

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



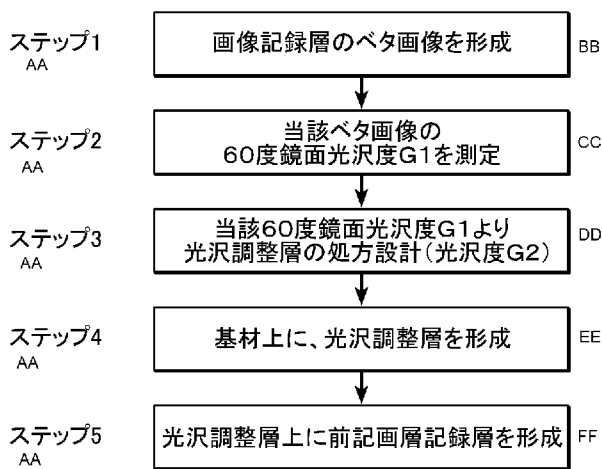
(10) 国際公開番号

WO 2020/008508 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *G03G 7/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *G03G 9/08* (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025088
- (22) 国際出願日: 2018年7月2日(02.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 矢崎 由佳 (YAZAKI, Yuka); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: IMAGE-RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: 画像記録方法



AA Step
BB Form beta image of image-recording layer
CC Measure 60° specular gloss G1 of beta image
DD Carry out prescribed planning (gloss G2) of gloss adjustment layer according to 60° specular gloss G1 of beta image
EE Form gloss adjustment layer on substrate
FF Form image-recording layer on gloss adjustment layer

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an image-recording method in which a difference in gloss between an image-forming part and a non-image-forming part is reduced and with which there is formed an image having exceptional adhesion and wettability. This image-recording method involves providing a gloss adjustment layer on an image-forming part and a non-image-forming part of a substrate, and forming an image-recording layer on an image-forming part of the gloss adjustment layer, wherein the method is characterized in that the 60° specular gloss G1 of the image-recording layer provided directly on the substrate is measured in advance, and the 60° specular gloss G2 of



WO 2020/008508 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the gloss adjustment layer is adjusted in accordance the resultant information pertaining to the 60° specular gloss G1.

(57) 要約：本発明の課題は、画像形成部と非画像形成部間の光沢差を縮小し、かつ密着性及び濡れ性に優れた画像を形成する画像記録方法を提供することである。本発明の画像記録方法は、基材の画像形成部及び非画像形成部上に光沢調整層を設け、前記光沢調整層の画像形成部上に画像記録層を形成する画像記録方法であって、予め前記基材上に直接設けた前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1を測定し、得られた当該60度鏡面光沢度G1の情報に従って、前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2を調整することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：画像記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、各種基材上に印刷画像を形成する画像記録方法に関し、更に詳しくは、画像形成部と非画像形成部間の光沢差を縮小し、かつ密着性及び濡れ性に優れた画像を形成する画像記録方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、各種の画像記録方法としては、例えば、専用紙や繊維製品上に、染料や顔料を含むインクジェットインクを用いて画像形成するインクジェット記録方式や、色材を含むトナーを電子写真プロセスにより、紙や薄膜フィルム上に付与・定着して画像形成する電子写真方式や、各種基材上に、印刷用インキを用いて絵柄等を形成するスクリーン印刷法やオフセット印刷法等、様々な分野において広く普及している。

[0003] 上記画像記録分野の中でも、インクジェット記録方式は、簡易な装置を用い、かつ安価に画像を形成できることから、各種印刷分野で用いられている。

[0004] 更に、近年、インクジェット記録方式の一つとして、活性光線の照射によって硬化する特性を有する光硬化性化合物を含有する活性光線硬化型インクジェットインクを用い、当該インクジェットインクのインク液滴を基材（以下、「記録媒体」ともいう。）上に着弾させた後、活性光線を照射して当該インクジェットインクを硬化させて画像を形成する方法が盛んに検討されている。このような活性光線硬化型インクジェットインクを用いることにより、インク吸収性を有していない非吸収性基材を含め、様々な特性を有する記録媒体に対し、ドットの濡れ広がりが抑制された高品位で高い耐擦過性を有する画像を形成することができる。

[0005] 一方、各種画像記録方法では、その様々な用途に対応し、形成された画像部の光沢と記録媒体の非印刷領域（未印字部）の光沢とを綿密に合わせ、未

印字部と画像形成部との光沢差を小さくすることが、違和感の少ない画像を得る観点から強く求められている。特に、商業印刷の分野では、印刷紙面の光沢と印字面の光沢が異なると光沢違和感として感じられるため、その商品価値が低下してしまうため、紙種によって印字領域の光沢と非印刷領域の光沢を密接に合わせる要望が強い。

[0006] 上述の活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式では、あらゆる基材に対し印刷を行う際、基材と形成画像との密着性の観点から、下地層（プライマー層ともいう。）を必要とする基材がある。しかしながら、高光沢の下地層を基材一面に形成すると、下地層の光沢が優先され、基材の光沢感が損なわれるという問題が生じる。加えて、活性光線硬化型インクジェットインクが形成する画像の光沢は、相対的に低光沢である場合が多く、下地層を設けた基材の未印字部との光沢差が拡大し、違和感のある画像となってしまう。

[0007] 上記のような印字部と非印字部との光沢差を調整する方法として、以下の方法が提案されている。

[0008] 光沢差を解消する一つの方法は、基材上に画像形成した後、画像層の上にオーバーコート層を設ける方法が挙げられ、例えば、インクジェット記録方式においては、印刷された画像に光沢を持たせたり、外部からの衝撃への耐性を持たせたりする目的で、活性光線硬化型インクジェットインクに活性光線を照射して形成した画像層上に、更にオーバーコート液を付与し、コーティングする技術が知られている。その一例として、ゲル化剤、硬化性モノマー、硬化性ワックス及び光開始剤を含むオーバーコート液を用いて、画像の光沢を制御する技術が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0009] しかしながら、特許文献1で提案されているような画像層上にオーバーコート層を付与する方法では、その構成により、画像層自身の光沢を打ち消してしまうため、形成した画像の質感が失われ、かつ、画像層として所定の厚さとし、高光沢を発現させたい場合には、レリーフ感が際立ってしまうという問題を抱えている。

[0010] 印字部と非印字部との光沢差を解消する他の方法としては、有色トナーや有色インクとともに、画素単位の領域で、透明トナーや透明インクを適用して光沢調整を行う方法が知られている。電子写真方式では、例えば、特開平7-266614号公報や特開平11-7174号公報には、有色トナーとともに、光沢調整材として有色トナーと近似の光沢性を有する透明トナーを適用し、画像領域での画像の高さを同一に揃えることにより、光沢差を低減する方法が開示されている。また、インクジェット記録方式においては、有色インクとともに透明インクを用い、有色インクの吐出量に基づき、透明インクの付与量を調整することにより、光沢ムラを抑制する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

[0011] しかしながら、上記開示されている方法では、画素単位で光沢調整材である透明トナーや透明インクを適用する方法であり、最終画像を形成する過程で、工程数の増加等でコスト高となり、また有色トナーや有色インクで形成したカラー画像の相対的な濃度が低下し、画像全体としての均一感を得ることが難しくなるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2010-000792号公報

特許文献2：特開2011-037015号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、画像形成部と非画像形成部間の光沢差を縮小し、かつ密着性及び濡れ性に優れた画像を形成する画像記録方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、様々な基材上に画像記録する際に、基材と画像記録層との間

に光沢調整層を設けることで、基材と画像記録層間の密着性を向上させるとともに、画像記録層の光沢度G1をあらかじめ測定し、その測定した光沢度G1の情報を基に、光沢調整層の光沢度G2を最適条件に調整することにより、印字部と非印字部間での光沢差を低減し、違和感のない画像を形成する画像記録方法を提供することができることを見だし、本発明に至ったものである。

[0015] すなわち、本発明の上記課題は、下記的手段により解決される。

[0016] 1. 基材上に光沢調整層を設け、前記光沢調整層上に画像記録層を形成する画像記録方法であって、

予め前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1を測定し、得られた当該60度鏡面光沢度G1の情報に従って、前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2を調整することを特徴とする画像記録方法。

[0017] 2. 前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2と前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1との光沢度差 ΔG ($G2 - G1$)を、 $-20 \sim +20$ の範囲内とすることを特徴とする第1項に記載の画像記録方法。

[0018] 3. 前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2と前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1との光沢度差 ΔG ($G2 - G1$)を、 $-10 \sim +5$ の範囲内とすることを特徴とする第1項又は第2項に記載の画像記録方法。

[0019] 4. 前記光沢調整層を、下記成分(1)に対し、下記成分(2)を0.1~20質量%の範囲内で含有する光沢調整層形成用塗布液を用い、湿式塗布法により形成すること特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[0020] 成分(1) : 水系溶媒を分散媒とした樹脂分散体

成分(2) : 平均粒径が $1.0 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にある有機又は無機微粒子

5. 前記湿式塗布法が、インクジェットプリント法であることを特徴とする第4項に記載の画像記録方法。

[0021] 6. 前記画像記録層が、活性光線硬化型インクジェットインクにより形成

されていることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[0022] 7. 前記画像記録層が、ゲル化剤を含む活性光線硬化型インクジェットインクにより形成されていることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[0023] 8. 前記ゲル化剤が、下記一般式 (G1) 又は (G2) で表される構造を有する化合物のいずれか1種を、前記活性光線硬化型インクジェットインク全質量の0.1～5.0質量%の範囲内で含有し、

かつ、光重合性化合物を前記活性光線硬化型インクジェットインク全質量の10～40質量%の範囲内で含有し、前記光重合性化合物が、分子量が280～1500の範囲内であり、Cl_ogP値が4.0～7.0の範囲内にあるアクリレート化合物である

ことを特徴とする第7項に記載の画像記録方法。

[0024] 一般式 (G1) : R₁-CO-R₂

一般式 (G2) : R₃-COO-R₄

[式中、R₁～R₄は、それぞれ独立に、炭素数が12～26の範囲内である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。]

9. 前記光沢調整層が含有する前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r を 1.5～7.0 μm の範囲内とし、乾燥後の膜厚 h_d を 1.0～3.0 μm の範囲内とし、

かつ、前記光沢調整層の乾燥後の膜厚 h_d と、前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r が、下式 (1) で規定する条件を満たすことを特徴とする第4項から第8項までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[0025] 式 (1)

光沢調整層の乾燥後の膜厚 h_d < 有機又は無機微粒子の平均粒径 r

10. 前記光沢調整層が含有する前記樹脂分散体が、アクリル成分を含む樹脂を含有することを特徴とする第4項から第9項までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[0026] 11. 前記光沢調整層が含有する前記有機微粒子が、アクリル微粒子であることを特徴とする第4項から第10項までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、画像形成部と非画像形成部間の光沢差を縮小し、かつ密着性及び濡れ性に優れた画像を形成する画像記録方法を提供することができる。

[0028] 本発明で規定する構成からなる画像記録方法の効果発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0029] 様々な表面特性（例えば、表面光沢度、凹凸構造、密着特性等）を有す各種基材（記録媒体）上に、画像形成を行う場合、その基材の特性により、画像形成層と基材間での密着性が低下すること、印字部である画像形成部と非印字部である基材との光沢度差により、違和感のある画像となるケースが多い。上記問題に対し、画像記録後にオーバーコート層を設けて光沢度差を縮小する方法や、透明トナーや透明インクを用いて平滑化する方法があるが、いずれの方法も工数が増加してコスト上昇を招くこと、様々な基材に対する光沢差を縮小する効果が十分でなく、汎用性という点で問題があった。

[0030] 本発明では、上記問題を踏まえ鋭意検討を進めた結果、基材上に画像記録層を形成する画像記録方法において、画像形成部と、非画像形成部である基材部との間での光沢差を低減するため、基材と画像記録層との間に、画像記録層の光沢度に合わせるように設計された光沢調整層を設けることにより、従来技術では達成することができなかった画像形成部の質感を生かし、自然で違和感のない光沢感を全面に持つ画像形成を実現することができた。特に、光沢調整層の光沢度は、具体的には、適用する無機又は有機微粒子の平均粒径や添加量を適宜調整することにより、可能となることを見いだした。

[0031] 更に、本発明で規定する構成の画像記録方法では、光沢調整層を基材と画像記録層との間に設けることにより、両者間の密着性や、画像記録層の形成に用いる色材を含むインク液等の塗布性が向上することにより、画質の向上

を達成することができた。

[0032] 本願発明の光沢調整層を適用し、画像形成部の光沢度に合わせて、当該光沢調整層の光沢度を調整するという設計思想は、全く新規であり、代表的なインクジェット記録方式のみでなく、電子写真方式や広く普及しているスクリーン印刷法やオフセット印刷法等の印刷分野においても、広く活用することができる。

[0033] その中でも、インクジェット記録方式に適用することが有効であり、活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式において、より効果を発揮し、更には、ゲル化剤を含む活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式に適用することにより、画像記録層表面での酸素阻害が防止されるため、活性光線照射によるインクの硬化が均一に進行し、画像形成膜の強度が高まり、密着性をさらに向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]光沢調整層を有する基材上に画像記録層を形成した画像記録材料の構成の一例を示す概略断面図

[図2]本発明の画像記録方法による画像形成の工程の一例を示すフロー図

[図3]本発明に係る光沢調整層の構成の一例を示す概略断面図

[図4A]活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式に適用可能な、シングルパス記録方式のインクジェット記録装置の一例を示す側面図

[図4B]活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式に適用可能な、シングルパス記録方式のインクジェット記録装置の一例を示す上面図

[図5]活性光線硬化型インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式に適用可能な、シリアル記録方式のインクジェット記録装置の一例を示す上面図

発明を実施するための形態

[0035] 本発明の画像記録方法は、基材上に光沢調整層を設け、前記光沢調整層上に画像記録層を形成する画像記録方法であって、予め前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1を測定し、得られた当該60度鏡面光沢度G1の情報に従って、前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2を調整することを特徴とする。この特徴は、下記各実施形態に係る発明に共通する技術的特徴である

本発明の実施形態としては、本発明の目的とする効果をより発現できる観点から、前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2と前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1との光沢度差(G2-G1)を-20~+20の範囲内とすること、更には光沢度差(G2-G1)を-10~+5の範囲内とすることが、より画像形成部と非画像形成部間の光沢差を縮小し、違和感のない画像を形成することができる点で好ましい。

[0036] また、前記光沢調整層を、樹脂分散体に対し、特定の粒径範囲にある有機又は無機微粒子を0.1~20質量%の範囲内で含有する光沢調整層形成用塗布液を用い、湿式塗布法により形成すること、更には湿式塗布法として、インクジェットプリント法を適用することにより、光沢調整層の光沢度を所望の60度鏡面光沢度G2に調整することができる点で好ましい。

[0037] また、前記画像記録層を、活性光線硬化型インクジェットインクを用いて形成することが、光沢調整層との密着性に優れ、かつドットの濡れ広がりや抑制され、高品位で高い耐擦過性を有する画像を得ることができる点で好ましい。

[0038] また、画像記録層を、ゲル化剤を含む活性光線硬化型インクジェットインクにより形成することが、形成した記録画像表面における酸素阻害が防止され、また、ゲル化剤として前記一般式(G1)又は(G2)で表される構造を有する化合物のいずれか1種を、前記活性光線硬化型インクジェットインク全質量の0.1~5.0質量%の範囲内で含有し、かつ、光重合性化合物として、分子量が280~1500の範囲内であり、ClogP値が4.0~7.0の範囲内にあるアクリレート化合物を10~40質量%の範囲内で含有することが、本発明の目的効果をより発現させることができ点で好まし

い。

[0039] また、光沢調整層が含有する前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r を 1.5 ~ 7.0 μm の範囲内とし、乾燥後の膜厚 h_d を 1.0 ~ 3.0 μm の範囲内とし、かつ、前記光沢調整層の乾燥後の膜厚 h_d に対し、前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r が大きくなるように設計することにより、光沢調整層の 60 度鏡面光沢度 G_2 を所望の条件に設定することができる点でより好ましい態様である。

