した以外は、実施例1と同様の方法によりプリント物を作製した。

[0139]

[表2]

表 2

	ベース組成物の種類	第1のインクジェットインクの種類	第2のインクジェットインクの種類	トップコート用組成物の種類	評価結果		
					変色 ΔE	光沢度 保持率	塗膜の 剥がれ
実施例1	ベース組成物2	第1のインクジェットインク2	-	-	Δ	○	○
実施例2	ベース組成物2	第1のインクジェットインク3	-	-	○	○	○
実施例3	ベース組成物2	第1のインクジェットインク4	-	-	○	○	○
実施例4	ベース組成物2	第1のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク1	-	○	Δ	○
実施例5	ベース組成物2	第1のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク2	-	◎	○	○
実施例6	ベース組成物2	第1のインクジェットインク1	第2のインクジェットインク3	-	Δ	○	○
実施例7	ベース組成物2	第1のインクジェットインク1	第2のインクジェットインク4	-	Δ	◎	○
実施例8	ベース組成物2	第1のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク3	-	○	○	○
実施例9	ベース組成物2	第1のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク4	-	◎	◎	○
実施例10	ベース組成物1	第1のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク4	-	◎	◎	Δ
実施例11	ベース組成物2	第1のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク4	第2のインクジェットインク4	◎	◎	○
実施例12	-	第1のインクジェットインク2	-	-	Δ	○	○
比較例1	ベース組成物1	第1のインクジェットインク1	-	-	×	×	×
比較例2	ベース組成物1	第1のインクジェットインク1	第2のインクジェットインク1	-	×	Δ	×
比較例3	ベース組成物1	第1のインクジェットインク1	第2のインクジェットインク2	-	Δ	Δ	Δ
比較例4	ベース組成物1	第1のインクジェットインク1	-	第2のインクジェットインク4	Δ	◎	Δ

[0140] (ベース層の形成)

- ・ベース組成物1を用いる場合

基材(クロメート処理を行ったアルミ鋼板)にベース組成物1をエアスプレーで約150g/m²塗布(ドライ膜厚が約25μm)し、140℃環境下で20分間の乾燥を行った。

- ・ベース組成物2を用いる場合

基材(クロメート処理を行ったアルミ鋼板)にベース組成物2をエアスプレーで約150g/m²塗布(ドライ膜厚が約25μm)し、200℃環境下で3分間の乾燥を行った。

[0141] (インクジェット画像層の形成)

以下のインクジェット条件にしたがい、基材(またはベース層の形成された基材)上にインクジェット画像層を形成した。

<インクジェット条件>

インクジェット記録装置：ピエゾ方式

ノズル径：40μm

駆動電圧：70V

インクドットサイズ：30pI

周波数：12kHz

解像度：400×800dpi

基材温度：60℃(加温)

評価柄：100mm角のベタ柄

<乾燥条件>

加熱乾燥(200℃環境下、1分間)

[0142] (トップコートの形成)

トップコート用組成物として、第2のインクジェットインク4をエアスプレーで約150g/m²塗布(ドライ膜厚が約30μm)し、200℃環境下で1分間の乾燥を行った。

[0143] 実施例1～12および比較例1～4により得られたプリント物について、

以下の評価方法および評価基準に基づいて評価した。結果を表2に示す。

[0144] <変色 ΔE >

プリント物に対して、スーパーUVテスター（岩崎電気社製、SUV-W161）を用いて、超促進耐候試験として紫外線照射6時間（UV条件100mW/cm²、温度63℃、湿度50%）実施後、次いでシャワー30秒の後、なりゆきで結露2時間実施を1サイクルとし、合計1000時間実施した。試験前後の ΔE を色差とした。色差は分光測色計（コニカミノルタ（株）製、CM-3700）を用いて、測定した。

（評価基準）

- ◎：色差が $\Delta E \leq 3$ であった
- ：色差が $3 < \Delta E \leq 8$ であった
- △：色差が $8 < \Delta E \leq 16$ であった
- ×：色差が $\Delta E > 16$ であった

