

(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
2024年8月8日(08.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/161887 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/38 (2014.01) *C09D 11/101* (2014.01)
C09D 11/40 (2014.01)

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/047087

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(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 2023-013499 2023年1月31日(31.01.2023) JP

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 梅 林 励 (UMEBAYASI, Tsutomu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE INKJET INK, ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE INK SET, AND IMAGE RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、活性エネルギー線硬化型インクセット、及び画像記録方法

(57) Abstract: Disclosed are: an active energy ray-curable inkjet ink which contains a bifunctional (meth)acrylate having 4 to 10 carbon atoms and a linear or branched alkylene group, a silicone-based surfactant having a (meth)acryloyl group, a coloring agent, and an acrylic resin having a glass transition temperature of 30 °C or more, wherein the content of the bifunctional (meth)acrylate is 20% by mass or more relative to the total mass of this active energy ray-curable inkjet ink; and applications of this active energy ray-curable inkjet ink.

(57) 要約: 炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤、着色剤、及び、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂を含み、2官能(メタ)アクリレートの含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、20質量%以上である、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及びその応用。



WO 2024/161887 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、活性エネルギー線硬化型インクセット、及び画像記録方法

技術分野

[0001] 本開示は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、活性エネルギー線硬化型インクセット、及び画像記録方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、基材上にインクを用いて画像を記録する際に、活性エネルギー線を用いて硬化させる方法が知られている。

[0003] 例えば、特開2018-035369号公報には、成分Aとして、ラジカル重合性化合物、成分Bとして、ラジカル重合開始剤、成分Cとして、着色顔料、及び、成分Dとして、顔料分散剤、を含有し、成分Aが成分A-1として、ベンジル（メタ）アクリレート及び／又は2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、成分A-2として、炭素数6以上の脂肪族炭化水素基を有する単官能又は2官能の（メタ）アクリレート化合物、並びに、成分A-3として、下記式II及びIIIのいずれかで表される化合物よりなる群から選択される少なくとも1種を含有し、成分A-1の総含有量が、インク組成物の全質量に対し、10～50質量%であり、成分A-2の総含有量が、インク組成物の全質量に対し、5～40質量%であり、成分A-3の総含有量が、インク組成物の全質量に対し、10～50質量%であり、成分Cとして、ピグメントブルー28、ピグメントレッド101、ピグメントイエロー42及びピグメントイエロー184よりなる群から選択される少なくとも1種の無機顔料を含有することを特徴とする、建材印刷用インクジェットインク組成物が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 基材上にインクを付与することにより得られる画像記録物において、耐擦過性、及び、基材からの画像の分離性に優れることが求められる場合がある。

[0005] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一の実施形態が解決しようとする課題は、耐擦過性、及び、基材からの画像の分離性に優れる画像記録物を得ることが可能な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、活性エネルギー線硬化型インクセット、及び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

[0006] 本開示は以下の態様を含む。

<1>炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤、着色剤、及び、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂を含み、2官能（メタ）アクリレートの含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、20質量%以上である、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<2>上記アクリル樹脂の含有量に対する、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率は、1～10である、<1>に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<3>上記アクリル樹脂の含有量に対する、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率は、4～7である、<1>又は<2>に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<4>（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、0.5質量%～10質量%である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。<5>（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、4質量%～7質量%である、<1>～<4>

のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<6> (メタ) アクリロイル基を有するシリコン系界面活性剤は、ポリエーテル構造と、ポリシロキサン構造と、を含み、ポリエーテル構造の含有量に対するポリシロキサン構造の含有量の質量比率が0.5以上である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<7>水酸基を有する単官能 (メタ) アクリレートを含み、<1>~<6>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<8>アクリル樹脂は、重量平均分子量が5,000~100,000である、<1>~<7>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<9><1>~<8>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクであり、着色剤が、白色顔料以外の顔料である、第1インクと、<1>~<8>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクであり、着色剤が、白色顔料である、第2インクと、を備える活性エネルギー線硬化型インクセット。

<10>第1インク及び第2インクを同質量としたとき、第1インクにおけるアクリル樹脂の含有量は、第2インクにおけるアクリル樹脂の含有量よりも多い、<9>に記載の活性エネルギー線硬化型インクセット。

<11>酸基を有する重合性モノマー及び酸基を有するポリマーからなる群より選択される少なくとも1種の酸基含有化合物を含む第3インクをさらに備える、<9>又は<10>の活性エネルギー線硬化型インクセット。

<12>第1インク、第2インク、及び第3インクを同質量としたとき、第1インクにおけるアクリル樹脂の含有量は、第2インクにおけるアクリル樹脂の含有量よりも多く、第1インクにおけるアクリル樹脂の含有量は、第3インクにおけるアクリル樹脂の含有量よりも多い、<11>の活性エネルギー線硬化型インクセット。

< 1 3 >

基材上に、< 1 >～< 8 >のいずれか 1 つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、インクジェット記録方式にて付与する工程と、付与された活性エネルギー線硬化型インクジェットインクに活性エネルギー線を照射する工程と、を含む画像記録方法。

< 1 4 >

< 9 >～< 1 2 >のいずれか 1 つに記載の活性エネルギー線硬化型インクセットが用いられ、基材上に、第 2 インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、付与された第 2 インクに活性エネルギー線を照射する工程と、第 2 インクが付与された基材上に、第 1 インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、付与された第 1 インクに活性エネルギー線を照射する工程と、を含む画像記録方法。

発明の効果

[0007] 本発明の一実施形態によれば、耐擦過性、及び、基材からの画像の分離性に優れる画像記録物を得ることが可能な活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、活性エネルギー線硬化型インクセット、及び画像記録方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本開示の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク、活性エネルギー線硬化型インクセット、及び画像記録方法について詳細に説明する。

[0009] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

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

[0010] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当す

る物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

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

[0011] 本明細書において、「画像」とは、インクを付与することによって形成される膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。

また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0012] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念である。また、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念である。

[0013] 本開示の一実施形態である活性エネルギー線硬化型インクジェットインク（以下、単に「インク」ともいう）は、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤、着色剤、及び、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂を含み、2官能（メタ）アクリレートの含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、20質量%以上である。

[0014] 本開示の一実施形態であるインクを、例えば、基材上に付与した後、活性エネルギー線を照射することにより、基材上に画像としてインク膜が形成された画像記録物を得ることができる。本開示の一実施形態であるインクは、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレートと、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤とを含むため、活性エネルギー線の照射によって、重合反応が進行する。特に