[0040] また、前記光沢調整層が含有する前記樹脂分散体が、アクリル成分を含む樹脂であること、又は前記光沢調整層が含有する前記有機微粒子がアクリル微粒子であることが、本発明の目的効果をより発現させることができ点で好ましい。

[0041] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「~」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。また、以下の図を用いた説明において、各構成成分のあとの括弧内に記載の数字は、各図に記載した各構成成分の符号を表す。

[0042] 《画像記録方法》

本発明の画像記録方法は、基材上に光沢調整層を設け、前記光沢調整層上に画像記録層を形成する画像記録方法であって、予め前記画像記録層の 60 度鏡面光沢度（以下、単に光沢度ともいう。） G_1 を下記の記載の方法で測定し、得られた当該 60 度鏡面光沢度 G_1 の情報に従って、前記光沢調整層の 60 度鏡面光沢度 G_2 を調整して画像記録することを特徴とする。

[0043] 図 1 は、光沢調整層を有する基材上に画像記録層を形成した画像記録材料の構成の一例を示す概略断面図である。

[0044] 本発明の画像記録方法で形成する画像記録材料 (1) は、基材 (2) 上に、画像形成層 (4) の光沢度 G_1 (G_1) に合わせて、光沢度 G_2 (G_2) に調整した光沢調整層 (3) を全面に設け、光沢調整層 (3) 上に、全面、又は形成画像のパターンに合わせて特定の領域に画像形成材料、例えば、イ

ンクジェットインクを出射して、画像形成を行う方法である。

- [0045] 図2に、本発明の画像記録方法による画像形成の工程フローを示す。
- [0046] ステップ1：はじめに、画像記録層のベタ画像を基材上に形成し、画像記録層の光沢度測定用の画層記録層単層のサンプルを作製する。
- [0047] ステップ2：上記作製した画層記録層のベタ画像について、JIS Z 8741で規定されている方法に準拠し、60度表面光沢度G1を測定する。
- [0048] ステップ3：上記得られた画層記録層の60度表面光沢度G1の情報に従い、光沢調整層の60度表面光沢度G2を設定する。この時、光沢調整層の60度表面光沢度G2と画層記録層の60度表面光沢度G1との光沢度差 ΔG ($G2 - G1$)が、好ましくは $-20 \sim +20$ の範囲内、より好ましくは、 $-10 \sim +5$ の範囲内となるように、光沢調整層の構成を適宜調整する。
- [0049] 本発明において、光沢調整層の光沢度を調整する最も有効な方法は、光沢調整層を、少なくとも、成分(1)として水系溶媒を分散媒とした樹脂分散体と、成分(2)として平均粒径が $1.0 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にある有機又は無機微粒子で構成し、成分(1)に対し、下記成分(2)を $0.1 \sim 20$ 質量%の範囲で含有する光沢調整層形成用塗布液を用いて形成することにより、所望の60度表面光沢度G2を有する光沢調整層を得ることができる。すなわち、光沢度の高い樹脂分散体に対し、有機又は無機微粒子の種類、粒径、添加量を適宜調整し、目的とする光沢度に調整するための光沢調整層形成用塗布液の組成を決定する。
- [0050] 更に好ましくは、前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r を、光沢調整層の乾燥後の膜厚 h_d より大きい設定、すなわち、光沢調整層の表面に、有機又は無機微粒子の上面部が露出した形態で、凹凸構造を形成することが好ましい。
- [0051] ステップ4：ステップ3にてその構成を決定した光沢調整層形成用塗布液を、基材上にインクジェットプリント法又は湿式塗布法により付与して、光沢調整層を形成する。

[0052] ステップ5：最後に、ステップ1で記載したのと同様の構成からなる画像記録層を形成する。

[0053] [60度鏡面光沢度]

本発明でいう60度鏡面光沢度とは、JIS Z 8741で規定された測定方法に準拠して測定した値である。本発明に係る60度鏡面光沢度の測定に用いることのできる測定装置としては、例えば、精密光沢計GM-26D、True Gross GM-26DPRO、変角光沢計GM-3D（以上、村上色彩技術研究所製）、変角光沢度計VGS-10001DP（日本電色工業社製）、デジタル変角光沢計（スガ試験機株式会社）等を挙げることができる。本発明においては、変角光沢度計PG-1M、VGS-10001DP（日本電色工業社製）を用いて測定した値を適用する。

[0054] 《各構成要素》

次いで、本発明の画素記録方法に適用する各構成要素の詳細について、説明する。

[0055] [基材]

本発明の画像記録方法に適用可能な基材としては、その上に形成する光沢調整層や画像記録層を安定して保持できるものであれば、特に制限はないが、光沢調整層の60度表面光沢度G2と大きく乖離していない光沢度を有する基材であることが好ましい。

[0056] 本発明に適用可能な基材としては、例えば、コピー等で使用されている普通紙、アート紙等の紙製の基材、通常のコート紙、基紙の両面を樹脂等で被覆したコート紙、各種貼合紙、合成紙などの他、いわゆる軟包装に用いられる各種非吸収性のプラスチック及びそのフィルムを用いることができ、各種プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、延伸ポリスチレン（OPS）、延伸ポリプロピレン（OPP）、延伸ナイロン（ONy）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、トリアセチルセルロース（TAC）フィルムを挙げることができる。その他のプラスチックとしては、ポリカーボネート（PP）、アクリル樹脂、

A B S樹脂、ポリアセタール、P V A、ゴム類などが使用できる。また、金属類やガラス類にも適用可能である。上記基材の中でも、プラスチックフィルムが好ましい。

[0057] 本発明に適用可能な普通紙としては、例えば、上級印刷紙、中級印刷紙、下級印刷紙、薄様印刷紙、微塗工印刷用紙、色上質紙等特殊印刷用紙、フォーム用紙、P P C用紙（コピー用紙）、その他情報用紙等が挙げられる。

[0058] また、アート紙としては、例えば、O K金藤N、サテン金藤N、S A金藤、ウルトラサテン金藤N、O Kウルトラアクアサテン、O K金藤片面、Nアートポスト、N K特両面アート、雷鳥スーパーアートN、雷鳥スーパーアートMN、雷鳥アートN、雷鳥ダルアートN等が挙げられる。

[0059] また、コート紙としては、例えば、P O Dグロスコート、O Kトップコート+、O KトップコートS、オーロラコート、ミュールコート、ミュールホワイト、雷鳥コートN、ユトリロコート、パールコート、ホワイトパールコート、P O Dマットコート、ニューエイジ、ニューエイジW、O KトップコートマットN、O Kロイヤルコート、O Kトップコートダル等が挙げられる。

[0060] 《光沢調整層》

本発明に係る光沢調整層は、下記成分（1）に対し、下記成分（2）を0.1～20質量%の範囲で含有する光沢調整層形成用塗布液を、インクジェットプリント法又は湿式塗布法により形成することが好ましい。

[0061] 成分（1）：水系溶媒を分散媒とした樹脂分散体

成分（2）：平均粒径が1.0～20 μ mの範囲内にある有機又は無機微粒子。

[0062] 以下、光沢調整層を構成する樹脂分散体、無機微粒子、有機微粒子の詳細について説明する。

[0063] [樹脂分散体]

成分（1）を構成する樹脂分散体（以下、樹脂エマルジョン、ポリマーラテックスともいう。）は、水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水又は水溶性の分散媒中に分散したものを指す。分散状態としてはポリマーが分

散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、又はポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお、ポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978）」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993）」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970）」等に記載されており、それらを参照することができる。

[0064] 水系溶剤に分散可能なポリマーの主骨格としては、例えば、ポリエチレン、ポリエチレンーポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンーポリ酢酸ビニル、ポリエチレンーポリウレタン、ポリブタジエン、ポリブタジエンーポリスチレン、ポリオレフィン共重合体、ポリアミド（ナイロン）、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリアクリレートーポリエステル、ポリアクリレートーポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタンーポリカーボネート、ポリウレタンーポリエーテル、ポリウレタンーポリエステル、ポリウレタンーポリアクリレート、シリコーン、シリコーンーポリウレタン、シリコーンーポリアクリレート、ポリフッ化ビニリデンーポリアクリレート、ポリフルオロオレフィンーポリビニルエーテル等が挙げられる。また、これらの骨格をベースに、さらに他のモノマーを使用した共重合が主骨格であってもよい。これらの中では、エステル骨格を有するポリエステル樹脂エマルジョン、アクリル樹脂エマルジョン、ポリエステルーアクリル樹脂エマルジョン、塩化ビニルーアクリル樹脂共重合体エマルジョン、エチレン骨格を有するポリエチレン樹脂エマルジョンが好ましく、特に、アクリル成分を含む樹脂エマルジョンであることが、本発明の目的効果をより発現させることができる点で好ましい。

[0065] 市販品としては、ポリゾールFP3000（ポリエステル樹脂、アニオン、コア：アクリル、シェル：ポリエステル、昭和電工社製）、バイロナールMD1480（ポリエステル樹脂、アニオン、東洋紡社製）、バイロナール

MD1245（ポリエステル樹脂、アニオン、東洋紡社製）、バイロナール
MD1500（ポリエステル樹脂、アニオン、東洋紡社製）、バイロナール
MD2000（ポリエステル樹脂、アニオン、東洋紡社製）、バイロナール
MD1930（ポリエステル樹脂、アニオン、東洋紡社製）、プラスコート
RZ105（ポリエステル樹脂、アニオン、互応化学社製）、プラスコート
RZ570（ポリエステル樹脂、アニオン、互応化学社製）、プラスコート
RZ571（ポリエステル樹脂、アニオン、互応化学社製）、エリーテル（
ユニチカ社製）、バイロン（東洋紡社製）等のポリエステル系樹脂、エバフ
レックス（三井・デュポンポリケミカル社製）等のエチレン-酢酸ビニル共
重合樹脂、エスレック（積水化学社製）等のブチラール樹脂、バイロンUR
（東洋紡社製）、NT-ハイラミック（大日精化社製）、クリスボン（大日
本インキ化学工業社製）、ニッポラン（日本ポリウレタン社製）等のポリウ
レタン系樹脂、SOLBIN（日信化学工業社製）、ビニブラン（日信化学
工業社製）、サランラテックス（旭化成ケミカルズ社製）、スミエリート（
住友化学社製）、セキスイPVC（積水化学社製）、UCAR（ダウケミカ
ル社製）等の塩化ビニル系樹脂、ハイテックS-9242（ポリエチレン樹
脂、アニオン、東邦化学社製）等のポリエチレン系樹脂、モビニール772
0（アクリル樹脂、ノニオン、日本合成化学社製）、モビニール7820（
アクリル樹脂、ノニオン、日本合成化学社製）、ジョンクリル（ジョンソ
ンポリマー社製）、エスレックP（積水化学社製）、MFR1924（M i c
h e l m a n社製）、ポリトロン（旭化成社製）、Nipolシリーズ（Z
EON社製）等のアクリル系樹脂を用いることができる。また、水系溶剤に
分散可能なポリマーは、前記したものを1種含有するものであってもよく、
複数種含有するものであってもよい。

[0066] 上記樹脂分散体に適用可能な水系溶媒としては、純水（蒸留水、脱イオン
水を含む）のみならず、酸、アルカリ、塩等を含む水溶液、含水の有機溶剤
、又は、親水性の有機溶剤である。水系溶剤としては、純水（蒸留水、脱イ
オン水を含む）、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、水とアル

コールとの混合溶剤等が挙げられる。

[0067] 本発明に係る樹脂分散体の分散粒子の平均粒径としては、特に制限はないが、5～200nmの範囲内であることが好ましい。平均粒径が5nm以上であれば、粒子同士の凝集を抑え、分散安定性を向上させ、塗布面の平滑性を高めることができる。また、平均粒径が200nm以下であれば、光沢調整層のヘイズを抑え、形成する画像形成ユニット（基材／光沢調整層／画像形成層）としての好適な性能を得ることができる。

[0068] また、本発明に係る光沢調整層においては、前述のとおり、光沢調整層が含有する有機又は無機微粒子の平均粒径 r を1.5～7.0 μm の範囲内とし、乾燥後の膜厚 h_d を1.0～3.0 μm の範囲内とし、かつ、光沢調整層の乾燥後の膜厚 h_d と、有機又は無機微粒子の平均粒径 r が、下式（1）で規定する条件を満たすことが好ましい態様である。

[0069] 式（1）

光沢調整層の乾燥後の膜厚 $h_d < \text{有機又は無機微粒子の平均粒径 } r$

図3は、本発明に係る光沢調整層の構成の一例を示す概略断面図である。

[0070] 図3で示すように、基材（2）上に形成した光沢調整層（3）では、主にバインダーである樹脂分散体により形成される光沢調整層（3）の膜厚を h_d とし、そこに含有される有機又は無機の微粒子（5）の平均粒径を r としたとき、それぞれの粒径が $r > h_d$ となる条件を満たし、光沢調整層（3）の表面より、有機又は無機の微粒子（5）の上部が露出した構成となり、凸構造を形成し、この凸構造の密度、又は凸構造の高さを制御することにより、光沢調整層の光沢度 G_2 を所望の特性に制御することができる。

[0071] 有機又は無機微粒子の平均粒径 r / 光沢調整層の膜厚 h_d の比の値としては、1.01以上であり、好ましくは1.01～2.6であり、更に好ましくは、1.4～2.1の範囲内である。

[0072] 〔微粒子〕

本発明に係る光沢調整層においては、上記成分（1）である樹脂分散体に対して、成分（2）で規定する平均粒径が1.0～20 μm の範囲内にある

有機又は無機微粒子を0.1～20質量%の範囲内で含有することが好ましい。

[0073] 本発明でいう平均粒径とは、一次平均粒径をいい、走査型電子顕微鏡（SEM）等による電子顕微鏡写真から計測することができる。動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等によって計測してもよい。

[0074] また、電子顕微鏡から求める場合、一次粒子の平均粒径は、粒子そのもの又は光沢調整層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1000個の任意の粒子の粒径を測定し、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

[0075] [無機微粒子]

本発明に係る光沢調整層に適用可能な無機微粒子としては、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Y_2O_3 などの無機微粒子を挙げることができる。

[0076] 市販の無機微粒子としては、例えば、シリカ粒子としては、機能性球状シリカHPSシリーズ（東亜合成（株）製）、“シーホスター”KEシリーズ（日本触媒社製）、“粒子径標準粒子”8000シリーズ（Thermo Fisher Scientific社製）、“アドマファイン”シリーズ（（株）アドマテックス製）、“ハイプレシカ”シリーズ（宇部日東化成（株）製）など、アルミナ粒子として、“アルミナ球状微粒子”シリーズ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製）、“アドマファイン”シリーズ（（株）アドマテックス製）、“アルミナ”シリーズ（日本軽金属（株）製）、“アルミナビーズ”CBシリーズ（昭和電工（株）製）などを挙げることができる。これらの中でもシリカ粒子が好ましく、例えば、日本触媒社製のシーホスターKE-P100（平均粒径：1.0 μm ）、KE-P150（平均粒径：1.5 μm ）等を挙げることができる。

[0077] [有機微粒子]

本発明に係る光沢調整層に適用可能な有機微粒子としては、例えば、ポリ

アクリレート粒子、ポリメタクリレート粒子等のアクリル系樹脂粒子、ナイロン粒子等のポリアミド系樹脂粒子、ポリエチレン粒子、ポリプロピレン粒子等のポリオレフィン系樹脂粒子、シリコン系樹脂粒子、フェノール系樹脂粒子、ポリウレタン系樹脂粒子、スチレン系樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の、一般に公知の樹脂によって作製された球状の樹脂粒子が挙げられる。

[0078] これらの有機微粒子は市販品としても入手が可能であり、アクリル系樹脂微粒子としては、例えば、綜研化学株式会社製のアクリル樹脂微粒子として、ケミスノーMX-300（平均粒径：3 μ m）、MX-500（平均粒径：5 μ m）、MX-1000、MX-1500H、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-7G、MR-10G、MR-5C、MR-7GC（平均粒径：6 μ m）、積水化学社製のアクリル樹脂微粒子として、MBX-5、MBX-8、MBX-12MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20等、積水化学社製のポリスチレン樹脂微粒子として、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17等、三井化学製のポリオレフィン樹脂微粒子であるケミパールW100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W405、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100などが挙げられる。