<光沢度保持率>

光沢度保持率は、プリント物の超促進耐候試験前に対する試験後の光沢度の比率とした。光沢度はグロスチェッカー（（株）堀場製作所製、IG-410）を用いて、測定した。

（評価基準）

- ◎：光沢度保持率は50%以上であった
- ：光沢度保持率は30%以上50%未満であった
- △：光沢度保持率は10%以上30%未満であった
- ×：光沢度保持率は、10%未満であった

<塗膜の剥がれ>

JIS K 5400に準じ、超促進耐候試験後のサンプルを基盤目テープ剥離（1mm幅、100マス）試験を実施し、塗膜の剥離を確認した。

（評価基準）

- ：塗膜は剥がれなかった
- △：塗膜は一部が剥がれた

×：塗膜は全部が剥がれた

[0145] 表2に示されるように、実施例1～12のプリント物は、比較例1～4のプリント物と比べて、形成されたインクジェット画像層が、いずれも変色しにくく、光沢が低下しにくく、かつ、剥がれにくかった。特に、実施例1および実施例12から分かるように、本発明のプリント物は、基材に直接インクジェット画像層が形成される場合と、ベース層の形成された基材にインクジェット画像層が形成される場合とにおいて、いずれも変色しにくく、光沢が低下しにくく、かつ、剥がれにくいインクジェット画像層が形成されることがわかった。また、実施例9のプリント物は、トップコートを設定した実施例11のプリント物と同程度の優れた耐候性を示したことから、本発明は、トップコートが設けられていない場合であっても、優れた耐候性を示すことが分かった。

符号の説明

- [0146] 1、1a プリント物
2 基材
3 ベース層
4、4a インクジェット画像層
41a 第1層
42a 第2層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、前記基材上に形成されたインクジェット画像層とを含み、前記インクジェット画像層は、色材とフッ素樹脂とを含む、プリント物。
- [請求項2] 前記インクジェット画像層は、前記色材を含む第1層と、前記第1層を覆い、かつ、色材を含まない第2層とを含み、前記フッ素樹脂は、前記第1層または前記第2層の少なくともいずれか一方に含まれる、請求項1記載のプリント物。
- [請求項3] 前記第1層は、酸化防止剤を含む、請求項2記載のプリント物。
- [請求項4] 前記第2層は、紫外線吸収剤または光安定剤を含む、請求項2または3記載のプリント物。
- [請求項5] 前記第1層は、第1層用硬化剤をさらに含み、前記第2層は、第2層用硬化剤をさらに含み、前記第1層用硬化剤の架橋反応開始温度は、前記第2層用硬化剤の架橋反応開始温度以下である、請求項2～4のいずれか1項に記載のプリント物。
- [請求項6] 前記基材と前記インクジェット画像層との間に、ベース層がさらに含まれる、請求項1～5のいずれか1項に記載のプリント物。
- [請求項7] 前記基材と前記インクジェット画像層との間に、ベース層がさらに含まれ、前記ベース層は、ベース層用硬化剤をさらに含み、前記ベース層用硬化剤の架橋反応開始温度は、前記第1層用硬化剤の架橋反応開始温度以下であり、前記第1層用硬化剤の架橋反応開始温度は、前記第2層用硬化剤の架橋反応開始温度以下である、請求項5記載のプリント物。
- [請求項8] 前記ベース層は、フッ素樹脂を含む、請求項6または7記載のプリント物。
- [請求項9] 前記色材は、無機顔料を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載

のプリント物。

[請求項10] 前記インクジェット画像層上に、さらにトップコートが形成されている、請求項1～9のいずれか1項に記載のプリント物。

[請求項11] 基材上に、インクジェットインクをインクジェット方式により付与し、色材とフッ素樹脂とを含むインクジェット画像層を形成するインクジェット工程を含む、プリント物の製造方法。