、（メタ）アクリロイル基を有するシリコン系界面活性剤が含まれるため、重合反応によって形成されるインク膜は界面活性能を有していると考えられる。例えば、画像記録物を処理液（例えば、アルカリ水溶液）に浸漬させた場合、基材とインク膜との密着性が低下し、インク膜が基材から剥がれる。本開示の一実施形態であるインクによって形成されたインク膜は界面活性能を有しているため、基材から剥がれた後に浮遊しやすく、分離性に優れる。これにより、例えば基材を再利用する場合等において画像が分離された基材を回収することができる。

また、本開示の一実施形態であるインクは、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂を含むため、インク膜の表面の硬度が高くなり、耐擦過性に優れると考えられる。

[0015] 一方、特開2018-035369号公報では、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレートの含有量をインクの全量に対して、20質量%以上とすることは想定していない。

[0016] 以下、本開示の一実施形態であるインクに含まれる各成分について説明する。

[0017] [活性エネルギー線硬化型インクジェットインク]

本開示の一実施形態であるインクは、活性エネルギー線硬化型インクである。すなわち、本開示の一実施形態であるインクは、活性エネルギー線の照射によって硬化する。活性エネルギー線としては、例えば、 γ 線、 β 線、電子線、紫外線、及び可視光線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線は紫外線であることが好ましい。本開示の一実施形態であるインクは、紫外線硬化型インクであることが好ましい。

[0018] <炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート>

本開示の一実施形態であるインクは、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート（以下、「特定2官能（メタ）アクリレート」ともいう）を含む。

- [0019] 2官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイルオキシ基を2つ有する化合物を意味する。
- [0020] 特定2官能（メタ）アクリレートは、直鎖状又は分岐状アルキレン基を有し、かつその炭素数が4～10であることにより、得られる画像の耐擦過性に優れる。
- [0021] 直鎖状又は分岐状アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、i-プロピレン基、n-ブチレン基、t-ブチレン基、ヘプチレン基等が挙げられ、上記同様の観点から、直鎖状又は分岐状アルキレン基の炭素数は、6～8が好ましく、6がさらに好ましい。
- [0022] インクに含まれる特定2官能（メタ）アクリレートは1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。
- [0023] 特定2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、3-メチルー1,5-ペンタンジオールジ（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、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,7-ヘプタンジオールジアクリレート、1,8-オクタンジオールジアクリレート、及び1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。
- [0024] 中でも、特定2官能（メタ）アクリレートは、吐出性の観点から、3-メチルー1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート及び1,6-ヘキサンジオールジアクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、3-メチルー1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレートであることがより好ましい。
- [0025] 特定2官能（メタ）アクリレートの含有量は、インクの全量に対して、耐擦過性、及び臭気の観点から、20質量%以上であり、20質量%～80質量%であることが好ましく、30質量%～50質量%であることがより好ましい。
- [0026] <水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート>

本開示の一実施形態であるインクは、水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート（以下、「特定単官能（メタ）アクリレート」ともいう）を含むこ

とが好ましい。

[0027] 単官能（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイルオキシ基を1つ有する化合物を意味する。

[0028] 特定単官能（メタ）アクリレートは、水酸基を有することにより、インク膜に水が局在的にたまることを抑制し、耐水性を向上させる役割を有する。また、特定単官能（メタ）アクリレートが存在することによってインク中の酸素濃度が低下し、酸素による重合阻害が抑制され、硬化性が向上する。結果として、未反応の重合性化合物を減少させることができ、臭気を低下させることができる。

[0029] インクに含まれる特定単官能（メタ）アクリレートは1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0030] 特定単官能（メタ）アクリレートに含まれる水酸基の数は特に限定されず、例えば、1～6である。インクの粘度の観点から、上記水酸基の数は、1～3であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

[0031] 低臭気及び低粘度の観点から、特定単官能（メタ）アクリレートの分子量は130～150であることが好ましい。

[0032] 特定単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（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-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。中でも、特定単官能（メタ）アクリレートは、耐水性及び低臭気の観点から、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0033] 特定単官能（メタ）アクリレートの含有量は、耐水性及び低臭気の観点から、インクの全量に対して、30質量%～70質量%であることが好ましく、40質量%～50質量%であることがより好ましい。

[0034] <その他の重合性化合物>

本開示の一実施形態であるインクは、本開示の効果を著しく損なわない範

囲で、特定2官能（メタ）アクリレート及び特定単官能（メタ）アクリレート以外のその他の重合性化合物を含んでいてもよい。

[0035] その他の重合性化合物は、特定2官能（メタ）アクリレート及び特定単官能（メタ）アクリレート以外であって、重合性基を有する化合物であれば特に限定されない。

[0036] その他の重合性化合物における重合性基は、特定2官能（メタ）アクリレートとの反応性の観点から、ラジカル重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和基であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基であることがさらに好ましい。すなわち、その他の重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であることが好ましく、エチレン性不飽和化合物であることがより好ましく、（メタ）アクリレート化合物であることがさらに好ましい。

[0037] その他の重合性化合物は、重合性基を1つ有する単官能重合性化合物であってもよく、重合性基を2つ以上有する多官能重合性化合物であってもよい。

[0038] ー単官能重合性化合物ー

単官能重合性化合物としては、例えば、単官能（メタ）アクリレート、単官能（メタ）アクリルアミド、単官能芳香族ビニル化合物、単官能ビニルエーテル及び単官能Nービニル化合物が挙げられる。

[0039] 単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、nーブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2ーエチルヘキシル（メタ）アクリレート、tertーオクチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4ーnーブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸4ーtertーブチルシクロヘキシル、ボルニル

(メタ) アクリレート、イソボルニル (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、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、2-クロロエチル (メタ) アクリレート、4-ブロモブチル (メタ) アクリレート、シアノエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ブトキシメチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2, 2, 2-テトラフルオロエチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロデシル (メタ) アクリレート、4-ブチルフェニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、2, 4, 5-テトラメチルフェニル (メタ) アクリレート、4-クロロフェニル (メタ) アクリレート、2-フェノキシメチル (メタ) アクリレート、2-フェノキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジルのオキシブチル (メタ) アクリレート、グリシジルのオキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジルのオキシプロピル (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、環状トリメチロールプロパンホルマール (メタ) アクリレート、フェニルグリシジルエーテル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、トリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、トリメチルシリルプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシド (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシドモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノアルキルエーテル (メタ) アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、トリフルオロエチル (メタ)

アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド（EO）変性フェノール（メタ）アクリレート、EO変性クレゾール（メタ）アクリレート、EO変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド（PO）変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、EO変性-2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、（3-エチル-3-オキセタニルメチル）（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート及び2-（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネートが挙げられる。

[0040] 単官能（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-t-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド及び（メタ）アクリロイルモルフォリンが挙げられる。

[0041] 単官能芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロロメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ビニル安息香酸メチルエステル、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、3-ブチルスチレン、4-ブチルスチレン、3-ヘキシルスチレン、4-ヘキシルスチレン、3-オクチルスチレン、4-オクチルスチレン、3-（2-エチルヘキシル）スチレン、4-（2-エチルヘキシル）スチレン、アリルスチレン、イソプロペニルスチレン、ブテニルスチレン、オクテニルスチレン、4-t-ブトキシカルボニ

ルスチレン及び4-tert-ブトキシスチレンが挙げられる。

[0042] 単官能ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、tert-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、n-ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2-ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル及びフェノキシポリエチレングリコールビニルエーテルが挙げられる。

[0043] 単官能N-ビニル化合物としては、例えば、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム及びN-ビニルピロリドンが挙げられる。

[0044] ー多官能重合性化合物ー

多官能重合性化合物としては、例えば、多官能（メタ）アクリレート化合物及び多官能ビニルエーテルが挙げられる。

[0045] 多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（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、ブ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、EO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、PO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、EO変性ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、PO変性ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、デカンジオールジ(メタ) アクリレート、ドデカンジオールジ(メタ) アクリレート、グリセリンジ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンEO付加トリ(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テトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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、トリ(メタ) アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ) アクリレート及びトリス(2-アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレートが挙げられる。

[0046] 多官能ビニルエーテルとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、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、ポ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、ブチレングリコ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、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビ

ニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、E O付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、P O付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、E O付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、P O付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、E O付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、P O付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、E O付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル及びP O付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルが挙げられる。

[0047] <着色剤>

本開示の一実施形態であるインクは、少なくとも1種の着色剤を含有する。

[0048] 本開示において、着色剤とは、インクに含有させた場合に、インクを有彩色又は無彩色のインクとすることができる物質を意味する。

[0049] 着色剤は、有彩色（例えば、シアン、マゼンタ、イエロー等）の色材であってもよく、無彩色（例えば、白色、及び黒色）の色材であってもよい。

[0050] 着色剤としては、染料及び顔料が挙げられる。耐熱性、耐光性、耐水性等の耐久性の観点から、着色剤は、顔料であることが好ましい。

[0051] 着色剤として顔料を用いる場合、顔料は顔料分散液としてインクに含有させることができる。顔料分散液は、顔料を分散剤を用いて液状媒体中に分散させることにより得られる液体であり、顔料、分散剤及び液状媒体を少なくとも含む。分散剤の詳細については後述する。また、液状媒体は、有機溶剤であってもよく、重合性化合物であってもよい。

[0052] 顔料としては、通常市販されている有機顔料及び無機顔料のいずれも使用することができる。顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」（2000年刊）、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公

報及び特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

[0053] 着色剤の含有量は、インクの全量に対して0.5質量%～15質量%であることが好ましく、1質量%～10質量%であることがより好ましく、2質量%～5質量%がさらに好ましい。

[0054] <分散剤>

着色剤として顔料を用いる場合、顔料は顔料分散液としてインクに含有させることができる。顔料は、分散剤を用いて液状媒体中に分散させることができる。分散剤としては、通常公知のものを用いることができる。分散剤は、分散安定性の観点から、親水性の構造と疎水性の構造の両方を有する化合物であることが好ましい。

[0055] 分散剤としては、例えば、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド等の分子量1000未満の低分子量分散剤が挙げられる。

[0056] また、分散剤としては、親水性モノマーと疎水性モノマーとを共重合させることにより得られる分子量1000以上の高分子量分散剤が挙げられる。親水性モノマーは、分散安定性の観点から、解離性基含有モノマーであることが好ましく、解離性基とエチレン性不飽和結合とを有する解離性基含有モノマーであることが好ましい。解離性基含有モノマーとしては、例えば、カルボキシ基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー及びリン酸基含有モノマーが挙げられる。疎水性モノマーは、分散安定性の観点から、芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有する芳香族基含有モノマー、又は、脂肪族炭化水素基とエチレン性不飽和結合とを有する脂肪族炭化水素基含有モノマーであることが好ましい。ポリマーは、ランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよい。

[0057] 分散剤は、市販品であってもよい。市販品としては、例えば、

DISPERBYK-101、DISPERBYK-102、DISPERBYK-103、DISPERBYK-106、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-161、DISPERBYK-162、DISPERBYK-163、DISPERBYK-164、DISPERBYK-166、DISPERBYK-167、DISPERBYK-168、DISPERBYK-170、DISPERBYK-171、DISPERBYK-174、DISPERBYK-182（以上、BYKケミー社製）；及び

SOLSPERSE3000、SOLSPERSE5000、SOLSPERSE9000、SOLSPERSE12000、SOLSPERSE13240、SOLSPERSE13940、SOLSPERSE17000、SOLSPERSE22000、SOLSPERSE24000、SOLSPERSE26000、SOLSPERSE28000、SOLSPERSE32000、SOLSPERSE36000、SOLSPERSE39000、SOLSPERSE41000、SOLSPERSE71000（以上、Lubrizol社製）

が挙げられる。

[0058] 顔料を分散するための分散装置としては、公知の分散装置を用いることができ、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ロールミル、ジェットミル、ペイントシェイカー、アトライター、超音波分散機及びディスパーが挙げられる。

[0059] インク中、顔料の含有量に対する分散剤の含有量は、分散安定性の観点から、質量基準で0.05～1.0であることが好ましく、0.1～0.5であることがより好ましい。

[0060] <（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤>

本開示の一実施形態であるインクは、少なくとも1種の（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤を含有する。

[0061] インクに（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤が含まれていると、形成されるインク膜は界面活性能を有する。例えば、画像記録物を処理液（例えば、アルカリ水溶液）に浸漬させた場合、基材とインク膜との密着性が低下し、インク膜が基材から剥がれる。インク膜は界面活性能を有しているため、基材から剥がれた後に浮遊しやすく、分離性に優れる。