[0079] また、ナイロン粒子としては、東レ社製のSP-500（平均粒径：5 μ m）、SP-10（平均粒径：10 μ m）、TR-1（平均粒径：13 μ m）、TR-2（平均粒径：20 μ m）等が挙げられる。

[0080] [光沢調整層の形成方法]

本発明に係る光沢調整層の形成に用いる光沢調整層形成用塗布液は、成分（1）として水系溶媒を分散媒とした樹脂分散体と、成分（2）として平均粒径が1.0～20 μ mの範囲内にある有機又は無機微粒子を含むことが好ましい態様であるが、その調製方法としては、特に制限はないが、有機又は

無機微粒子の凝集がなく、均一組成の光沢調整層形成用塗布液を調製する観点からは、第1ステップとして、有機又は無機微粒子を、分散溶媒、例えば、イソプロパノール（略称：IPA）中に、攪拌しながら少量ずつ添加して、プレ分散し、微粒子を凝集のない安定した状態としたのち、樹脂分散体を添加して、光沢調整層形成用塗布液を調製する方法を取ることが好ましい。

[0081] 本発明においては、光沢調整層を、上記説明した各構成要素を含む光沢調整層形成用塗布液を用いて、湿式塗布法により形成することが好ましく、更に好ましくは、湿式塗布法として、インクジェットプリント法を適用することが好ましい。

[0082] 光沢調整層形成用塗布液には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、界面活性剤等を添加することができる。

[0083] 本発明に適用可能な湿式塗布法としては、例えば、スピンコート法、キャスト法、スクリーン印刷法、ダイコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、カーテンコート法、LB法（ラングミュアードロジェット法）、インクジェットプリント法等が挙げられ、均質な薄膜が得られやすく、かつ高生産性の点から、インクジェットプリント法を適用することが特に好ましい。

[0084] なお、インクジェット記録ヘッドを用いたインクジェットプリント法の詳細については後述する。

[0085] 《画像記録層》

次いで、画層記録層の詳細について説明する。

[0086] 本発明の画像記録方法を用いた画像記録層の形成としては、例えば、画像形成材料としてインクジェットインクを用いたインクジェット記録方式、色材を含むカラートナーを電子写真プロセスにより、紙や薄膜フィルム上に付与・定着して画像形成する電子写真方式や、各種基材上に、印刷用インキを用いて絵柄等を形成するスクリーン印刷法やオフセット印刷法等に適用することができるが、その中でも、特に、インクジェットインクを用いたインクジェット記録方式に適用することが好ましい。

[0087] 以下、インクジェットインクを用いた画像記録層の形成方法について、説明する。

[0088] インクジェットインクとしては、水性インクジェットインク（染料タイプ、顔料タイプ）、溶剤インク、活性光線硬化型インクジェットインク、固体インクジェットインク（ホットメルトインク）等が広く用いられているが、本発明では、特に、本発明に係る画像記録層を、光重合性化合物を含有する活性光線硬化型インクジェットインクを用いて形成することが好ましい。

[0089] 以下、代表的なインクジェットインクを用いた画像記録層の形成方法として好適な、活性光線硬化型インクジェットインク（以下、活性光線硬化型インク、UV硬化型インク、又は単にインクともいう。）を適用した方法について、その詳細を説明する。

[0090] [活性光線硬化型インク]

本発明に係る活性光線硬化型インクは、主には、色材（例えば、顔料や染料等。）、光重合性化合物、光重合開始剤、重合禁止剤等から構成されている。

[0091] 更に、本発明に係る活性光線硬化型インクでは、ゲル化剤を含有することが好ましい態様である。以下、本発明に係る活性光線硬化型インクの各構成要素の詳細について説明する。

[0092] [光重合性化合物]

本発明に好適な活性光線硬化型インクでは、少なくとも活性光線により硬化する機能を有する光重合性化合物を含有することが好ましい。

[0093] 光重合性化合物は、モノマー、重合性オリゴマー、プレポリマー又はこれらの混合物のいずれであってもよい。光重合性化合物は、本発明に係るインク中に、1種のみが含まれていてもよく、2種類以上が含まれていてもよい。

[0094] ここでいう活性光線とは、例えば、電子線、紫外線、 α 線、 γ 線、及びエックス線等のエネルギー線であり、好ましくは、紫外線又は電子線である。光重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物

を挙げることができ、好ましくはラジカル重合性化合物である。

[0095] 光重合性化合物の含有量は、例えば、本発明に係るインク的全質量に対して1～97質量%の範囲内とすることが硬化性や柔軟性などの膜物性の観点で好ましく、30～95質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0096] (ラジカル重合性化合物)

本発明に適用可能なラジカル重合性化合物としては、不飽和カルボン酸エステルであることが好ましく、(メタ)アクリレートであることがより好ましい。

[0097] なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を意味し、「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルを意味する。

[0098] (メタ)アクリレートの例には、イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソミルスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸及びt-ブチルシクロヘキシ

ル（メタ）アクリレートを含む単官能のアクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA構造を有するジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートを含む2官能の（メタ）アクリレート、並びに、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレートを含む3官能以上の（メタ）アクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマーを含む（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマー、並びにこれらの変性物が含まれる。

[0099] 上記変性物の例には、エチレンオキサイド基を挿入したエチレンオキサイド変性（EO変性）アクリレート、及びプロピレンオキサイドを挿入したプロピレンオキサイド変性（PO変性）アクリレートが含まれる。

[0100] 〈分子量及びClogP値を規定したアクリレート化合物A〉

本発明に係る活性光線硬化型インクにおいては、ラジカル重合性化合物として、分子量が280～1500の範囲内であり、かつ、ClogP値が4.0～7.0の範囲内の（メタ）アクリレート化合物（以下、単に「（メタ）アクリレート化合物A」ともいう）を含むことが好ましい。

- [0101] (メタ)アクリレート化合物Aは、(メタ)アクリレート基を2以上有することがより好ましい。
- [0102] (メタ)アクリレート化合物Aの分子量は、上記のように280~1500の範囲内であり、300~800の範囲内であることがより好ましい。
- [0103] インクジェット記録ヘッドからインクを安定に吐出するためには、80°Cでのインク粘度を3~20、好ましくは7~14 mPa·sの間にする事ができる。
- [0104] 分子量が280以上の(メタ)アクリレート化合物と、後述するゲル化剤とをインク組成物に含ませることで、着弾後のインク粘度が高まり、記録媒体へのインクの浸透を抑制することができるので、硬化性の低下を抑える効果が期待できる。一方、分子量が1500以下の(メタ)アクリレート化合物に含ませることで、インクのゾル粘度の過剰な高まりを抑えることができ、塗膜の光沢均一性の向上が期待できる。
- [0105] ここで、(メタ)アクリレート化合物Aの分子量は、下記市販のソフトウェアパッケージ1又は2を用いて測定することができる。
- [0106] ソフトウェアパッケージ1: MedChem Software (Release 3.54, 1991年8月、Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA)、
ソフトウェアパッケージ2: Chem Draw Ultra ver. 8.0. (2003年4月、CambridgeSoft Corporation, USA)。
- [0107] 本発明においては、活性光線光型インクが光重合性化合物の少なくとも一部として(メタ)アクリレート化合物Aを含んでいると、ClogP値が4.0未満の(メタ)アクリレート化合物を光重合性化合物として使用した活性光線硬化型インクよりも光沢値が低下する傾向にある。よって、コロナ放電処理前の60°光沢値が比較的低い記録媒体に画像形成するためのインクに使用すると、印字部と非印字部と光沢差を小さくすることができるので好

ましい。(メタ)アクリレート化合物AはClogP値が4.0未満の(メタ)アクリレート化合物よりも疎水性が高いため、より多くのゲル化剤が反応してインクの硬化膜表面に移動し、凹凸を増やすことによって、印字部の光沢値が低下すると考えられる。さらに、(メタ)アクリレート化合物AのClogP値は、4.5~6.0の範囲内であることがより好ましい。

[0108] ここで「logP値」とは、水と1-オクタノールに対する有機化合物の親和性を示す係数である。

[0109] 1-オクタノール/水分配係数Pは、1-オクタノールと水の二液相の溶媒に微量の化合物が溶質として溶け込んだときの分配平衡で、それぞれの溶媒中における化合物の平衡濃度の比であり、底10に対するそれらの対数logPで示す。すなわち、「logP値」とは、1-オクタノール/水の分配係数の対数值であり、分子の親疎水性を表す重要なパラメータとして知られている。

[0110] 「ClogP値」とは、計算により算出したlogP値である。ClogP値は、フラグメント法や、原子アプローチ法等により算出される。より具体的に、ClogP値を算出するには、文献(C. Hansch及びA. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology" (John Wiley & Sons, New York, 1969))に記載のフラグメント法又は下記市販のソフトウェアパッケージ1又は2を用いればよい。

[0111] ソフトウェアパッケージ1: MedChem Software (Release 3.54, 1991年8月、Medicinal Chemistry Project, Pomona College, Claremont, CA)、

ソフトウェアパッケージ2: Chem Draw Ultra ver. 8.0. (2003年4月、CambridgeSoft Corporation, USA)。

- [0112] 本発明でいう「ClogP値」の数値は、ソフトウェアパッケージ2を用いて計算した「ClogP値」である。
- [0113] インクに含まれる（メタ）アクリレート化合物Aの量に特に限定はないが、インク全質量中、1～40質量%の範囲内であることが好ましく、5～30質量%の範囲内であることがより好ましい。（メタ）アクリレート化合物Aの量を1質量%以上とすることで、インクが親水的になりすぎず、ゲル化剤がインクに十分に溶解するため、インクがゾルーゲル相転移しやすくなる。一方、（メタ）アクリレート化合物Aの量を40質量%以下とすることで、光重合開始剤をインクに十分に溶解させることができる。
- [0114] （メタ）アクリレート化合物Aのより好ましい例には、（1）分子内に（ $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）で表される構造を3～14個有する、三官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物、及び（2）分子内に環状構造を持つ二官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物が含まれる。これらの（メタ）アクリレート化合物は、光硬化性が高く、かつ硬化したときの収縮が少ない。さらに、ゾルーゲル相転移の繰り返し再現性が高い。
- [0115] 分子内に（ $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）で表される構造を3～14個有する、三官能以上のメタクリレート又はアクリレート化合物とは、例えば、3個以上のヒドロキシ基を有する化合物のヒドロキシ基をプロピレンオキシド変性し、得られた変性物を（メタ）アクリル酸でエステル化したものである。
- [0116] この化合物の具体例としては、
3PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート Photomer 4072（分子量：471、ClogP：4.90、Cognis社製）
、
3PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート Miramer M360（分子量：471、ClogP：4.90、Miwon社製）
等が含まれる。
- [0117] 分子内に環状構造を持つ二官能以上のメタクリレート又はアクリレート化

合物とは、例えば、2以上のヒドロキシ基とトリシクロアルカンとを有する化合物のヒドロキシ基を、(メタ)アクリル酸でエステル化したものである。

[0118] この化合物の具体例には、

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート NKエステルA-DCP
(分子量: 304、ClogP: 4.69)、

トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート NKエステルDCP (分子量: 332、ClogP: 5.12)

等が含まれる。

[0119] (メタ)アクリレート化合物Aの別の具体例としては、1,10-デカンジオールジメタクリレート NKエステルDOD-N (分子量: 310、ClogP: 5.75、新中村化学社製)なども含まれる。

[0120] 光重合性化合物には、(メタ)アクリレート化合物A以外の光重合性化合物がさらに含まれていてもよい。

[0121] その他の光重合性化合物には、例えば、ClogP値が4.0未満である(メタ)アクリレートモノマー、又はオリゴマー、ClogP値が7.0を超える(メタ)アクリレートモノマー、又はオリゴマー、その他の重合性オリゴマー等がある。

[0122] これらの(メタ)アクリレートモノマー、又はオリゴマーの例には、4EO変性ヘキサジオールジアクリレート(CD561、Sartomer社製、分子量358); 3EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(SR454、Sartomer社製、分子量429); 4EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(SR494、Sartomer社製、分子量528); 6EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(SR499、Sartomer社製、分子量560); カプロラクトンアクリレート(SR495B、Sartomer社製、分子量344); ポリエチレングリコールジアクリレート(NKエステルA-400、新中村化学社製、分子量508)、(NKエステルA-600、新中村化学社製、分子量7

08) ; ポリエチレングリコールジメタクリレート (NKエステル9G、新中村化学社製、分子量536)、(NKエステル14G、新中村化学社製) ; テトラエチレングリコールジアクリレート (V#335HP、大阪有機化学社製、分子量302) ; ステアリルアクリレート (STA、大阪有機化学社製) ; フェノールEO変性アクリレート (M144、Miwon社製) ; ノニルフェノールEO変性アクリレート (M166、Miwon社製) 等が含まれる。

[0123] その他の重合性オリゴマーの例には、エポキシアクリレート、脂肪族ウレタンアクリレート、芳香族ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、直鎖アクリルオリゴマー等が含まれる。

[0124] (カチオン重合性化合物)

本発明に適用可能なカチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物及びオキセタン化合物等を挙げることができる。

[0125] カチオン重合性化合物は、インク中に、1種のみが含まれていてもよく、2種類以上が含まれていてもよい。

[0126] エポキシ化合物は、芳香族エポキシド、脂環式エポキシド又は脂肪族エポキシド等であり、硬化性を高めるためには、芳香族エポキシド及び脂環式エポキシドが好ましい。

[0127] 芳香族エポキシドは、多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体と、エピクロルヒドリンとを反応させて得られるジ又はポリグリシジルエーテルでありうる。

[0128] 反応させる多価フェノール又はそのアルキレンオキサイド付加体の例には、ビスフェノールA又はそのアルキレンオキサイド付加体等が含まれる。

[0129] アルキレンオキサイド付加体におけるアルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等でありうる。

[0130] 脂環式エポキシドは、シクロアルカン含有化合物を、過酸化水素や過酸等の酸化剤でエポキシ化して得られるシクロアルカンオキサイド含有化合物で

ありうる。シクロアルカンオキサイド含有化合物におけるシクロアルカンは、シクロヘキセン又はシクロペンテンでありうる。

[0131] 脂肪族エポキシドは、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加体と、エピクロルヒドリンとを反応させて得られるジ又はポリグリシジルエーテルでありうる。

[0132] 脂肪族多価アルコールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール等のアルキレングリコール等が含まれる。アルキレンオキサイド付加体におけるアルキレンオキサイドは、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等でありうる。

[0133] ビニルエーテル化合物の例には、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、シクロヘキサン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-*o*-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；

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、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサン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又はトリビニルエーテル化合物等が含まれる。これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性や密着性を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましい。

[0134] オキセタン化合物は、オキセタン環を有する化合物であり、その例には、特開2001-220526号公報、特開2001-310937号公報、特開2005-255821号公報等に記載のオキセタン化合物等が含まれ

る。中でも、特開2005-255821号公報の段落番号(0089)に記載の一般式(1)で表される化合物、同号公報の段落番号(0092)に記載の一般式(2)で表される化合物、同号公報の段落番号(0107)に記載の一般式(7)で表される化合物、同号公報の段落番号(0109)に記載の一般式(8)で表される化合物、同号公報の段落番号(0116)に記載の一般式(9)で表される化合物等が挙げられる。

[0135] 〔ゲル化剤〕

本発明の画像記録方法に適用する活性光線硬化型インクには、ゲル化剤を含有することが好ましく、更には、当該ゲル化剤が、後述する一般式(G1)又は一般式(G2)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0136] ゲル化剤は、基材や光沢調整層上に着弾したインク液滴をゲル状態にして仮固定(ピニング)する機能を有する。ゲル化剤を含むインクは、ゲル状態でピニングされると、インクの濡れ広がりが抑えられて隣り合うドットが合一しにくくなるため、より高精細な画像を形成することができる。

[0137] ゲル化剤は、インクのゲル化温度以下の温度で結晶化することが好ましい。ゲル化温度とは、加熱によりゾル化又は液体化したインクを冷却したときに、ゲル化剤がゾルからゲルに相転移し、インクの粘度が急変する温度をいう。具体的には、ゾル化又は液体化したインクを、粘弾性測定装置(例えば、MCR300、アントンパール社製)で粘度を測定しながら冷却していき、粘度が急激に上昇した温度を、そのインクのゲル化温度とすることができる。