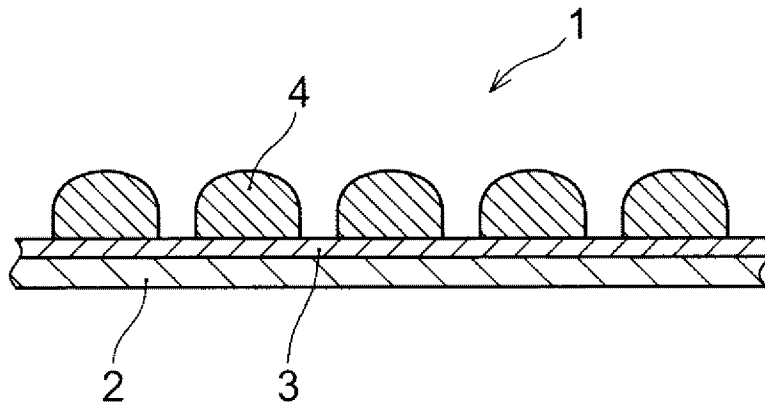
[請求項12] 前記インクジェットインクは、前記色材を含む第1のインクジェットインクと、色材を含まない第2のインクジェットインクとを含み、
前記フッ素樹脂は、前記第1のインクジェットインクおよび前記第2のインクジェットインクのうち、少なくともいずれか一方に含まれ、

前記インクジェット工程は、前記第1のインクジェットインクを前記基材上に付与する第1層形成工程と、前記第1層を覆うように、前記第2のインクジェットインクを付与する第2層形成工程とを含む、請求項11に記載のプリント物の製造方法。

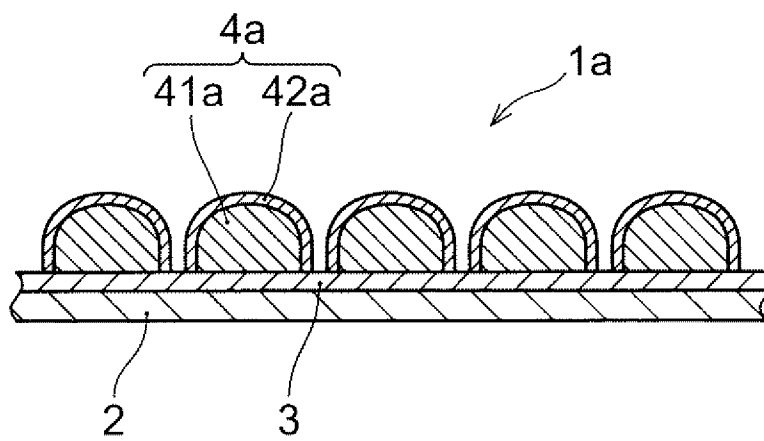
[請求項13] 前記第1のインクジェットインクの表面張力は、前記第2のインクジェットインクの表面張力以上である、請求項12に記載のプリント物の製造方法。

[請求項14] 前記基材上に、ベース層を形成するベース層形成工程をさらに含み、
前記インクジェット工程は、前記ベース層の形成された前記基材に対して行われる、請求項11～13のいずれか1項に記載のプリント物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B41M5/00(2006.01) i, B05D1/26(2006.01) i, B05D7/24(2006.01) i,
 B32B15/082(2006.01) i, B41J2/01(2006.01) i, B41M5/52(2006.01) i,
 C09D11/32(2014.01) 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. B41M5/00, B05D1/26, B05D7/24, B32B15/082, B41J2/01, B41M5/52,
 C09D11/32

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-242468 A (FUJIFILM CORPORATION) 22 October 2009, claims, paragraphs [0212], [0214], examples (Family: none)	1, 9, 11 2-8, 10, 12-14
X Y	JP 2010-222387 A (FUJIFILM CORPORATION) 07 October 2010, claims, paragraphs [0186], [0187], examples (Family: none)	1, 9, 11 2-8, 10, 12-14
X Y	JP 2017-8243 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 12 January 2017, claims, paragraph [0046], examples (Family: none)	1, 9, 11 2-4, 6-8, 10, 12-14