[0062] （メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤に含まれる（メタ）アクリロイル基の数は1つのみであってもよく、2つ以上であってもよい。

分離性の観点から、（メタ）アクリロイル基の数は2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましい。（メタ）アクリロイル基の数の上限値は特に限定されないが、吐出性の観点から、例えば5である。

[0063] （メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤は、（メタ）アクリロイル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンであることが好ましい。（メタ）アクリロイル基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンにおいて、ポリエーテル鎖の位置は特に限定されず、主鎖の片末端であってもよく、主鎖の両末端であってもよく、側鎖であってもよい。ポリエーテル鎖は、ポリオキシアルキレン鎖であることが好ましい。

[0064] （メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の市販品としては、例えば、BYK-UV3500、3505、3530、3570、3575、3576（BYK社製）、Tegorad2100、2200、2250、2300、2500、2600、2700、2800、2010、2011（エボニック社製）、EBECRYL350、1360（ダイセル・オルネクス社製）、及び、KP-410、411、412、413、414、415、416、418、420、422、423（信越シリコーン社製）が挙げられる。

[0065] 分離性の観点から、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤は、ポリエーテル構造と、ポリシロキサン構造と、を含み、ポリエーテル構造の含有量に対するポリシロキサン構造の含有量の質量比率が0.5以

上であることが好ましく、0.6以上であることがより好ましい。上記質量比率の上限値は、例えば、0.95である。

[0066] ポリエーテル構造の含有量に対するポリシロキサン構造の含有量の質量比率は、核磁気共鳴分光法（Nuclear magnetic resonance； ^1H -NMR）によって算出される。

[0067] 分離性の観点から、（メタ）アクリロイル基を有するシリコン系界面活性剤の含有量は、インクの全量に対して、0.5質量％～10質量％であることが好ましく、4質量％～7質量％であることがより好ましい。

[0068] <ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂>

本開示の一実施形態であるインクは、少なくとも1種の、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂（以下、「特定アクリル樹脂」ともいう）を含有する。

[0069] 本開示において、アクリル樹脂とは、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位及び（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位の少なくとも一方を含む樹脂を意味する。

[0070] インクに、特定アクリル樹脂が含まれていると、インク膜の表面の硬度が高くなるため、耐擦過性に優れると考えられる。

[0071] 耐擦過性をより向上させる観点から、特定アクリル樹脂のガラス転移温度は、35℃以上であることが好ましく、65℃以上であることがより好ましい。ガラス転移温度の上限値は特に限定されないが、吐出性の観点から、ガラス転移温度は、140℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましい。

[0072] 本開示において、特定アクリル樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定された値を意味する。示差走査熱量計（DSC）として、例えば、EXSTAR 6220（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製）が用いられる。

[0073] インクが特定アクリル樹脂を2種以上含む場合には、ガラス転移温度（ T_g ）は、各アクリル樹脂のガラス転移温度の加重平均値を意味する。

- [0074] 耐擦過性の観点から、特定アクリル樹脂は、重量平均分子量が5,000～100,000であることが好ましく、10,000～50,000であることがより好ましい。
- [0075] 本開示において、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）を用いて測定される。例えば、GPCとして、HLC-8220GPC（東ソー社製）を用い、カラムとして、TSK gel SuperAWM-H（東ソー社製、6.0mm I.D. × 15cm）を3本用い、溶離液としてN-メチルピロリドン（10mMのLiBrを添加）を用いる。条件は、試料濃度を0.1質量%、流速を0.5mL/min、サンプル注入量を60μL、測定温度を40℃とし、示差屈折率（RI）検出器を用いて検出する。検量線は、標準試料として、東ソー社製の製品名「TSK標準ポリスチレン」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルを用いて作製する。
- [0076] 特定アクリル樹脂は、ガラス転移温度を30℃以上とする観点から、直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基含有（メタ）アクリレート、及び脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種に由来する構造単位を含むことが好ましく、直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基含有（メタ）アクリレートに由来する構造単位と、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートに由来する構造単位とを含むことがより好ましい。
- [0077] 直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、i-アミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、i-オクチル（メタ）アクリレート、デシル

(メタ) アクリレート、i-デシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、i-ドデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、i-ステアリル (メタ) アクリレート、及びベヘニル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0078] 脂環式炭化水素基含有 (メタ) アクリレートとしては、例えば、シクロプロピル (メタ) アクリレート、シクロブチル (メタ) アクリレート、シクロペンチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘプチル (メタ) アクリレート、シクロオクチル (メタ) アクリレート、シクロノニル (メタ) アクリレート、シクロデシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、及びアダマンチル (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0079] 特定アクリル樹脂の含有量に対する、(メタ) アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率は、1～10であることが好ましく、4～7であることがより好ましい。上記質量比率が1以上であると、吐出性が向上する。また、上記質量比率が10以下であると、耐擦過性が向上する。

[0080] 耐擦過性の観点から、特定アクリル樹脂の含有量は、インクの全量に対して、0.2質量%～3質量%であることが好ましく、0.5質量%～1.5質量%であることがより好ましい。

[0081] <重合開始剤>

本開示の一実施形態であるインクは、少なくとも1種の重合開始剤を含有してもよい。重合開始剤は、ラジカルを発生するラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0082] ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィン化合物、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアルキルアミン化合物が挙げられる。

- [0083] 中でも、重合開始剤は、アシルホスフィン化合物及びチオ化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、アシルホスフィンオキシド化合物及びチオキサントン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、アシルホスフィンオキシド化合物及びチオキサントン化合物の併用であることがさらに好ましい。
- [0084] アシルホスフィンオキシド化合物としては、モノアシルホスフィンオキシド化合物及びビスアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられる。
- [0085] モノアシルホスフィンオキシド化合物としては、例えば、イソブチリルジフェニルホスフィンオキシド、2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)エトキシフェニルホスフィンオキシド、o-トルイルジフェニルホスフィンオキシド、p-tert-ブチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、3-ピリジルカルボニルジフェニルホスフィンオキシド、アクリロイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸ビニルエステル、アジポイルビスジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルジフェニルホスフィンオキシド、p-トルイルジフェニルホスフィンオキシド、4-(tert-ブチル)ベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、テレフタルoilビスジフェニルホスフィンオキシド、2-メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、バーサトイルジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-2-エチルヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、1-メチル-シクロヘキサノイルジフェニルホスフィンオキシド、ピバロイルフェニルホスフィン酸メチルエステル及びピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステルが挙げられる。
- [0086] ビスアシルホスフィンオキシド化合物としては、例えば、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、

ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) -4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) -2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) -1-ナフチルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) -4-クロロフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) -2, 4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) デシルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロベンゾイル) -4-オクチルフェニルホスフィンオキシド、フェニルビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロ-3, 4, 5-トリメトキシベンゾイル) -2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 6-ジクロロ-3, 4, 5-トリメトキシベンゾイル) -4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2-メチル-1-ナフトイル) -2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2-メチル-1-ナフトイル) -4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2-メチル-1-ナフトイル) -2-ナフチルホスフィンオキシド、ビス (2-メチル-1-ナフトイル) -4-プロピルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2-メチル-1-ナフトイル) -2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド、ビス (2-メトキシ-1-ナフトイル) -4-エトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス (2-クロロ-1-ナフトイル) -2, 5-ジメチルフェニルホスフィンオキシド及びビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドが挙げられる。

[0087] チオキサントン化合物としては、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2-ドデシルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシカルボニルチオキサントン、2-エトキシカルボニルチオキサントン、3

ー（２－メトキシエトキシカルボニル）チオキサントン、４－ブトキシカルボニルチオキサントン、３－ブトキシカルボニル－７－メチルチオキサントン、１－シアノ－３－クロロチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－クロロチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－エトキシチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－アミノチオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－フェニルスルフリルチオキサントン、３，４－ジ〔２－（２－メトキシエトキシ）エトキシカルボニル〕チオキサントン、１－エトキシカルボニル－３－（１－メチル－１－モルホリノエチル）チオキサントン、２－メチル－６－ジメトキシメチルチオキサントン、２－メチル－６－（１，１－ジメトキシベンジル）チオキサントン、２－モルホリノメチルチオキサントン、２－メチル－６－モルホリノメチルチオキサントン、*n*－アリルチオキサントン－３，４－ジカルボキシイミド、*n*－オクチルチオキサントン－３，４－ジカルボキシイミド、*N*－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）チオキサントン－３，４－ジカルボキシイミド、１－フェノキシチオキサントン、６－エトキシカルボニル－２－メトキシチオキサントン、６－エトキシカルボニル－２－メチルチオキサントン、チオキサントン－２－ポリエチレングリコールエステル、及び２－ヒドロキシ－３－（３，４－ジメチル－９－オキソ－９*H*－チオキサントン－２－イルオキシ）－*N*，*N*，*N*－トリメチル－１－プロパンアミニウムクロリドが挙げられる。

[0088] チオキサントン化合物は、市販品であってもよい。市販品としては、Lambson社製のSPEEDCUREシリーズ（例：SPEEDCURE 7010、SPEEDCURE CPTX、SPEEDCURE ITX等）が挙げられる。

[0089] 臭気をより低減させる観点から、本開示の一実施形態であるインクは、重合開始剤として、フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド及び（２，４，６－トリメチルベンゾイル）エトキシフェニルホスフィンオキシドからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィ

ンオキシド及び（２，４，６－トリメチルベンゾイル）エトキシフェニルホスフィンオキシドを含むことがより好ましい。

[0090] また、臭気をより低減させる観点から、フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド及び（２，４，６－トリメチルベンゾイル）エトキシフェニルホスフィンオキシドからなる群より選択される少なくとも１種の合計含有量（好ましくは、フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド及び（２，４，６－トリメチルベンゾイル）エトキシフェニルホスフィンオキシドの合計含有量は、インクの全量に対して、３．５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。上記合計含有量の上限値は特に限定されないが、例えば、１０質量％である。

[0091] さらに、臭気をより低減させる観点から、本開示の一実施形態であるインクは、重合開始剤として、分子内に２つ以上のチオキサントン骨格を有する化合物を含むことが好ましい。

[0092] 分子内に２つ以上のチオキサントン骨格を有する化合物の含有量は、インクの全量に対して、１質量％～１０質量％であることが好ましく、２質量％～８質量％であることがより好ましい。

[0093] ＜重合禁止剤＞

本開示の一実施形態であるインクは、少なくとも１種の重合禁止剤を含むことが好ましい。

[0094] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン化合物、フェノチアジン、カテコール類、アルキルフェノール類、アルキルビスフェノール類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、チオジプロピオン酸エステル、メルカプトベンズイミダゾール、ホスファイト類、ニトロソアミン化合物、ヒンダードアミン化合物、及びニトロキシルラジカルが挙げられる。

[0095] 中でも、重合禁止剤は、ニトロソアミン化合物であることがさらに好ましい。

[0096] ニトロソアミン化合物としては、例えば、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩及びN-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンが挙げられる。中でも、ニトロソアミン化合物は、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩であることが好ましい。

[0097] 重合禁止剤の含有量は、インクの経時安定性を向上させる観点から、インクの全量に対して0.05質量%～1質量%であることが好ましい。

[0098] <添加剤>

本開示の一実施形態であるインクは、必要に応じて、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、溶剤、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0099] <物性>

インクの粘度は、0.5 mPa・s～50 mPa・sであることが好ましく、5 mPa・s～40 mPa・sであることがより好ましく、7 mPa・s～35 mPa・sであることが好ましく、8 mPa・s～30 mPa・sであることがさらに好ましい。粘度は、粘度計を用いて25℃で測定され、例えば、東機産業社製のTV-22型粘度計を用いて測定される。

[0100] インクの表面張力は、60 mN/m以下であることが好ましく、20 mN/m～50 mN/mであることがより好ましく、25 mN/m～45 mN/mであることがさらに好ましい。表面張力は、表面張力計を用いて25℃で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「CBVP-Z」）を用いて、プレート法によって測定される。

[0101] [活性エネルギー線硬化型インクセット]

本開示の一実施形態であるインクセットは、第1インクと第2インクとを備える。

第1インクは、本開示の一実施形態であるインクの一態様であり、着色剤が、白色顔料以外の顔料である。

第2インクは、本開示の一実施形態であるインクの一態様であり、着色剤が、白色顔料である。

[0102] 第1インクの及び第2インクの好ましい態様は、以下に示す内容以外は、本開示の一実施形態であるインクの好ましい態様と同様である。

[0103] 白色顔料以外の顔料としては、例えば、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料、及び黒色顔料が挙げられる。

白色顔料としては、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、硫化亜鉛、マイカ、タルク、及びパールが挙げられる。