[0138] ゲル化剤がインク中で結晶化すると、板状に結晶化したゲル化剤によって形成された三次元空間に光重合性化合物が内包される構造、いわゆるカードハウス構造が形成される。カードハウス構造が形成されると、液体の光重合性化合物が前記空間内に保持されるため、インク液滴がより濡れ広がりにくくなり、インクのピニング性がより高まる。インクのピニングが高まると、記録媒体に着弾したインク液滴同士が合一しにくくなり、より高精細な画

像を形成することができる。

- [0139] カードハウス構造を形成するには、インク中で溶解している光重合性化合物とゲル化剤とが相溶していることが好ましい。
- [0140] カードハウス構造の形成に適したゲル化剤の例には、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、硬化ヒマシ油、変性ワックス、高級脂肪酸、高級アルコール、ヒドロキシステアリン酸、N-置換脂肪酸アミド及び特殊脂肪酸アミドを含む脂肪酸アミド、高級アミン、シヨ糖脂肪酸のエステル、合成ワックス、ジベンジリデンソルビトール、ダイマー酸並びにダイマージオールが含まれる。中でも、ピニング性をより高める観点から、炭素数9～25の範囲内の炭化水素基を有する、脂肪族ケトン、脂肪族エステル、高級脂肪酸、及び高級アルコールが好ましい。ゲル化剤は、インク中に、1種のみが含まれていてもよく、2種類以上が含まれていてもよい。
- [0141] 脂肪族ケトンの例には、ジリグノセリルケトン、ジベヘニルケトン、ジステアリルケトン、ジエイコシルケトン、ジパルミチルケトン、ジラウリルケトン、ジミリスチルケトン、ミリスチルパルミチルケトン及びパルミチルステアリルケトンが含まれる。
- [0142] 脂肪族エステルの例には、ベヘニン酸ベヘニル、イコサン酸イコシル、パルミチン酸オレイル等のモノアルコールの脂肪酸エステル；グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル及びポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の多価アルコールの脂肪酸エステルが含まれる。
- [0143] 上記脂肪族エステルの市販品の例には、EMALEXシリーズ、日本エマルジョン社製（「EMALEX」は同社の登録商標）、リケマールシリーズ及びポエムシリーズ、理研ビタミン社製（「リケマール」及び「ポエム」はいずれも同社の登録商標）が含まれる。
- [0144] 高級脂肪酸の例には、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、オレイン酸、及びエルカ酸が含まれる。

[0145] 高級アルコールの例には、ステアリルアルコール及びベヘニルアルコールが含まれる。

[0146] 中でも、本発明においては、ゲル化剤として、下記一般式（G 1）で表される脂肪族ケトン又は下記一般式（G 2）で表される脂肪族エステルが、特に好ましい。

[0147] 一般式（G 1）： R_1-CO-R_2

一般式（G 1）において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、炭素数が12～26の範囲内の直鎖部分を含み、かつ、分岐を含んでもよいアルキル基を表す。

[0148] 一般式（G 2）： $R_3-COO-R_4$

一般式（G 2）において、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数が12～26の範囲内の直鎖部分を含み、かつ、分岐を含んでもよいアルキル基を表す。

[0149] 一般式（G 1）及び（G 2）において、直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基の炭素数が12以上であるため、一般式（G 1）で表される脂肪族ケトンや一般式（G 2）で表される脂肪族エステルの結晶性がより高まり、かつ上記カードハウス構造においてより十分な空間が生じる。そのため、光重合性化合物が上記空間内に十分に内包されやすくなり、インクのピニング性がより高くなる。直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基の炭素原子数が26以下であるため、一般式（G 1）で表される脂肪族ケトンや一般式（G 2）で表される脂肪族エステルの融点が過度に高まらず、インクを出射するときインクを過度に加熱する必要がない。

[0150] インクのゲル化温度を高くして、着弾後により急速にインクをゲル化させ、かつ特定の低分子量化合物との相溶性を高める観点からは、 R_1 と R_2 の少なくとも一方又は R_3 と R_4 の少なくとも一方が、炭素数14～22の範囲内の飽和炭化水素基であることが好ましく、 R_1 と R_2 の両方又は R_3 と R_4 の両方が、炭素数が14～22の範囲内にある飽和炭化水素基であることがより好ましい。

- [0151] 一般式 (G1) で表される脂肪族ケトンの例には、ジリグノセリルケトン (炭素数: 23~24)、ジベヘニルケトン (炭素数: 21~22)、ジステアリルケトン (炭素数: 17~18)、ジエイコシルケトン (炭素数: 19~20)、ジパルミチルケトン (炭素数: 15~16)、ジミリスチルケトン (炭素数: 13~14)、ジラウリルケトン (炭素数: 11~12)、ラウリルミリスチルケトン (炭素数: 11~14)、ラウリルパルミチルケトン (炭素数: 11~16)、ミリスチルパルミチルケトン (炭素数: 13~16)、ミリスチルステアリルケトン (炭素数: 13~18)、ミリスチルベヘニルケトン (炭素数: 13~22)、パルミチルステアリルケトン (炭素数: 15~18)、パルミチルベヘニルケトン (炭素数: 15~22) 及びステアリルベヘニルケトン (炭素数: 17~22) が含まれる。括弧内の炭素数は、カルボニル基で分断される2つの炭化水素基それぞれの炭素数を表す。
- [0152] 一般式 (G1) で表される脂肪族ケトンの市販品の例には、18-Pentatriacontanon、Alfa Aeser社製、Henriacontan-16-on、Alfa Aeser社製及びカオーワックスT-1、花王社製が含まれる。
- [0153] 一般式 (G2) で表される脂肪族エステル例には、ベヘニン酸ベヘニル (炭素数: 21~22)、イコサン酸イコシル (炭素数: 19~20)、ステアリン酸ステアリル (炭素数: 17~18)、ステアリン酸パルミチル (炭素数: 17~16)、ステアリン酸ラウリル (炭素数: 17~12)、パルミチン酸セチル (炭素数: 15~6)、パルミチン酸ステアリル (炭素数: 15~18)、ミリスチン酸ミリスチル (炭素数: 13~14)、ミリスチン酸セチル (炭素数: 13~16)、ミリスチン酸オクチルドデシル (炭素数: 13~20)、オレイン酸ステアリル (炭素数: 17~18)、エルカ酸ステアリル (炭素数: 21~18)、リノール酸ステアリル (炭素数: 17~18)、オレイン酸ベヘニル (炭素数: 18~22) 及びリノール酸アラキジル (炭素数: 17~20) が含まれる。括弧内の炭素数は、エステ

ル基で分断される2つの炭化水素基それぞれの炭素数を表す。

[0154] 一般式(G2)で表される脂肪族エステル在市販品の例には、ユニスターM-2222SL及びスパームアセチ、日油社製(「ユニスター」は同社の登録商標)、エキセパールSS及びエキセパールMY-M、花王社製(「エキセパール」は同社の登録商標)、EMALEX CC-18及びEMALEX CC-10、日本エマルジョン社製(「EMALEX」は同社の登録商標)並びにアムレプスPC、高級アルコール工業社製(「アムレプス」は同社の登録商標)が含まれる。

[0155] ゲル化剤の含有量は、インク的全質量に対して1.0~10.0質量%の範囲内であることが好ましい。ゲル化剤の含有量を1.0質量%以上とすることで、インクのピニング性を十分に高め、より高精細な画像を形成することができる。また、インクのピニング性を高めることで、特に吸水性の記録媒体に画像を形成したときに、インクが記録媒体の内部に入り込むことによる発色不足を抑制しうる。ゲル化剤の含有量を10.0質量%以下とすることで、形成した画像の表面からのゲル化剤の析出を抑制でき、かつインクジェットヘッドからのインクの吐出性を損ないにくい。

[0156] ゲル化剤の含有量は、インク的全質量に対して1.0~7.0質量%の範囲内であることがより好ましく、2.0~5.0質量%の範囲内であることがさらに好ましく、2.5~4.0質量%の範囲内であることが最も好ましい。

[0157] [光重合開始剤]

光重合開始剤は、光重合性化合物がラジカル重合性化合物であるときは、光ラジカル開始剤であり、光重合性化合物がカチオン重合性化合物であるときは、光酸発生剤である。

[0158] 光重合開始剤は、インク中に、1種のみが含まれていてもよく、2種類以上が含まれていてもよい。光重合開始剤は、光ラジカル開始剤と光酸発生剤の両方の組み合わせであってもよい。

[0159] 光ラジカル開始剤は、開裂型ラジカル開始剤又は水素引き抜き型ラジカル

開始剤でありうる。

[0160] 開裂型ラジカル開始剤の例には、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノンを含むアセトフェノン系の開始剤、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルを含むベンゾイン系の開始剤、2,4,6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドを含むアシルホスフィンオキシド系の開始剤、ベンジル及びメチルフェニルグリオキシエステルが含まれる。

[0161] 水素引き抜き型ラジカル開始剤の例には、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン及び3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンを含むベンゾフェノン系の開始剤、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン及び2,4-ジクロロチオキサントンを含むチオキサントン系の開始剤、ミヒラーケトン及び4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンを含むアミノベンゾフェノン系の開始剤、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノン及びカンファーキノンが含まれる。

[0162] 光酸発生剤の例には、有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版(1993年)、187~192ページに記載の化合物が含まれる。

[0163] 光重合開始剤の含有量は、光重合性化合物を十分に硬化させうる範囲であればよく、例えばインク的全質量に対して0.01～10質量%の範囲内とすることができる。

[0164] [その他の添加剤]

本発明に適用する活性光線硬化型インクは、本発明の効果が得られる範囲において、光重合開始剤助剤、重合禁止剤、高分子分散剤、界面活性剤等の他の成分をさらに含んでもよい。

[0165] (光重合開始剤助剤及び重合禁止剤)

本発明に適用する活性光線硬化型インクには、必要に応じて光重合開始剤助剤や重合禁止剤などをさらに含んでもよい。光重合開始剤助剤は、第3級アミン化合物であってよく、芳香族第3級アミン化合物が好ましい。芳香族第3級アミン化合物の例には、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸イソアミルエチルエステル、N,N-ジヒドロキシエチルアニリン、トリエチルアミン及びN,N-ジメチルヘキシルアミン等が含まれる。なかでも、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸イソアミルエチルエステルが好ましい。これらの化合物は、単独で用いられてもよいし、2種類以上が併用されてもよい。

[0166] 重合禁止剤の例には、(アルキル)フェノール、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、p-メトキシフェノール、t-ブチルカテコール、t-ブチルハイドロキノン、ピロガロール、1,1-ピクリルヒドラジル、フェノチアジン、p-ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、2,5-ジ-t-ブチル-p-ベンゾキノン、ジチオベンゾイルジスルフィド、ピクリン酸、クペロン、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、トリ-p-ニトロフェニルメチル、N-(3-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、ジブチルクレゾール、シクロヘキサノンオキシムクレゾール、グアヤコール、o-イソプロピルフェノール、ブチラルドキシ

シム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム等が含まれる。

[0167] (高分子分散剤)

高分子分散剤として、例えば、ヒドロキシ基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート等が挙げられる。

[0168] また、高分子分散剤として、例えば、塩基性基を有するくし型ブロックコポリマーを用いてもよい。

[0169] 塩基性基を有するくし型ブロックコポリマーにおけるくし型ブロックコポリマーとは、主鎖を形成する直鎖状のポリマーと、直鎖状の主鎖を構成するモノマー由来のそれぞれの構成単位に対してグラフト重合した別の種類のポリマーとを有するコポリマーをいう。

[0170] 側鎖としては、長鎖ポリオキシアルキル基（EO-PO共重合基）が好ましい。くし型ブロックコポリマーの例には、主鎖がアクリル酸エステルのポリマーであり、側鎖が長鎖ポリオキシアルキル基（EO-PO共重合基）であるものが含まれる。

[0171] 塩基性基を有するくし型ブロックコポリマーにおける塩基性基は、4級、3級、2級又は1級のアミン基であることが好ましい。

[0172] 高分子分散剤の重量平均分子量は、1000～50000の範囲内であることが好ましく、5000～30000の範囲内であることがより好ましい。高分子分散剤の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC法）によりポリスチレン換算にて求めることができる。

[0173] 塩基性基を含む高分子分散剤の市販品の例には、BYK社製のDISPERBYK-109、161、168、180、2013、2155、BYK

J E T - 9 1 5 0 及び B Y K J E T - 9 1 5 1 ; B A S F 社製の E f k a - 4 4 3 1、 P X 4 7 0 1 ; 味の素ファインテクノ社製の P B - 8 2 1、 8 2 2、 8 2 4 ; L u b r i z o l 社製の S o l s p e r s e 2 4 0 0 0 G R、 3 2 0 0 0、 3 9 0 0 0、 7 1 0 0 0 及び J - 2 0 0 等が含まれる。「 D I S P E R B Y K 」、「 B Y K J E T 」は B Y K 社の登録商標であり、「 E f k a 」は B A S F 社の登録商標であり、「 S o l s p e r s e 」は L u b r i z o l 社の登録商標である。

[0174] 高分子分散剤の含有量は、顔料の全質量に対して30～70質量%の範囲内であることが好ましい。高分子分散剤の含有量が、顔料に対して30質量%以上であると、顔料の凝集をより生じにくくしうるだけでなく、顔料とゲル化剤との相互作用を効果的に抑制し、高温保存下の光沢変動、ドット径変動をより抑制しうる。高分子分散剤の含有量が、顔料に対して70質量%より多いと、顔料分散に寄与しない余分な高分子分散剤が、ゲル化阻害を起こし、初期光沢値、初期ドット径が大きくなってしまう。

[0175] 高分子分散剤の含有量は、顔料の全質量に対して35～65質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0176] 高分子分散剤は、本発明のインクジェットインク中に、1種のみが含まれていてもよく、2種類以上が含まれていてもよい。

[0177] 顔料と高分子分散剤の分散は、例えばボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル又はペイントシェーカーにより行うことができる。

[0178] (界面活性剤)

界面活性剤の例には、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類及び脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類及びポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、及

び第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤、並びにシリコーン系やフッ素系の界面活性剤が含まれる。

[0179] シリコーン系の界面活性剤の例には、ポリエーテル変性ポリシロキサン化合物、具体的には、KF-351A、KF-352A、KF-642及びX-22-4272、信越化学工業製、BYK307、BYK345、BYK347及びBYK348、ビッグケミー製（「BYK」は同社の登録商標）、並びにTSF4452、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製が含まれる。

[0180] フッ素系の界面活性剤は、通常の界面活性剤の疎水性基の炭素に結合した水素の代わりに、その一部又は全部をフッ素で置換したものを意味する。フッ素系の界面活性剤の例には、Megafac F、DIC社製（「Megafac」は同社の登録商標）、Surflon、AGCセイケミカル社製（「Surflon」は同社の登録商標）、Fluorad FC、3M社製（「Fluorad」は同社の登録商標）、Monflor、インペリアル・ケミカル・インダストリー社製、Zonyls、イー・アイ・デュポン・ド・ヌムール・アンド・カンパニー社製、Licowet VPF、ルベベルケ・ヘキスト社製、及びFTERGENT、ネオス社製（「FTERGENT」は同社の登録商標）が含まれる。

[0181] 界面活性剤の量は、本発明の効果が得られる範囲において、任意に設定することができる。界面活性剤の量は、インク的全質量に対して、例えば0.001質量%以上1.0質量%未満とすることができる。

[0182] 〈色材〉

本発明に係る活性光線硬化型インクに適用可能な色材としては、染料又は顔料を適用することができ、インクの構成成分に対して良好な分散性を有し、かつ耐候性に優れることから、顔料がより好ましい。