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27.03.2018	Date of mailing of the international search report 03.04.2018
---	--

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/JP2018/004868

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-118583 A (DAINIPPON TORYO KK) 09 May 1995, claims, paragraph [0008], examples 4, 8 (Family: none)	1, 9, 11 2-4, 6-8, 10, 12-14
X Y	JP 61-91276 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE) 09 May 1986, claims, examples (Family: none)	1, 11 2-4, 6-8, 10, 12-14
X Y	JP 8-300808 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 19 November 1996, claims, paragraphs [0018], [0033], examples (Family: none)	1, 9, 11 2-6, 10,
Y	JP 2011-57744 A (HITACHI MAXELL) 24 March 2011, claims, paragraphs [0037]-[0047], examples (Family: none)	2-8, 10, 12-14
Y	JP 2013-67770 A (FUJIFILM CORPORATION) 18 April 2013, claims, paragraph [0124], examples & US 2013/0065027 A1, paragraph [0227], examples, claims & EP 2568018 A2 & CN 102993822 A	2-8, 10, 12-14
Y	WO 2012/133667 A1 (DAINIPPON TORYO KK) 04 October 2012, paragraphs [0027], [0047], examples, claims & US 2014/0004369 A1, paragraphs [0048], [0081], examples, claims & CN 103442813 A	2-8, 10, 12-14
Y	JP 2010-167334 A (SEIREN CO., LTD.) 05 August 2010, claims, examples (Family: none)	2-8, 10, 12-14
Y	JP 2013-199719 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 03 October 2013, claims, paragraphs [0030]-[0034], examples & US 2013/0249996 A1, paragraphs [0041]-[0045], examples, claims	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C09D11/32(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00, B05D1/26, B05D7/24, B32B15/082, B41J2/01, B41M5/52, C09D11/32

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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-242468 A (富士フイルム株式会社) 2009.10.22, 特許請求の範囲, [0212], [0214], 実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 11 2-8, 10, 12-14
X Y	JP 2010-222387 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.07, 特許請求の範囲, [0186]-[0187], 実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 11 2-8, 10, 12-14
X Y	JP 2017-8243 A (セイコーエプソン株式会社) 2017.01.12, 特許請求の範囲, [0046], 実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 11 2-4, 6-8, 10, 12-14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

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)

野田 定文

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

2H

9711

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 7-118583 A (大日本塗料株式会社) 1995. 05. 09, 特許請求の範囲, [0008], 実施例 4, 8 (ファミリーなし)	1, 9, 11 2-4, 6-8, 10, 12-14
X Y	JP 61-91276 A (日本電信電話株式会社) 1986. 05. 09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 11 2-4, 6-8, 10, 12-14
X Y	JP 8-300808 A (三菱製紙株式会社) 1996. 11. 19, 特許請求の範囲, [0018], [0033], 実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 11 2-6, 10,
Y	JP 2011-57744 A (日立マクセル株式会社) 2011. 03. 24, 特許請求の範囲, [0037]-[0047], 実施例 (ファミリーなし)	2-8, 10, 12-14
Y	JP 2013-67770 A (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 18, 特許請求の範囲, [0124], 実施例 & US 2013/0065027 A1, [0227], 実施例, 特許請求の範囲 & EP 2568018 A2 & CN 102993822 A	2-8, 10, 12-14
Y	WO 2012/133667 A1 (大日本塗料株式会社) 2012. 10. 04, [0027], [0047], 実施例, 請求の範囲 & US 2014/0004369 A1, [0048], [0081], 実施例, 特許請求の範囲 & CN 103442813 A	2-8, 10, 12-14
Y	JP 2010-167334 A (セーレン株式会社) 2010. 08. 05, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	2-8, 10, 12-14
Y	JP 2013-199719 A (セイコーエプソン株式会社) 2013. 10. 03, 特許請求の範囲, [0030]-[0034], 実施例 & US 2013/0249996 A1, [0041]-[0045], 実施例, 特許請求の範囲	8