[0104] 白色顔料の平均一次粒子径は、隠蔽性の観点から、150nm以上であることが好ましく、200nm以上であることがより好ましい。また、白色顔料の平均一次粒子径は、インクの吐出性の観点から、400nm以下であることが好ましく、350nm以下であることがより好ましい。白色顔料の平均一次粒子径は、150nm～400nmが好ましい。

[0105] 本開示において、白色顔料の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定される値である。具体的には、TEMで観察した視野内に存在する任意の白色顔料を50個選び、50個の一次粒子径を測定して平均した値である。透過型電子顕微鏡として、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡1200EXを用いることができる。

[0106] 耐水性を向上させる観点から、第1インク及び第2インクを同質量としたとき、第1インクにおける特定アクリル樹脂の含有量は、第2インクにおける特定アクリル樹脂の含有量よりも多いことが好ましい。

[0107] 具体的に、第2インクにおける特定アクリル樹脂の含有量に対する、第1インクにおける特定アクリル樹脂の含有量の質量比率は、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。上記質量比率の上限値は、例えば、15である。

[0108] 第1インクにおける特定アクリル樹脂の含有量は、第1インクの全量に対して、0.2質量%～3質量%であることが好ましく、0.5質量%～1.5質量%であることがより好ましい。

第2インクにおける特定アクリル樹脂の含有量は、第2インクの全量に対

して、0.1質量%～1質量%であることが好ましく、0.3質量%～1質量%であることがより好ましい。

[0109] 本開示の一実施形態であるインクセットは、第1インク及び第2インクに加えて、さらに、酸基を有する重合性モノマー及び酸基を有するポリマーからなる群より選択される少なくとも1種の酸基含有化合物を含む第3インクを備えることが好ましい。

[0110] <酸基含有化合物>

酸基は、アルカリと反応して塩を形成すると水溶性が向上する。第3インクは、基材上に直接付与されることが好ましく、第3インクに、酸基含有化合物が含まれていると、アルカリ剥離性が向上する。

[0111] 酸基含有化合物における酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、ホスホン酸基、リン酸基、及びスルホンアミド基が挙げられる。

[0112] ー酸基を有する重合性モノマー

本開示において、「モノマー」とは、分子量が1000未満の化合物を意味する。「重合性モノマー」とは、分子量が1000未満であって、重合性基を有する化合物を意味する。モノマーの分子量は、モノマーを構成する原子の種類及び数に基づいて算出することができる。

[0113] カルボキシ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル酸が挙げられる。

[0114] スルホ基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシー3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチル（メタ）アクリレート、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、及び4-スチレンスルホン酸が挙げられる。

[0115] リン酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸 2-ホスホノオキシエチル及び2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートが挙げられる。

[0116] 中でも、酸基を有する重合性モノマーは、アルカリ剥離性の向上、安全性、及び、低粘度の観点から、カルボキシ基を有する重合性モノマーであることが好ましい。

[0117] 酸基を有する重合性モノマーは、酸基を有する単官能重合性モノマーであってもよく、酸基を有する多官能重合性モノマーであってもよいが、アルカリ剥離性の向上、安全性、及び、低粘度の観点から、酸基を有する単官能重合性モノマーであることが好ましく、カルボキシ基を有する単官能重合性モノマーであることがより好ましく、カルボキシ基を有する単官能（メタ）アクリレートであることがさらに好ましい。

[0118] ー酸基を有するポリマー

本開示において、「ポリマー」とは、重量平均分子量が1000以上の化合物を意味する。

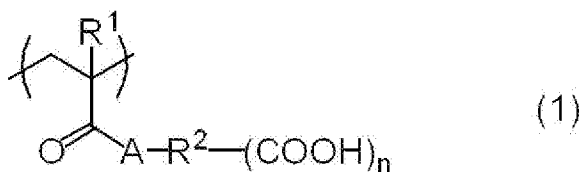
[0119] 酸基を有するポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル系共重合体、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアミド、ポリエステル及びエポキシ樹脂が挙げられる。中でも、酸基を有するポリマーは、（メタ）アクリル系共重合体、ポリウレタン、又はポリビニルブチラールであることが好ましい。

[0120] 本開示において、（メタ）アクリル系共重合体とは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル（例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、（メタ）アクリル酸アリルエステル等）、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド誘導体等の（メタ）アクリル酸誘導体を構造単位として含む共重合体のことを言う。ポリウレタンとは、イソシアネート基を2つ以上有する多官能イソシアネート化合物と水酸基を2つ以上有する多価アルコールとの縮合反応により得られるポリマーのことをいう。ポリビニルブチラールとは、ポリ酢酸ビニルを一

部又は全て鹼化して得られるポリビニルアルコールとブチルアルデヒドを酸性条件下で反応させて得られるポリマーのことをいう。ポリビニルブチラールには、分子内に官能基が導入されたポリマーも含まれる。

[0121] (メタ) アクリル系共重合体は、酸基を有する構造単位を含むことが好ましい。中でも、酸基は、カルボキシ基であることが好ましい。カルボキシ基を有する構造単位としては、(メタ) アクリル酸に由来する構造単位及び下記式 1 で表される構造単位に由来する構造単位が挙げられる。

[0122] [化1]



[0123] 式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は単結合又は $n + 1$ 価の連結基を表す。A は酸素原子又は $-NR^3-$ を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基を表す。 n は 1 ～ 5 の整数を表す。

[0124] 式 (1) で表される構造単位の好ましい態様及び具体例、並びに、式 (1) で表される構造単位以外の他の構造単位の好ましい態様については、特許第 4 6 6 8 1 1 1 号公報及び特許第 5 5 8 8 8 8 7 号公報を参照することができる。

[0125] 中でも、酸基を有するポリマーは、(メタ) アクリル酸に由来する構造単位及び(メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を含むことが好ましい。(メタ) アクリル酸アルキルエステルに含まれるアルキル基の炭素数は 1 ～ 10 であることが好ましく、1 ～ 6 であることがより好ましい。

[0126] 酸基を有するポリマーの重量平均分子量は、1,000 ～ 1,000,000 であることが好ましく、5,000 ～ 500,000 であることがより好ましく、10,000 ～ 200,000 であることがさらに好ましい。

[0127] アルカリ剥離性をより向上させる観点から、酸基含有化合物の合計含有量は、第 3 インクの全量に対して 8 質量%以上であることが好ましく、10 質

量%以上であることがより好ましく、14質量%以上であることがさらに好ましい。上記合計含有量の上限値は、例えば、20質量%である。

[0128] <炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート>

第3インクは、特定2官能（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。第3インクに含まれる特定2官能（メタ）アクリレートの好ましい態様は、本開示の一実施形態であるインクに含まれる特定2官能（メタ）アクリレートの好ましい態様と同様である。