[0183] 〈染料〉

染料としては、油溶性染料等を適用することができる。油溶性染料は、以下の各種染料が挙げられる。マゼンタ染料の例には、MS Magenta

VP、MS Magenta HM-1450、MS Magenta HSo-147 (以上、三井東圧社製)、AIZENSOT Red-1、AIZEN SOT Red-2、AIZEN SOT Red-3、AIZEN SOT Pink-1、SPIRON Red GEH SPECIAL (以上、保土谷化学社製)、RESOLIN Red FB 200%、MACROLEX Red Violet R、MACROLEX ROT5B (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Red B、KAYASET Red 130、KAYASET Red 802 (以上、日本化薬社製)、PHLOXIN、ROSE BENGAL、ACID Red (以上、ダイワ化成社製)、HSR-31、DIARESIN Red K (以上、三菱化成社製)、Oil Red (BASFジャパン社製) が含まれる。

[0184] シアン染料の例には、MS Cyan HM-1238、MS Cyan HSo-16、Cyan HSo-144、MS Cyan VPG (以上、三井東圧社製)、AIZEN SOT Blue-4 (保土谷化学社製)、RESOLIN BR. Blue BGLN 200%、MACROLEX Blue RR、CERES Blue GN、SIRIUS SUPRATURQ. Blue Z-BGL、SIRIUS SUPRATURQ. Blue FB-LL 330% (以上、バイエルジャパン社製)、KAYASET Blue FR、KAYASET Blue N、KAYASET Blue 814、Turq. Blue GL-5 200、Light Blue BGL-5 200 (以上、日本化薬社製)、DAIWA Blue 7000、Oleosol Fast Blue GL (以上、ダイワ化成社製)、DIARESIN Blue P (三菱化成社製)、SUDAN Blue 670、NEOPEN Blue 808、ZAPON Blue 806 (以上、BASFジャパン社製) 等が含まれる。

[0185] イエロー染料の例には、MS Yellow HSm-41、Yellow

w KX-7、Yellow EX-27（三井東圧）、AIZEN SOT Yellow-1、AIZEN SOT Yellow-3、AIZEN SOT Yellow-6（以上、保土谷化学社製）、MACROLEX Yellow 6G、MACROLEX FLUOR, Yellow 10GN（以上、バイエルジャパン社製）、KAYASET Yellow SF-G、KAYASET Yellow 2G、KAYASET Yellow A-G、KAYASET Yellow E-G（以上、日本化薬社製）、DAIWA Yellow 330HB（ダイワ化成社製）、HSY-68（三菱化成社製）、SUDAN Yellow 146、NEOPEN Yellow 075（以上、BASFジャパン社製）等が含まれる。

[0186] ブラック染料の例には、MS Black VPC（三井東圧社製）、AIZEN SOT Black-1、AIZEN SOT Black-5（以上、保土谷化学社製）、RESORIN Black GSN 200%、RESOLIN Black BS（以上、バイエルジャパン社製）、KAYASET Black A-N（日本化薬社製）、DAIWA Black MSC（ダイワ化成社製）、HSB-202（三菱化成社製）、NEPTUNE Black X60、NEOPEN Black X58（以上、BASFジャパン社製）等が含まれる。

[0187] 〈顔料〉

本発明に係る活性光線硬化型インクには、色材として顔料を適用することが好ましく、顔料として特に限定されないが、例えば、カラーインデックス（C. I.）に記載される下記番号の有機顔料又は無機顔料を挙げることができる。

[0188] 赤あるいはマゼンタ顔料の例には、Pigment Red 3、5、19、22、31、38、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、88、104、108

、 112、122、123、144、146、149、166、168、169、170、177、178、179、184、185、208、216、226、257、Pigment Violet 3、19、23、29、30、37、50、88、Pigment Orange 13、16、20、36等が含まれる。青又はシアン顔料の例には、Pigment Blue 1、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17-1、22、27、28、29、36、60等が含まれる。緑顔料の例には、Pigment Green 7、26、36、50が含まれる。黄顔料の例には、Pigment Yellow 1、3、12、13、14、17、34、35、37、55、74、81、83、93、94、95、97、108、109、110、137、138、139、153、154、155、157、166、167、168、180、185、193等が含まれる。黒顔料の例には、Pigment Black 7、28、26等が含まれる。

[0189] 顔料の市販品の例には、クロモファインイエロー2080、5900、5930、AF-1300、2700L、クロモファインオレンジ3700L、6730、クロモファインスカーレット6750、クロモファインマゼンタ6880、6886、6891N、6790、6887、クロモファインバイオレット RE、クロモファインレッド6820、6830、クロモファインブルーHS-3、5187、5108、5197、5085N、SR-5020、5026、5050、4920、4927、4937、4824、4933GN-EP、4940、4973、5205、5208、5214、5221、5000P、クロモファイングリーン2GN、2GO、2G-550D、5310、5370、6830、クロモファインブラックA-1103、セイカファストイエロー10GH、A-3、2035、2054、2200、2270、2300、2400(B)、2500、2600、ZAY-260、2700(B)、2770、セイカファストレッド8040、C405(F)、CA120、LR-116、1531B、8060R

、1547、ZAW-262、1537B、GY、4R-4016、3820、3891、ZA-215、セイカファストカーミン6B1476T-7、1483LT、3840、3870、セイカファストボルドー10B-430、セイカライトローズR40、セイカライトバイオレットB800、7805、セイカファストマルーン460N、セイカファストオレンジ900、2900、セイカライトブルーC718、A612、シアニンブルー4933M、4933GN-EP、4940、4973（大日精化工業製）；

KET Yellow 401、402、403、404、405、406、416、424、KET Orange 501、KET Red 301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、336、337、338、346、KET Blue 101、102、103、104、105、106、111、118、124、KET Green 201（大日本インキ化学製）；

Colortex Yellow 301、314、315、316、P-624、314、U10GN、U3GN、UNN、UA-414、U263、Finacol Yellow T-13、T-05、Pigment Yellow1705、Colortex Orange 202、Colortex Red101、103、115、116、D3B、P-625、102、H-1024、105C、UFN、UCN、UBN、U3BN、URN、UGN、UG276、U456、U457、105C、USN、Colortex Maroon601、Colortex BrownB610N、Colortex Violet600、Pigment Red 122、Colortex Blue516、517、518、519、A818、P-908、510、Colortex Green402、403、Colortex Black 702、U905（山陽色素製）；

Lionol Yellow1405G、Lionol Blue FG7330、FG7350、FG7400G、FG7405G、ES、ESP

—S（東洋インキ製）、Toner Magenta E02、Permanent Rubinf6B、Toner Yellow HG、Permanent Yellow GG-02、Hostapeam Blue B2G（ヘキストインダストリ製）；

Novoperm P-HG、Hostaperm Pink E、Hostaperm Blue B2G（クラリアント製）；

カーボンブラック#2600、#2400、#2350、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#850、MCF88、#750、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA77、#52、#50、#47、#45、#45L、#40、#33、#32、#30、#25、#20、#10、#5、#44、CF9（三菱化学製）などが挙げられる。

[0190] また、白色顔料として、酸化チタン（特にルチル型の二酸化チタン）を用いることもできる。

[0191] 顔料の体積平均粒子径は0.08～0.5 μm であることが好ましい。顔料の最大粒子径は0.3～10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.3～3 μm である。顔料の粒子径を調整することによって、インクジェット記録ヘッドのノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性及び硬化感度を維持することができる。

[0192] 本発明において、活性光線硬化型インクが含有する色材の量は、インク全質量に対して0.1～20質量%の範囲内であることが好ましく、0.4～10質量%の範囲内であることがより好ましい。顔料又は染料の含有量が少なすぎると、得られる画像の発色が十分ではなく、多すぎるとインクの粘度が高くなり、吐出性が低下するからである。

[0193] 《画像記録方式》

はじめに、本発明の画像記録方法を好適に用いることができる方式としては、インクジェット記録方法、電子写真方式、インキを用いた印刷方式等の適用することができるが、以下、代表例として、インク記録方法について説

明する。

[0194] [インクジェット記録方法]

以下、活性光線硬化型インクジェット方式のインクジェット記録方法及び適用するインクジェット記録装置について、図を交えて説明する。なお、各図の説明において、構成要素の末尾に括弧内で記載した数字は、各図における符号を表す。

[0195] 活性光線硬化型インクジェット方式のインクジェット記録装置には、ライン記録方式（シングルパス記録方式ともいう。）と、シリアル記録方式（スキャン方式ともいう。）がある。求められる画像の解像度や記録速度に応じて選択されればよいが、高速記録の観点では、ライン記録方式（シングルパス記録方式）が好ましい。

[0196] （ライン記録方式）

図4A及び図4Bで示したインクジェット記録装置は、ライン記録方式用の記録装置である。図4Aはインクジェット記録装置の要部の構成の一例の側面図であり、図4Bはその上面図である。図4A及び図4Bに示されるように、インクジェット記録装置（10）は、複数のインク吐出用記録ヘッド（14）を収容するヘッドキャリッジ（16）と、光沢調整層を形成した基材（12）の全巾を覆い、かつヘッドキャリッジ（16）の基材の搬送方向である下流側に配置された活性光線照射部（18）と、基材（12）の下面に配置された温度制御部（19）と、を有する。

[0197] ヘッドキャリッジ（16）に各色インクの複数個の吐出用記録ヘッド（14）が、基材（12）の全巾をカバーするようにして固定配置されている。インク吐出用記録ヘッド（14）にはインクが供給されるようになっている。例えば、インクジェット記録装置（10）に着脱自在に装着されたインクカートリッジ（31）等から、直接又はインク供給手段（30）により、インク吐出用記録ヘッド（14）にインクが供給されるようになっていてもよい。

[0198] 光沢度が制御された光沢調整層を有する基材（12）が、それら固定され

たヘッドキャリッジ（１６）下を搬送されることで、画像記録層を形成する。

[0199] インク吐出用記録ヘッド（１４）は、色ごとに、基材（１２）の搬送方向に複数配置される。基材（１２）の搬送方向に配置されるインク吐出用記録ヘッド（１４）の数は、インク吐出用記録ヘッド（１４）のノズル密度と、印刷画像の解像度によって設定される。例えば、液滴量 2 pL、ノズル密度 360 dpi のインク吐出用記録ヘッド（１４）を用いて 1440 dpi の解像度の画像を形成する場合には、基材（１２）の搬送方向に対して４つのインク吐出用記録ヘッド（１４）をずらして配置すればよい。また、液滴量 6 pL、ノズル密度 360 dpi のインク吐出用記録ヘッド（１４）を用いて 720×720 dpi の解像度の画像を形成する場合には、２つのインク吐出用記録ヘッド（１４）をずらして配置すればよい。dpi とは、１インチ当たりのインク滴（ドット）の数を表す。１インチは、2.54 cm である。

[0200] 活性光線照射部（１８）は、基材（１２）の全巾を覆い、かつ基材（１２）の搬送方向にで、ヘッドキャリッジ（１６）の下流側に配置されている。活性光線照射部（１８）は、インク吐出用記録ヘッド（１４）により吐出されて、基材（１２）の光沢調整層上に着弾した液滴に活性光線を照射し、液滴を硬化させる。

[0201] ヘッドキャリッジ（１６）の下流側には、メタルハライドランプや LED ランプ等の活性光線照射部が基材（１２）の全巾をカバーするように配置され、インクが基材（１２）に着弾した後、速やかにメタルハライドランプ等により紫外線が照射され画像が完全に定着される。

[0202] 活性光線が紫外線である場合、活性光線照射部（１８、紫外線照射手段）の例には、蛍光管（例えば、低圧水銀ランプ、殺菌灯等）、冷陰極管、紫外レーザー、数 100 Pa ~ 1 MPa までの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ及び LED 等が含まれる。硬化性の観点から、照度が 100 mW/cm² 以上の紫外線を照射する紫外線照射手段、

具体的には、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、又はLED等が好ましく、消費電力の少ない点から、LEDがより好ましい。具体的には、Phoseon Technology社製（波長：395nm）、水冷LEDを用いることができる。

[0203] 活性光線が電子線である場合、活性光線照射部（18、電子線照射手段）の例には、スキャン方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等の電子線照射手段が含まれるが、処理能力の観点から、カーテンビーム方式の電子線照射手段が好ましい。電子線照射手段の例には、日新ハイボルテージ（株）製の「キュアトロンEBC-200-20-30」、AIT（株）製の「Min-EB」等が含まれる。

[0204] 温度制御部（19）は、基材（12）の下面に配置されており、基材（12）を所定の温度に維持する。基材（12）の温度を調整することにより、形成される光沢調整層や画像記録層の光沢度を適宜制御することができる。温度制御部（19）は、例えば、各種ヒータ等を適用することができる。

[0205] 以下、ライン記録方式のインクジェット記録装置（10）を用いた画像記録方法を説明する。基材（12）を、インクジェット記録装置（10）のヘッドキャリッジ（16）と温度制御部（19）との間に搬送する。一方で、基材（12）を、温度制御部（19）により所定の温度に調整する。次いで、ヘッドキャリッジ（16）のインク吐出用記録ヘッド（14）から高温のインクを吐出し、基材（12）に設けた光沢調整層上に付着（着弾）させる。そして、活性光線照射部（18）により、基材（12）上に付着したインク滴に活性光線を照射して硬化させる。

[0206] インク吐出用記録ヘッド（14）からインクを吐出する際の、インク吐出用記録ヘッド（14）内のインクの温度は、インクの射出性を高めるためには、当該インクがゲル化剤を含有する場合には、インクのゲル化温度よりも10～30℃高い温度に設定されることが好ましい。インク吐出用記録ヘッド（14）内のインク温度が、（ゲル化温度+10）℃未満であると、インク吐出用記録ヘッド（14）内、又はノズル表面でインクがゲル化して、イ

ンクの射出性が低下しやすい。一方、インク吐出用記録ヘッド（14）内のインクの温度が（ゲル化温度+30）℃を超えると、インクが高温になりすぎるため、インク成分が劣化することがある。

[0207] インク吐出用記録ヘッド（14）の各ノズルから吐出される1滴あたりのインク液滴量は、画像の解像度にもよるが、高解像度の画像を形成するためには、1～10 pLの範囲内であることが好ましく、0.5～4.0 pLの範囲内であることがより好ましい。特に本発明においては、インク液滴量が0.5～2.5 pLの範囲内にある小液滴で吐出し画像形成することが、高精細な画像を形成するために好ましい。

[0208] 活性光線の照射は、隣り合うインク液滴同士が合一するのを抑制するために、インク液滴が基材上に付着した後、10秒以内、好ましくは0.001～5.0秒の範囲内で、より好ましくは0.01～2.0秒の範囲内に行うことが好ましい。活性光線の照射は、ヘッドキャリッジ（16）に収容された全てのインク吐出用記録ヘッド（14）からインクを吐出した後、一括して照射することが好ましい。

[0209] 活性光線が電子線である場合、電子線照射の加速電圧は、十分な硬化を行うためには、30～250 kVの範囲内とすることが好ましく、30～100 kVの範囲内とすることがより好ましい。加速電圧が100～250 kVの範囲内である場合、電子線照射量は30～100 kGyの範囲内であることが好ましく、30～60 kGyの範囲内であることがより好ましい。

[0210] 硬化後の総インク膜厚は、2～25 μmの範囲内であることが好ましい。「総インク膜厚」とは、基材に描画されたインク膜厚の最大値である。

[0211] （シリアル記録方式（スキャン方式））

図5は、シリアル記録方式のインクジェット記録装置（20）の要部の構成の一例を示す図である。図5に示されるように、インクジェット記録装置（20）が基材の全巾を覆うように固定配置されたヘッドキャリッジ（16）が配置されている上記説明したライン記録方式に対し、シリアル記録方式では、図5に示されるように、基材の巾よりも狭い巾で、かつ複数のインク

吐出用記録ヘッド（24）を収容するヘッドキャリッジ（26）と、ヘッドキャリッジ（26）を基材（12）の幅方向に可動させるためのガイド部（27）とを有し、それ以外のインク吐出用記録ヘッドや活性光線照射部（18）等の構成は、上記図4A及び図4Bで説明したライン記録方式のインクジェット記録装置と同様の構成をとることができる。

[0212] シリアル記録方式のインクジェット記録装置（20）では、ヘッドキャリッジ（26）がガイド部（27）に沿って基材（12）の巾手方向に移動しながら、ヘッドキャリッジ（26）に収容されたインク吐出用記録ヘッド（24）からインクを光沢調整層上に吐出する。ヘッドキャリッジ（26）の両端部には活性光線照射部（28）を有し、活性光線を照射する。これらの操作以外は、前述のライン記録方式のインクジェット記録装置（10）とほぼ同様にして画像を記録する。

[0213] 〔電子写真記録方法〕

電子写真方式を用いた画像記録方法詳細について省略するが、例えば、特開2012-053099号公報、特開2012-242578号公報、特開2013-203818号公報、特開2014-188950号公報、特開2014-203056号公報、特開2016-188950号公報、特開2017-015810号公報、特開2017-161712号公報、特開2017-181743号公報等に記載されているトナー構成や電子写真記録装置等を参照して、適用することができる。

実施例

[0214] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。また、特記しない限り、各操作は、室温（25℃）で行った。

[0215] 《光沢調整層形成用塗布液の調製》

〔光沢調整層形成用塗布液A-1の調製〕

樹脂分散体として、バイロン8210（東洋紡社製、ポリエステルーウレ

タン系樹脂)を、光沢調整層形成用塗布液A-1として用いた。

[0216] [光沢調整層形成用塗布液A-2の調製]

樹脂分散体として、アローベースSB-1230N(ユニチカ社製、水系塩素化ポリオレフィン)を、光沢調整層形成用塗布液A-2として用いた。

[0217] [光沢調整層形成用塗布液A-3の調製]

下記の各添加剤をステンレスピーカーに順次添加、混合して、光沢調整層形成用塗布液A-3を調製した。

[0218] 有機微粒子：ケミスノーMX-150(綜研化学社製、アクリル微粒子
平均粒径：1.5 μ m)

10質量部

水

80質量部

イソプロパノール(IPA)

10質量部。

[0219] [光沢調整層形成用塗布液A-4の調製]

下記の構成からなる光沢調整層形成用塗布液A-4を調製した。

[0220] 無機微粒子：KE-P100(日本触媒社製、シーホスターKE-P100、シリカ微粒子、平均粒径：1.0 μ m)

10質量部

イソプロパノール(IPA)

10質量部

樹脂分散体1：SB-1230N(ユニチカ社製、アローベースSB-1230N、水系塩素化ポリオレフィン)

80質量部

調製手順としては、ステンレスピーカーにイソプロパノールを入れ、300rpmで攪拌させながら、無機微粒子(KE-P100)を少量ずつ添加し、全量添加した後、室温で5分間攪拌を行った。

[0221] 次いで、上記調製した無機微粒子/イソプロパノール液に、上記樹脂分散

体 1 を添加、混合して、光沢調整層形成用塗布液 A - 4 を調製した。

〔光沢調整層形成用塗布液 A - 5 ~ A - 25 の調製〕

上記光沢調整層形成用塗布液 A - 4 の調製において、樹脂分散体 1、樹脂分散体 2（アクリル系）、有機微粒子 1、無機微粒子、有機微粒子 2（アクリル系）の種類及び添加量を、表 I 及び表 II に記載の構成に変更した以外は同様にして、光沢調整層形成用塗布液 A - 5 ~ A - 25 の調製を調製した。

[0222]

[表1]

構成要素	添加剤名	平均粒径 [μm]	光沢調整層塗布液番号														
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12			
樹脂分散体 1	バイロン8210	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	99	-	70	-	90	91
	SB-1230N	-	100	-	80	-	-	-	90	-	-	-	99	-	70	-	-
樹脂分散体 2 (アクリル)	ピブラン278	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MFR1924	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機微粒子 1	TR-2	20.0	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	0.5	-	20	-	-
	SX-500H	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	6
	KSR-3A	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無機微粒子	KE-P150	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	KE-P100	1.0	-	-	-	10	-	-	-	-	0.5	-	-	20	-	-	-
有機微粒子 2 (アクリル)	MR-76C	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MX-300	3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MX-150	1.5	-	-	10	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-
水		-	-	80	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	I PA	-	-	10	10	100	100	5	5	100	100	0.5	0.5	10	100	5	6
溶剤			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	103
	総量																

表 1

[質量部]

[0223]

[表2]

構成要素	添加剤名	平均粒径 [μm]	光沢調整層塗布液番号																
			A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25				
樹脂分散体 1	バイロン8210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	SB-1230N	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
樹脂分散体 2 (アクリル)	ピニブラン278	—	—	90	—	—	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	MFR1924	—	—	90	90	90	90	95	95	95	90	80	80	80	80	80	80	80	
有機微粒子 1	TR-2	20.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	SX-500H	5.0	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	KSR-3A	3.0	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
無機微粒子	KE-P150	1.5	5	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	KE-P100	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
有機微粒子 2 (アクリル)	MR-76C	6.0	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	MX-300	3.0	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	MX-150	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—	—	—	—	—	
水		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
溶剤	IPA	—	5	5	5	5	2.5	2.5	2.5	2.5	5	5	5	5	5	5	10	10	
総量			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[質量部]

[0224] 上記、表 I 及び表 II に略称で記載した各添加剤の詳細は、以下の通りであ

る。

[0225] (樹脂分散体1)

バイロン8210：東洋紡社製、ポリエステルーウレタン系樹脂

SB-1230N：ユニチカ社製、アローベースSB-1230N、水系
塩素化ポリオレフィン

(樹脂分散体2 (アクリル系))

ビニブラン278：日信化学工業社製、塩ビ・アクリル共重合樹脂

MFR1924：Michelman社製、アクリル樹脂

(有機微粒子1)

TR-2：東レ社製、ナイロン微粒子、平均粒径：20 μm

SX-500H：綜研化学社製、スチレン微粒子、平均粒径：5 μm

KSR-3A：綜研化学社製、スチレン微粒子、平均粒径：3 μm

(無機微粒子)

KE-P150：日本触媒社製、シーホスターKE-P150、シリカ微
粒子、平均粒径：1.5 μm

KE-P100：日本触媒社製、シーホスターKE-P100、シリカ微
粒子、平均粒径：1.0 μm

(有機微粒子2 (アクリル系))

MR-7GC：綜研化学社製、ケミスノーMR-7GC、アクリル微粒子
、平均粒径：6 μm

MX-300：綜研化学社製、ケミスノーMX-300、アクリル微粒子
、平均粒径：3 μm

MX-150：綜研化学社製、ケミスノーMX-150、アクリル微粒子
、平均粒径：1.5 μm。

[0226] 《画像記録層形成用のインクの調製》

下記の方法に従って、活性光線硬化型インクであるインクB-1～B-5
を調製した。

[0227] [インクB-1の調製]

下記に示す構成で各化合物を混合し、混合液を50℃で加熱攪拌してインクを調製した。次いで、ADVANTEC社製のテフロン（登録商標）3μmメンブランフィルターで濾過して、活性光線硬化型インクであるインクB-1を調製した。

[0228] 〈色材〉

顔料分散液 a（下記参照） 12

. 5 質量部

〈光重合性化合物 1〉

APG-200（NKエステルAPG-200、新中村化学工業社製、トリプロピレングリコールジアクリレート）

20.2 質量部

SR355（Sartomer社製、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート）

13.0 質量部

A-9550（NKエステルA-9550、新中村化学社製、ジペンタエリスリトールポリアクリレート）

13.0 質量部

ETERCURE 6234（長興化学、エポキシアクリレートオリゴマー）

5

. 0 質量部

〈光重合性化合物 2 : ClogP 4.0~7.0〉

Miramer M360（Miwon社製、トリメチロールプロパン3PO変性トリアクリレート、分子量：471、ClogP値：4.90）

15.0 質量部

Miramer M166（Miwon社製、ノニルフェノール8EO変性アクリレート、分子量：626、ClogP値：6.42）

10.0 質量部

〈界面活性剤〉

BYK-307 (ビックケミージャパン社製、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン)

0.1 質量部

〈光開始剤〉

イルガキュア819 (BASF社製、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド)

4.0 質量部

イルガキュア369 (BASF社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1)

3.0 質量部

DETX (Lambson社製、2,4-ジエチルチオキサントン) 2.0 質量部

〈増感助剤〉

スピードキュアEHA (Lambson社製、3級アミン化合物) 2.0 質量部

〈重合禁止剤〉

UV-10 (BASF社製、イルガスタブUV-10)

〈顔料分散液 a の調製〉

以下に示す2種の化合物を、ステンレスビーカーに入れ、これを65℃のホットプレート上で加熱しながら1時間加熱攪拌して、混合液を調製した。

[0229] EFKA4130 (BASF社製) 9.0 質量部

APG-100 (ジプロピレングリコールジアクリレート、新中村化学社製 分子量242)

7.1 質量部

混合液を室温まで冷却し、さらに以下に示す顔料を加えた。この溶液を、直径0.5mmのジルコニアビーズ200gと共にガラス瓶に入れて密栓し

、ペイントシェーカーにて5時間分散処理した。その後、ジルコニアビーズを除去して、顔料分散液 a を得た。

[0230] Pigment Black 7 (三菱化学社製、MA7)

20質量部

[インクB-2~B-5の調製]

上記インクB-1の調製において、各添加剤の種類、添加量を、表IIIに記載の構成に変更した以外は同様にして、インクB-2~B-5を調製した。なお、B-2~B-5の調製においては、混合液の加熱温度は85℃で行った。

[0231] [表3]

構成要素	添加剤名	インク番号				
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
顔料分散液	a	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
光重合性 化合物 1	APG-200	20.2	23.2	19.0	18.2	27.2
	STA	—	7.0	—	—	—
	A-TMM-3L	—	20.0	15.0	—	—
	SR355	13.0	15.0	—	13.0	—
	G3414	—	7.0	—	—	7.0
	SR230	—	—	5.0	—	—
	A-9550	13.0	—	10.0	13.0	10.0
	ETERCURE 6234	5.0	—	5.0	5.0	5.0
A-9300	—	—	—	—	5.0	
光重合性 化合物 2 (ClogP4.0~7.0)	Miramer M360	15.0	—	20.0	15.0	—
	Miramer M166	10.0	—	—	10.0	—
	A-DCP	—	—	—	—	20.0
ゲル化剤	WEP-2	—	—	2.2	0.8	—
	カオーワックスT1	—	—	—	1.2	—
	ユニスターM-9676	—	—	—	—	1.0
	WEP-4	—	—	—	—	1.0
	スリエイドS	—	4.0	—	—	—
界面活性剤	BYK-307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光開始剤	IRGACURE 819	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	IRGACURE 369	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	DETX	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
増感助剤	Speedcure EHA	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
重合禁止剤	UV-10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
総量		100	100	100	100	100

[0232] 上記、表IIIに略称で記載した各添加剤の詳細は、以下のとおりである。

[0233] 〈光重合性化合物1〉

APG-200 : NKエステルAPG-200、新中村化学工業社製、トリプロピレングリコールジアクリレート

STA : 大阪有機社製、オクタデシルアクリレート

A-TMM-3L : NKエステルA-TMM-3L、新中村化学社製、テトラメチロールメタントリアクリレート

SR355 : Sartomer社製、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

G3414 : GENOMER3414、RAHN社製、ポリエステルアクリレート

SR230 : Sartomer社製、ジエチレングリコールジアクリレート

A-9550 : NKエステルA-9550、新中村化学社製、ジペンタエリスリトールポリアクリレート

ETERCURE6234 : 長興化学、エポキシアクリレートオリゴマー

A-9300 : NKエステルA-9300、新中村化学社製、イソシアヌレートトリアクリレート。

[0234] 〈光重合性化合物2 : ClogP4.0~7.0〉

Miramer M360 : Miwon社製、トリメチロールプロパン3PO変性トリアクリレート、分子量 : 471、ClogP値 : 4.90

Miramer M166 : Miwon社製、ノニルフェノール8EO変性アクリレート、分子量 : 626、ClogP値 : 6.42

A-DCP : NKエステルA-DCP、新中村化学社製、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、分子量 : 304、ClogP値 : 4.69

。

[0235] 〈ゲル化剤〉

WEP-2 : ニッサンエレクトール WEP-2、日油社製、エステルワ

ックス、融点60℃

カオーワックスT1：花王社製、ジステアリルケトン

ユニスターM-9676：日油社製、ステアリン酸ステアリル

WEP-4：ニッサンエレクトール WEP-4、日油社製、エステルワックス、融点70℃

スリエイドS：日本化成社製、ステアロアミドエチルステアレート。

[0236] 〈界面活性剤〉

BYK-307：ビックケミージャパン社製、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン。

[0237] 〈光開始剤〉

イルガキュア819：BASF社製、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド

イルガキュア369：BASF社製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1

DETX：Lambson社製、2,4-ジエチルチオキサントン。

[0238] 〈増感助剤〉

スピードキュアEHA：Lambson社製、3級アミン化合物

〈重合禁止剤〉

UV-10：BASF社製、イルガスタブUV-10。

[0239] 《画像記録》

[インクB-1～B-5の60度鏡面光沢度の事前測定]

上記調製したインクB-1～B-5について、基材として厚さ50μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PETと略記する。）を用い、下記のインクジェット記録方法（スキャン方式）を用いて、60度鏡面光沢度測定用サンプルを作製した。

[0240] （インクジェット記録装置）

各ブラックインクを図4Aに記載の構成からなるピエゾ型インクジェットノズルを備えたインクジェット記録ヘッドを有するインクジェット記録装置

に装填した。この装置から、PETフィルム上に各インクを吐出し、ブラックベタ画像を作成した。

[0241] インク供給系は、インクタンク、インク流路、インクジェット記録ヘッド直前のサブインクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなるものとした。インクジェット記録装置には、解像度が360 dpiのピエゾヘッドを、搬送方向に4列配置し、PETフィルムを所定の温度で加熱しながら、1440×1440 dpiの記録解像度とした。

[0242] PETフィルムの加熱温度は、ゲル化剤を含有しないインク（B-1及びB-2）は25℃とし、ゲル化剤を含有するインク（B-3～B-5）は40～55℃とした。

[0243] インクタンクからヘッド部分までインクをゲル化温度 $T_{gel} + 30^{\circ}\text{C}$ に加温した。さらに各液滴量が3 pLとなるように、ピエゾヘッドに電圧を印加し、単色のブラックベタ画像を形成した。

[0244] 画像形成後、ヘレウス社製の水冷式LEDランプから、波長395 nmの光を照射し、インクを硬化させた。LEDランプ表面から記録媒体面までの距離は50 mmとした。このとき、記録媒体表面での最高照度は3.5 W/cm²とし、記録媒体の搬送速度は60 m/minとした。照射した光量は、400 mJ/cm²であった。

[0245] （ブラックベタ画像の60度鏡面光沢度の測定）

上記作成したブラックベタ画像について、JIS Z 8741で規定された測定方法に準拠して、変角光沢度計PG-1M、VGS-10001DP（日本電色工業社製）を用いて測定した。以下に、各インクにより形成したブラックベタ画像の60度鏡面光沢度を示す。なお、カッコ内の温度は、画像形成時のPETフィルム温度を示す。

[0246] インクB-1：光沢度＝81（画像形成温度：25℃）

インクB-2：光沢度＝15（画像形成温度：25℃）

インクB-3：光沢度＝52（画像形成温度：55℃）

インクB-4：光沢度＝36（画像形成温度：40℃）

インク B-5 : 光沢度 = 21 (画像形成温度 : 25℃)。

[0247] [画像記録材料の作製]

下記の方法に従って、上記測定したインク B-1 ~ B-5 の 60 度鏡面光沢度の情報を基に、表 IV に記載の各 60 度鏡面光沢度を有する光沢調整層と組み合わせて、画像記録材料 4 ~ 33 を形成した。なお、表 IV に記載の画像記録材料 1 ~ 3 は、光沢調整層を設けない比較例である。

[0248] 以下の各画像形成に用いた基材の詳細は、以下の通りである。

[0249] (基材)

New DV : 北越紀州販売社製、再生紙 (光沢度 = 7)

PET : 厚さ 50 μ m の透明ポリエチレンテレフタレートフィルム (光沢度 : 95)

PVC : PSL-685、カネカ社製、ペースト PVC を 100 μ m の膜厚で塗布し乾燥させた原反 (光沢度 : 20)

OKTC : OK トップコートプラス、王子製紙社製 (光沢度 = 40)

PP : コロナ処理二軸延伸ポリプロピレンフィルム OPP、オカモト社製

。

[0250] (画像記録材料 1 の作製)