[0129] <水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート>

第3インクは、特定単官能（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。第3インクに含まれる特定単官能（メタ）アクリレートの好ましい態様は、本開示の一実施形態であるインクに含まれていてもよい特定単官能（メタ）アクリレートの好ましい態様と同様である。

[0130] <その他の重合性化合物>

第3インクは、その他の重合性化合物を含んでいてもよい。

[0131] 第3インクに含まれるその他の重合性化合物としては、本開示の一実施形態であるインクに含まれるその他の重合性化合物と同様のものが挙げられる。

[0132] <ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂>

第3インクは、特定アクリル樹脂を含むことが好ましい。第3インクに含まれる特定アクリル樹脂の好ましい態様は、本開示の一実施形態であるインクに含まれる特定アクリル樹脂の好ましい態様と同様である。

[0133] 第1インク、第2インク、及び第3インクを同質量としたとき、第1インクにおける特定アクリル樹脂の含有量（ M_c ）は、第2インクにおける特定アクリル樹脂の含有量（ M_w ）よりも多く、第1インクにおける特定アクリル樹脂の含有量（ M_c ）は、第3インクにおける特定アクリル樹脂の含有量（ M_p ）よりも多いことが好ましい。また、第2インクにおける特定アクリル樹脂の含有量は、第3インクにおける特定アクリル樹脂の含有量よりも多

いことがより好ましい。

中でも、 $1 < M_c / M_w \leq 4$ が好ましく、 $1.5 \leq M_c / M_w \leq 3$ がより好ましい。また、 $1 < M_c / M_p \leq 10$ が好ましく、 $2 \leq M_c / M_p \leq 8$ がより好ましい。

[0134] 基材上に、例えば、第3インク、第2インク、第1インクの順に付与する場合に、第1インクによって形成されるインク膜が最も外側に位置することになる。第1インクにおけるアクリル樹脂の含有量が、第2インク及び第3インクにおける特定アクリル樹脂の含有量よりも多いと、耐水性が向上する。

[0135] <重合開始剤>

第3インクは、少なくとも1種の重合開始剤を含有してもよい。

[0136] 第3インクに含まれる重合開始剤としては、本開示の一実施形態であるインクに含まれる重合開始剤と同様のものが挙げられる。

[0137] <重合禁止剤>

第3インクは、少なくとも1種の重合禁止剤を含むことが好ましい。

[0138] 第3インクに含まれる重合禁止剤としては、本開示の一実施形態であるインクに含まれる重合禁止剤と同様のものが挙げられる。

[0139] 重合禁止剤の含有量は、第3インクの経時安定性を向上させる観点から、第3インクの全量に対して0.05質量%～0.5質量%であることが好ましい。

[0140] <界面活性剤>

第3インクは、少なくとも1種の界面活性剤を含むことが好ましい。

[0141] 第3インクに含まれる界面活性剤としては、本開示の一実施形態であるインクに含まれる（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤と同様のものが挙げられる。

[0142] <添加剤>

第3インクは、必要に応じて、増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、溶剤、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0143] 第3インクは、着色剤を含まないことが好ましい。第3インクは、第1インク及び第2インクによって記録される画像をアルカリによって剥離するためのプライマーとしての役割を有することが好ましい。

[0144] <物性>

第3インクの粘度は、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $7 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましく、 $8 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが特に好ましい。

[0145] 第3インクの表面張力は、 60 mN/m 以下であることが好ましく、 $20 \text{ mN/m} \sim 40 \text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $23 \text{ mN/m} \sim 30 \text{ mN/m}$ であることがさらに好ましい。

[0146] [画像記録方法A]

本開示の一実施形態である画像記録方法Aは、基材上に、上記インク（本開示の一実施形態であるインク）を、インクジェット記録方式を用いて付与する工程と、付与されたインクに活性エネルギー線を照射する工程と、を含む。

[0147] （インクジェット記録方式を用いて付与する工程）

基材の種類は特に限定されず、基材として、通常公知の基材を用いることができる。基材としては、例えば、ガラス、石英、及びプラスチックフィルムが挙げられる。プラスチックフィルムを構成する樹脂としては、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、アクリル樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリシクロオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、及びポリビニルアセタールが挙げられる。プラスチックフィルムは、これらの樹脂を1種のみ含むフィルムであってもよく、2種以上混合されたフィルムであってもよい。

- [0148] 基材の厚さは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \text{mm}$ である。基材がフィルムである場合には、厚さは $1\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $90\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、基材がガラスである場合には、厚さは $0.1\ \text{mm}$ ～ $10\ \text{mm}$ であることが好ましく、 $0.15\ \text{mm}$ ～ $8\ \text{mm}$ であることがより好ましく、 $0.2\ \text{mm}$ ～ $5\ \text{mm}$ であることがさらに好ましい。
- [0149] 基材は飲料容器であってもよい。
- [0150] 飲料容器の材質は特に限定されず、例えば、ガラス及びプラスチックが挙げられる。中でも、飲料容器は、プラスチック容器であることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートを主成分として含むペットボトルであることが好ましい。
- [0151] また、基材は、飲料容器の表面に貼り付けられるプラスチックフィルムであってもよい。基材には、親水化処理が施されてもよい。親水化処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理（例えばUV処理）及び火炎処理が挙げられるが、これらに限定されるものではない。コロナ処理は、例えば、コロナマスター（製品名「PS-10S」、信光電気計社製）を用いて行うことができる。コロナ処理の条件は、基材の種類等に応じて適宜選択すればよい。
- [0152] インクジェット記録方式は、画像を記録し得る方式であれば特に限定されず、公知の方式を用いることができる。インクジェット記録方式としては、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及び、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式が挙げられる。
- [0153] インクジェット記録方式に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺の

シリアルヘッドを用い、ヘッドを基材の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、基材の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とが挙げられる。

[0154] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行うことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、シャトル方式と比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0155] インクジェットヘッドから吐出されるインクの打滴量は、1 pL（ピコリットル）～100 pLであることが好ましく、3 pL～80 pLであることがより好ましく、3 pL～50 pLであることがさらに好ましい。

[0156] （付与されたインクに活性エネルギー線を照射する工程）

活性エネルギー線としては、例えば、 γ 線、 β 線、電子線、紫外線、及び可視光線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線は紫外線であることが好ましい。