基材として New DV 上に、インク B-1 (光沢度 = 81) を用い、ブラック画像 (画像記録層 1) を下記のスキャン方式のインクジェット記録装置を用いて、画像記録材料 1 を作製した。

[0251] <シリアル記録方式のインクジェット記録装置を用いた画像記録層 1 の形成>

図 5 に記載のシリアル記録方式 (スキャン方式ともいう。) のインクジェット記録装置を用いた。

[0252] インク供給系は、インクタンク、供給パイプ、ヘッド直前の前室インクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなり、前室タンクからヘッド部分まで断熱して 50℃ の加温を行った。ピエゾヘッドは、2 ~ 15 pL のマルチサイズドットを 720 x 720 dpi (dpi とは、2.54 cm 当

たりのドット数を表す)の解像度で吐出できるよう駆動して、インクB-1を、図1の画像形成層に示すように、印字率が50%となるように、画像を離間した状態で形成した。キャリッジの走査速度は750mm/sとした。着弾した後、キャリッジ両脇に設けた照射手段により、活性光線を瞬時(着弾後1秒未満)に照射して画像形成を行った。照射手段は、高圧水銀ランプVZero085(INTEGRATION TECHNOLOGY社製)を用い、140W/cmのエネルギー密度、照度20mJ/cm²(積算光量)で紫外線を照射してインクを硬化して、画像記録層1を形成し、画像記録材料1を作製した。

[0253] (画像記録材料2の作製)

画像記録材料2は、電子写真方式を用いて、基材であるPET上にトナー画像(画像記録層2、光沢度=23)を形成した。

[0254] 使用したトナーは、下記の方法で調製した。

[0255] 60gのヌクレル(Nucrel)699樹脂(デュポン社によるエチレンメタクリル酸コポリマー)、240gのAC5120樹脂(アライドシグナル(Allied Signal)社によるエチレンアクリル酸コポリマー)、及び1800gのイソパール(Isopar)-L(エクソン社)を、150℃に設定された加熱浴により予熱した。次いで、ロス(Ross)複式遊星形ミキサー内に充填した。これらの成分は、スピード制御設定3で約1.5時間混合して、ペースト状物質を得た。

[0256] 次いで、971.75gのペースト状物質を、55.66gのHeliogen Blue顔料7080(BASF社)、4.14gのHeliogen Green顔料(BASF社)、11.5gのステアリン酸アルミニウム(Riedel de Haen社)、及び1257gのイソパールLとともに、クロム鋼研磨媒体を含む1S磨耗機(ユニオンプロセス社)に充填し、58℃で約1.5時間粉碎し、次いで、45℃で10.5時間粉碎を行い、トナーを調製した。トナーには、電荷制御剤をトナー固形物1g当り35mgの量で添加した。

- [0257] 次いで、特表2003-520997号公報の図2に記載の液体トナー印刷システムを用いて、図1の画像形成層に示すように、PET上に上記トナーを印字率が50%となる条件で印刷し、画像記録層2を形成した画像記録材料2を作製した。
- [0258] (画像記録材料3の作製)
基材としてPET上に、インクB-4(光沢度=36)によりブラック画像を下記のライン記録方式(シンプルパス方式)のインクジェット記録装置を用いて、画像記録層3を形成し、画像記録材料3を作製した。
- [0259] <ライン記録方式による画像記録層3の形成>
図4Aに記載のライン記録方式のインクジェット記録装置を用いた。
- [0260] インクB-4を図4Aに記載の構成からなるピエゾ型インクジェットノズルを備えたインクジェット記録ヘッドを有するインクジェット記録装置に装填した。この装置から、PETフィルム上にインクB-4を、図1の画像形成層に示すように、印字率が50%となるように、画像を離間した状態で印字して、画像記録層3を形成した。
- [0261] インク供給系は、インクタンク、インク流路、インクジェット記録ヘッド直前のサブインクタンク、フィルター付き配管、ピエゾヘッドからなるものとした。インクジェット記録装置には、解像度が360dpiのピエゾヘッドを、搬送方向に4列配置し、PETフィルムを40℃の温度で加熱しながら、1440×1440dpiの記録解像度とした。
- [0262] インクタンクからヘッド部分までインクをゲル化温度 $T_{gel} + 30^{\circ}\text{C}$ に加温した。さらにインク液滴量が3pLとなるように、ピエゾヘッドに電圧を印加し、単色の格子状のブラック画像を形成した。
- [0263] 画像形成後、ヘレウス社製の水冷式LEDランプから、波長395nmの光を照射し、インクを硬化させた。LEDランプ表面から記録媒体面までの距離は50mmとした。このとき、記録媒体表面での最高照度は $3.5\text{W}/\text{cm}^2$ とし、記録媒体の搬送速度は $60\text{m}/\text{min}$ とした。照射した光量は、 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

[0264] (画像記録材料4の作製)

上記画像記録材料3の作製において、画像記録層としてインクB-4により形成する画像記録層(光沢度=36)を選択し、画像記録層の光沢度情報を基に、本発明で規定する条件を満たすように、光沢調整層形成用塗布液としてA-3を選択し、光沢度が60の光沢調整層を基材と画像記録層の間に形成し、図1に記載の構成からなる画像記録材料とした以外は同様にして、画像記録材料4を作製した。

[0265] <光沢調整層の形成>

前記調製した光沢調整層形成用塗布液A-3を用い、基材であるPET上に、前記ライン記録方式のインクジェット記録装置を用い、乾燥後の層厚が8 μ mとなる条件で印字し、光沢調整層(光沢度=60)を形成した。ただし、活性光線の照射は行わなかった。

[0266] (画像記録材料5~33の作製)

上記画像記録材料4の作製において、基材の種類、各層形成時の基材の加熱温度、光沢調整層形成用塗布液の種類と光沢形成層の膜厚、画像記録層形成用インク液の種類と画像記録方式について、表IVに記載の組み合わせに変更した以外は同様にして、画像記録材料5~33を作製した。

[0267]

[表4]

表IV

画像記録材料番号	基材		光沢調整層		画像記録層		備考
	種類	温度 [°C]	塗布液番号	塗布膜厚 [μ m]	インク番号	画像記録方式	
1	NewDV	25	—	—	B-1	IJ シリアル記録	比較例
2	PET	25	—	—	有色トナー	電子写真	比較例
3	PET	40	—	—	B-4	IJ ライン記録	比較例
4	PET	40	A-3	1.5	B-4	IJ ライン記録	本発明
5	PVC	40	A-4	8	B-4	IJ ライン記録	本発明
6	NewDV	25	A-1	8	B-1	IJ シリアル記録	本発明
7	PET	25	A-2	8	B-1	IJ シリアル記録	本発明
8	OKTC	25	A-3	1.5	有色トナー	電子写真	本発明
9	PET	55	A-4	0.5	B-4	IJ ライン記録	本発明
10	PET	25	A-5	1.5	B-1	IJ シリアル記録	本発明
11	OKTC	25	A-5	1.5	有色トナー	電子写真	本発明
12	OKTC	25	A-6	8	有色トナー	電子写真	本発明
13	PP	25	A-7	0.5	B-1	IJ シリアル記録	本発明
14	PVC	25	A-8	8	B-1	IJ シリアル記録	本発明
15	PP	25	A-9	0.5	B-2	IJ ライン記録	本発明
16	PVC	25	A-10	8	B-2	IJ ライン記録	本発明
17	PP	40	A-9	0.5	B-4	IJ ライン記録	本発明
18	PVC	40	A-10	8	B-4	IJ ライン記録	本発明
19	PP	40	A-11	3	B-4	IJ ライン記録	本発明
20	PVC	40	A-12	2	B-4	IJ ライン記録	本発明
21	NewDV	40	A-13	1	B-4	IJ ライン記録	本発明
22	PP	40	A-14	3	B-4	IJ ライン記録	本発明
23	PVC	40	A-15	2	B-4	IJ ライン記録	本発明
24	NewDV	40	A-16	1	B-4	IJ ライン記録	本発明
25	PP	55	A-17	3	B-3	IJ ライン記録	本発明
26	PP	55	A-18	2	B-3	IJ ライン記録	本発明
27	PP	55	A-19	1	B-3	IJ ライン記録	本発明
28	PVC	40	A-20	3	B-4	IJ ライン記録	本発明
29	PVC	40	A-21	2	B-4	IJ ライン記録	本発明
30	PVC	40	A-22	1	B-4	IJ ライン記録	本発明
31	NewDV	21	A-23	3	B-5	IJ ライン記録	本発明
32	NewDV	21	A-24	2	B-5	IJ ライン記録	本発明
33	NewDV	21	A-25	1	B-5	IJ ライン記録	本発明

[0268] 《60度鏡面光沢度の測定》

画像記録層の60度鏡面光沢度については、それぞれの画層記録層形成用のインク液を、PETフィルム上に形成し、形成した画像記録層について、JIS Z 8741で規定された測定方法に準拠して、変角光沢度計PG

− 1 M、VGS − 1 0 0 0 1 D P（日本電色工業社製）を用いて、画像記録層の 6 0 度鏡面光沢度 G 1 測定した。

[0269] また、光沢調整層の 6 0 度鏡面光沢度については、画像記録材料 4 ~ 3 3 において、基材上に各光沢調整層を形成したサンプルを用い、J I S Z 8 7 4 1 で規定された測定方法に準拠して、変角光沢度計 P G − 1 M、V G S − 1 0 0 0 1 D P（日本電色工業社製）により、光沢調整層の 6 0 度鏡面光沢度 G 2 測定した。

[0270] 次に、光沢度差 ΔG ($G 2 - G 1$) を求めた。なお、光沢調整層を有していない画像記録材料 1 ~ 3 については、参考値と基材の光沢度と画像記録層の光沢度差を示した。

[0271] 《画像記録材料の評価》

上記作製した各画像記録材料について、下記の各評価を行った。

[0272] [光沢性の評価]

上記測定に求めた光沢度差 ΔG ($G 2 - G 1$) 又は基材と画像記録層の光沢度差について、下記の評価ランクに従って、光沢度の評価を行った。

[0273] ◎ : 光沢度差の絶対値が、1 0 以下である

○ : 光沢度差の絶対値が、1 1 以上、2 0 未満である

△ : 光沢度差の絶対値が、2 0 以上、3 0 未満である

× : 光沢度差の絶対値が 3 0 以上である。

[0274] [密着性の評価]

画像記録層表面に、カッターにより 1 m m 間隔で、縦横にそれぞれ 6 本の格子状の切込みを入れ、2 5 個の碁盤状のマスを作成し、その表面に 3 M 社製のセロファンテープを貼付し、当該セロファンテープを垂直方向に引きはがし、剥離されずに残留した画像記録層のマス目数をカウントし、これを密着性の尺度とした。

[0275] [濡れ性の評価]

上記作製した各画像記録材料の 1 0 n m × 1 0 c m の面積の画層記録層表面を目視観察し、形成時に発生しているハジキ等による白ヌケ故障数をカウ

ント、下記の基準に従って、濡れ性の評価を行った。

[0276] 5 : 白ヌケ故障の発生は全くない

4 : 白ヌケ故障の発生数は1～2箇所程度であり、実用上全く問題ないレベル

3 : 3～4箇所の白ヌケ故障はあるが、実用上問題ないレベル

2 : 5～6箇所の白ヌケ故障はあるが、実用上許容される品質である

1 : 7箇所以上で白ヌケ故障が発生しており、実用上問題となる品質である

以上により得られた結果を、表Vに示す。

[0277]

[表5]

表 V

画像 記録材料 番号	光沢特性				各評価結果			備考
	基材 光沢値	光沢調整層 光沢値G2	画像記録層 光沢値G1	光沢差 ΔG (G2-G1)	光沢性	密着性	濡れ性	
1	7	—	81	(-74)	×	4	2	比較例
2	95	—	23	(72)	×	2	2	比較例
3	95	—	36	(56)	×	2	2	比較例
4	95	60	36	24	△	10	2	本発明
5	20	13	36	-23	△	10	2	本発明
6	7	95	81	14	○	15	3	本発明
7	95	95	81	14	○	15	3	本発明
8	40	5	23	-18	○	10	2	本発明
9	95	25	23	2	◎	12	3	本発明
10	95	71	81	-10	◎	10	2	本発明
11	40	33	23	10	◎	10	2	本発明
12	40	22	23	-1	◎	15	3	本発明
13	30	73	81	-8	◎	17	3	本発明
14	20	85	81	4	◎	17	3	本発明
15	30	7	15	-8	◎	20	3	本発明
16	20	10	15	-5	◎	20	3	本発明
17	30	26	36	-10	◎	20	4	本発明
18	20	33	36	-3	◎	20	4	本発明
19	30	33	36	-3	◎	22	4	本発明
20	20	35	36	-1	◎	22	4	本発明
21	7	37	36	1	◎	22	4	本発明
22	30	37	36	1	◎	24	5	本発明
23	20	28	36	-8	◎	24	5	本発明
24	7	34	36	-2	◎	24	5	本発明
25	30	54	52	2	◎	25	5	本発明
26	30	48	52	-4	◎	25	5	本発明
27	30	45	52	-7	◎	25	5	本発明
28	20	37	36	1	◎	25	5	本発明
29	20	30	36	-6	◎	25	5	本発明
30	20	39	36	3	◎	25	5	本発明
31	7	18	21	-3	◎	25	5	本発明
32	7	23	21	2	◎	25	5	本発明
33	7	12	21	-9	◎	25	5	本発明

[0278] 表Vに記載の結果より明らかなように、本発明で規定する画像記録層の光沢度情報を基に、所望の光沢度となるように設計した光沢調整層を有する本発明の画像記録材料は、光沢調整層を有していない比較例に対し、光沢性に優れた画像が得られ、かつ密着性及び濡れ性に優れた画像を得ることができ

る。

[0279] より好ましくは、光沢調整層の光沢度 G_2 と画像記録層の光沢度 G_1 との光沢度差 $\Delta G (G_2 - G_1)$ を、 $-20 \sim +20$ の範囲内とすること、更には、光沢度差 $\Delta G (G_2 - G_1)$ を $-10 \sim +5$ の範囲内とすることにより、画像形成部（画像記録層の光沢度 G_1 ）と、非画像形成部（光沢調整層の光沢度 G_2 ）との光沢度差が縮小し、違和感の少ない画像を形成することができる点で好ましい。

産業上の利用可能性

[0280] 本発明の画像記録方法は、染料や顔料を含むインクジェットインクを用いて画像形成するインクジェット記録方式や、色材を含むトナーを電子写真プロセスにより、紙や薄膜フィルム上に付与・定着して画像形成する電子写真方式や、各種基材上に、印刷用インキを用いて絵柄等を形成するスクリーン印刷法やオフセット印刷法に適用でき、画像形成部と非画像形成部間の光沢差を縮小し、かつ密着性及び濡れ性に優れた画像の形成に好適に利用できる。

符号の説明

- [0281]
- 1 画像記録材料
 - 2、12 基材
 - 3 光沢調整層
 - 4 画像記録層
 - 5 微粒子
 - 10 ライン記録方式のインクジェット記録装置
 - 14、24 インク吐出用記録ヘッド
 - 16、26 ヘッドキャリッジ
 - 18、28 活性光線照射部
 - 19 温度制御部
 - 20 シリアル記録方式のインクジェット記録装置
 - 27 ガイド部

- 3 0 インク供給手段
- 3 1 インクカートリッジ
- G 1 画像記録層の光沢度
- G 2 光沢調整層の光沢度
- h d 光沢調整層の膜厚
- r 微粒子の平均粒径

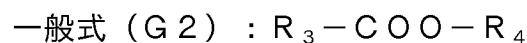
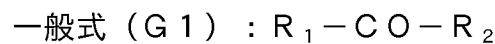
請求の範囲

- [請求項1] 基材上に光沢調整層を設け、前記光沢調整層上に画像記録層を形成する画像記録方法であって、
予め前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1を測定し、得られた当該60度鏡面光沢度G1の情報に従って、前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2を調整することを特徴とする画像記録方法。
- [請求項2] 前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2と前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1との光沢度差 ΔG ($G2 - G1$)を、 $-20 \sim +20$ の範囲内とすることを特徴とする請求項1に記載の画像記録方法。
- [請求項3] 前記光沢調整層の60度鏡面光沢度G2と前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1との光沢度差 ΔG ($G2 - G1$)を、 $-10 \sim +5$ の範囲内とすることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の画像記録方法。
- [請求項4] 前記光沢調整層を、下記成分(1)に対し、下記成分(2)を0.1～20質量%の範囲内で含有する光沢調整層形成用塗布液を用い、湿式塗布法により形成すること特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の画像記録方法。
成分(1)：水系溶媒を分散媒とした樹脂分散体
成分(2)：平均粒径が $1.0 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内にある有機又は無機微粒子
- [請求項5] 前記湿式塗布法が、インクジェットプリント法であることを特徴とする請求項4に記載の画像記録方法。
- [請求項6] 前記画像記録層が、活性光線硬化型インクジェットインクにより形成されていることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の画像記録方法。
- [請求項7] 前記画像記録層が、ゲル化剤を含む活性光線硬化型インクジェットインクにより形成されていることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[請求項8] 前記ゲル化剤が、下記一般式 (G1) 又は (G2) で表される構造を有する化合物のいずれか1種を、前記活性光線硬化型インクジェットインク全質量の0.1～5.0質量%の範囲内で含有し、

かつ、光重合性化合物を前記活性光線硬化型インクジェットインク全質量の10～40質量%の範囲内で含有し、前記光重合性化合物が、分子量が280～1500の範囲内であり、ClogP値が4.0～7.0の範囲内にあるアクリレート化合物である

ことを特徴とする請求項7に記載の画像記録方法。



[式中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、炭素数が12～26の範囲内である直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。]

[請求項9] 前記光沢調整層が含有する前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r を1.5～7.0 μm の範囲内とし、乾燥後の膜厚 h_d を1.0～3.0 μm の範囲内とし、

かつ、前記光沢調整層の乾燥後の膜厚 h_d と、前記有機又は無機微粒子の平均粒径 r が、下式 (1) で規定する条件を満たすことを特徴とする請求項4から請求項8までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

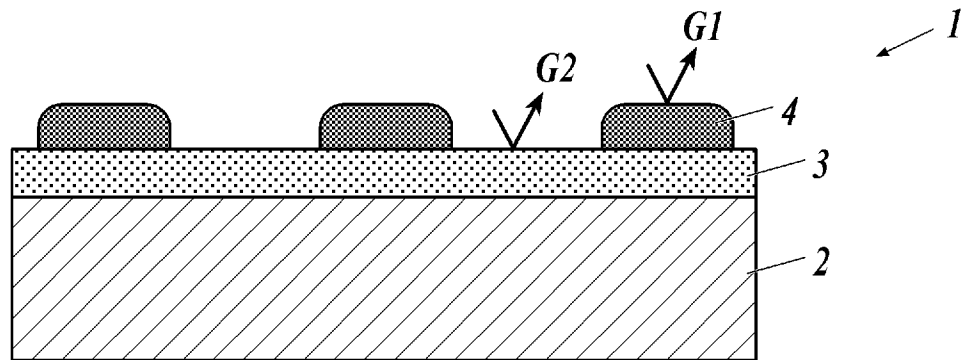
式 (1)

光沢調整層の乾燥後の膜厚 $h_d < \text{有機又は無機微粒子の平均粒径 } r$

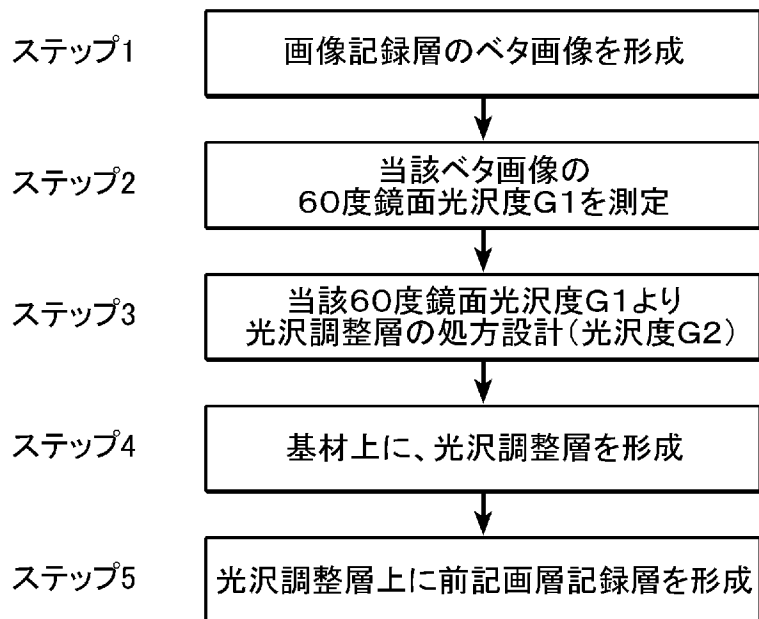
[請求項10] 前記光沢調整層が含有する前記樹脂分散体が、アクリル成分を含む樹脂を含有することを特徴とする請求項4から請求項9までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

[請求項11] 前記光沢調整層が含有する前記有機微粒子が、アクリル微粒子であることを特徴とする請求項4から請求項10までのいずれか一項に記載の画像記録方法。

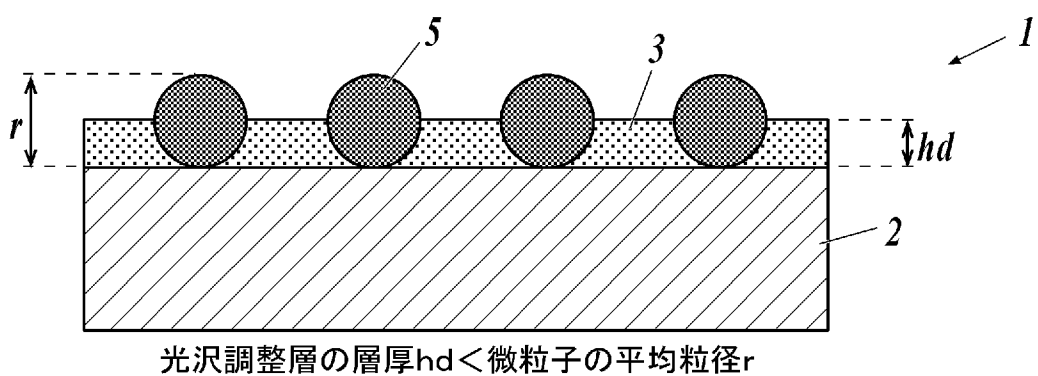
[図1]



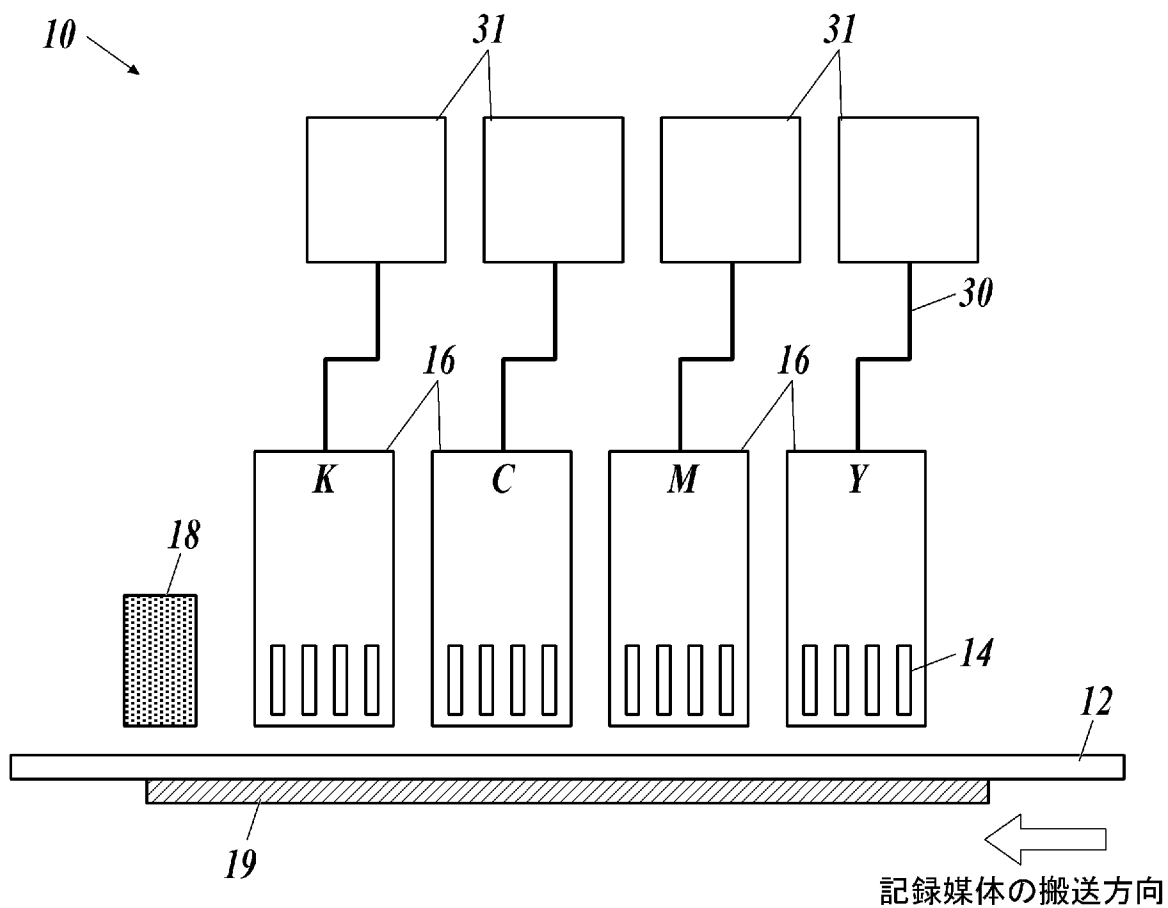
[図2]



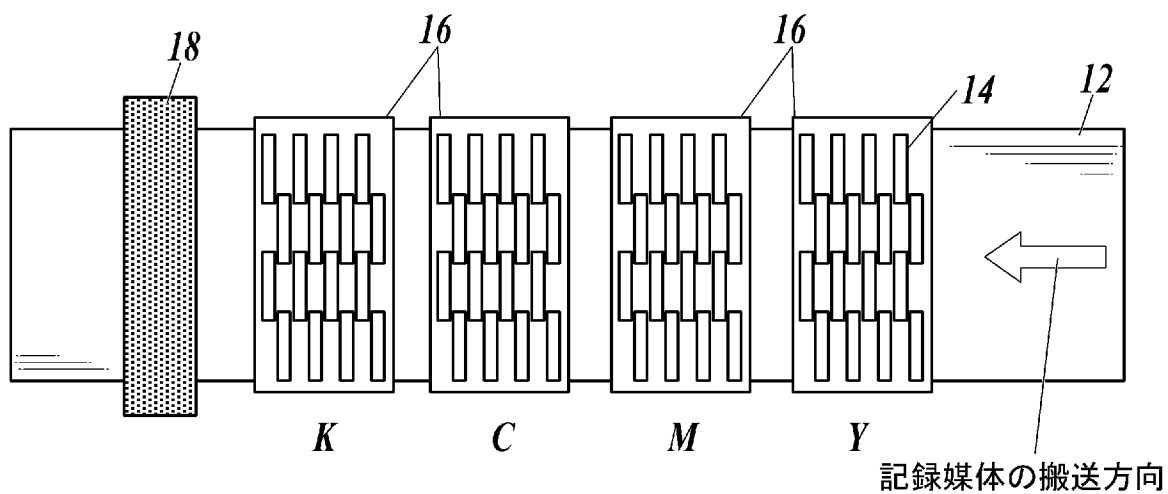
[図3]



[図4A]



[図4B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41M5/00(2006.01) i, B41J2/01(2006.01) i, C09D11/30(2014.01) i, G03G7/00(2006.01) i, G03G9/08(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/30, G03G7/00, G03G9/08

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.
A	JP 2012-240240 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 10 December 2012, claims, paragraphs [0012], [0150]-[0181], examples (Family: none)	1-11
A	JP 2013-50611 A (CANON INC.) 14 March 2013, claims, paragraphs [0012]-[0014], examples (Family: none)	1-11
A	JP 2015-101022 A (RICOH CO., LTD.) 04 June 2015, claims, paragraph [0009], examples, fig. 2 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03.09.2018

Date of mailing of the international search report
11.09.2018

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/JP2018/025088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-174332 A (RICOH CO., LTD.) 05 October 2015, claims, paragraphs [0007], [0021], examples, fig. 6 (Family: none)	1-11
A	WO 2017/187905 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 02 November 2017, claims (Family: none)	6-8
A	WO 2015/156326 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 15 October 2015, claims & US 2017/0028759 A1, claims & EP 3130475 A1	6-8

<What is examined>

In regard to claims 1-11, the relationship between the "gloss adjusting layer" and the "image recording layer" in the topmost surface and the definitions of "60-degree specular surface glossiness G1" are unclear. In this regard, disclosed under PCT Article 5 is "an image recording method including providing a gloss adjusting layer above the image formation part and non-image formation part of the substrate, and forming an image recording layer above the image formation part of the gloss adjusting layer", and furthermore, "measuring the 60-degree specular surface glossiness G1 of the image recording layer beforehand provided directly above the substrate", alone. That is to say, it is unclear what technical meaning lies in decreasing the difference in glossiness between the image formation part and the non-image formation part if the gloss adjusting layer is not provided on the topmost surface. Furthermore, considering that G1 of the image recording layer changes in accordance with on what to form the image recording layer, the definition is unclear in cases other than where it is formed directly on "the substrate".

Accordingly, claims 1-11 do not fulfill the requirement for clarity under PCT Article 6.

Thus, those other than "an image recording method including providing a gloss adjusting layer above the image formation part and non-image formation part of the substrate, and forming an image recording layer above the image formation part of the gloss adjusting layer", and furthermore "measuring the 60-degree specular surface glossiness G1 of the image recording layer beforehand provided directly above the substrate", which cannot be examined in a meaningful manner, have not been examined.

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, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i, G03G7/00(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/30, G03G7/00, G03G9/08

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
A	JP 2012-240240 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2012.12.10, 特許請求の範囲, [0012], [0150]-[0181], 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2013-50611 A（キヤノン株式会社）2013.03.14, 特許請求の範囲, [0012]-[0014], 実施例（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2015-101022 A（株式会社リコー）2015.06.04, 特許請求の範囲, [0009], 実施例, 図2（ファミリーなし）	1-11

☑ 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

03.09.2018

国際調査報告の発送日

11.09.2018

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
A	JP 2015-174332 A (株式会社リコー) 2015. 10. 05, 特許請求の範囲, [0007], [0021], 実施例, 図 6 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2017/187905 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2017. 11. 02, 請求の範囲 (ファミリーなし)	6-8
A	WO 2015/156326 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2015. 10. 15, 請求の範囲 & US 2017/0028759 A1, 特許請求の範囲 & EP 3130475 A1	6-8

<調査の対象について>

請求項1～11では、最表面における「光沢調整層」と「画像記録層」の関係、及び、「60度鏡面光沢度G1」の定義が不明確である。ここで、PCT第5条の規定において開示されているのは、明細書に記載された「基材の画像形成部及び非画像形成部に光沢調整層を設け、前記光沢調整層の画像形成部上に画像記録層を形成する画像記録方法」であって、かつ、「予め前記基材上に直接設けた前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1を測定」することのみである。すなわち、光沢調整層が最表面にない場合、画像形成部と非画像形成部の光沢差を縮小させることの技術的意味が不明であり、かつ、画像記録層のG1は画像記録層を形成する対象によって変化するから、「前記基材」に直接形成する場合以外については、定義が不明である。

したがって、請求項1～11は、PCT第6条に規定される明確性に関する要件を欠いている。

よって、「基材の画像形成部及び非画像形成部に光沢調整層を設け、前記光沢調整層の画像形成部上に画像記録層を形成する画像記録方法」であって、かつ、「予め前記基材上に直接設けた前記画像記録層の60度鏡面光沢度G1を測定」すること以外については、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。