[0157] 紫外線のピーク波長は、例えば、200 nm～405 nmであることが好ましく、250 nm～400 nmであることがより好ましく、300 nm～400 nmであることがさらに好ましい。

[0158] 紫外線照射用の光源としては、水銀ランプ；ガスレーザー及び固体レーザー等の各種レーザーが主に利用されており、水銀ランプ、メタルハライドランプ及び紫外線蛍光灯等の放電ランプが広く知られている。また、UV-LED（紫外線発光ダイオード）及びUV-LD（紫外線レーザダイオード）等の半導体光源は、小型、高寿命、高効率、かつ、低コストであり、紫外線照射用の光源として期待されている。中でも、紫外線照射用の光源は、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、又はUV-LEDであることが好ましい。

[0159] 本開示では、インク中の重合性モノマーの一部のみを重合させることを「仮硬化」ともいい、仮硬化のための活性エネルギー線の照射を「ピニング露

光」ともいう。

本開示では、インク中の重合性化合物の実質的に全部を重合させることを「本硬化」ともいい、本硬化のための活性エネルギー線の照射を「本露光」ともいう。

[0160] 活性エネルギー線を照射する工程では、インクを仮硬化させた後、本硬化させることが好ましい。具体的には、インクを付与した後に、インクに対してピニング露光を行い、最後に本露光を行うことが好ましい。

[0161] ピニング露光後におけるインクの反応率は、10%～80%が好ましい。

[0162] ここで、インクの反応率とは、高速液体クロマトグラフィーによって求められるインクに含まれる重合性化合物の重合率を意味する。

[0163] インクの反応率が10%以上であることにより、ドットの拡がり不足が抑制され、その結果、最終的に得られる画像の粒状性が向上する。

[0164] また、インクの反応率が80%以下であることにより、インクのドット同士の打滴干渉が抑制され、その結果、最終的に得られる画像の画質が向上する。

[0165] インクの反応率は、最終的に得られる画像の粒状性をより向上させる観点から、15%以上であることが好ましい。

[0166] インクの反応率は、最終的に得られる画像の画質をより向上させる観点から、75%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましく、40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、25%以下であることがさらに好ましい。

[0167] 本露光後のインクの反応率は、80%超100%以下が好ましく、85%～100%がより好ましく、90%～100%が更に好ましい。

反応率が80%超である場合には、密着性がより向上する。

[0168] インクの反応率は、以下の方法によって求める。

インクに対する活性エネルギー線の照射終了までの操作が施された基材を準備する。この基材のインク膜が存在する領域から20mm×50mmの大きさのサンプル片（以下、照射後サンプル片とする）を切り出す。切り出し

た照射後サンプル片を、10 mLのTHF（テトラヒドロフラン）中に24時間浸漬し、インクが溶出した溶出液を得る。得られた溶出液について、高速液体クロマトグラフィーにより、重合性化合物の量（以下、「照射後モノマー量X1」とする）を求める。

別途、基材上のインクに対して活性エネルギー線を照射しないこと以外は上記と同じ操作を実施し、重合性化合物の量（以下、「未照射時モノマー量X1」とする）を求める。

照射後モノマー量X1及び未照射時モノマー量X1に基づき、下記式により、インクの反応率（%）を求める。

$$\text{インクの反応率（\%）} = \left(\frac{\text{未照射時モノマー量X1} - \text{照射後モノマー量X1}}{\text{未照射時モノマー量X1}} \right) \times 100$$

[0169] ピニング露光のための活性エネルギー線の露光量は、上述したインクの反応率をより達成し易い観点から、 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 60 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがより好ましい。

[0170] 本露光のための活性エネルギー線の露光量は、インクを完全に硬化させる観点から、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることが好ましく、 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがより好ましい。

[0171] 本露光では、基材に対する密着性を向上させる観点から、酸素濃度1体積%未満の雰囲気下で活性エネルギー線を照射することが好ましい。酸素濃度は0.5体積%以下であることがより好ましく、0.3体積%以下であることがさらに好ましい。

[0172] 活性エネルギー線を照射する工程では、画質の観点から、インクが着弾した時点から0.1秒～5秒以内に、活性エネルギー線を照射することが好ましい。ピンニング露光と本露光とを行う場合には、インクが着弾した時点から0.1秒～5秒以内に、ピンニング露光のための活性エネルギー線を照射することが好ましい。インクが着弾した時点から活性エネルギー線（ピンニング露光と本露光とを行う場合には、ピンニング露光のための活性エネルギー線）を

照射するまでの時間は、0.2秒～1秒以内であることがより好ましい。

[0173] [画像記録方法B]

本開示の一実施形態である画像記録方法Bは、上記インクセット（本開示の一実施形態であるインクセット）が用いられ、基材上に、第2インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、付与された第2インクに活性エネルギー線を照射する工程と、第2インクが付与された基材上に、第1インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、付与された第1インクに活性エネルギー線を照射する工程と、を含む。

[0174] 基材の種類、インクをインクジェット記録方式にて付与する方法、及び活性エネルギー線を照射する方法は、上記画像記録方法Aと同様である。

[0175] 以下、画像記録方法Aとは異なる点について説明する。

[0176] 画像記録方法Bでは、第2インクを付与した後に、第2インクに対してピニング露光を行い、仮硬化した第2インク上に、第1インクを付与し、第1インクを付与した後に、第1インクに対してピニング露光を行い、最後に本露光を行うことが好ましい。第2インクを仮硬化させることにより、最終的に得られる画像の画質が向上する。

[0177] 画像記録方法Bでは、基材上に、第3インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、付与された第3インクに活性エネルギー線を照射する工程と、をさらに含んでもよい。この場合、第2インクは、第3インクが付与された基材上に付与されることが好ましい。また、第3インクを付与した後に、第3インクに対してピニング露光を行い、第2インクを付与した後に、第2インクに対してピニング露光を行い、仮硬化した第2インク上に、第1インクを付与し、第1インクを付与した後に、第1インクに対してピニング露光を行い、最後に本露光を行うことが好ましい。

実施例

[0178] 以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0179] <実施例1～実施例34、比較例1～比較例5>

[第1インク及び第2インクの調製]

第1インク（シアンインク）の調製にあたり、まず、シアン顔料分散液を調製した。

第2インク（白色インク）の調製にあたり、まず、白色顔料分散液を調製した。

[0180] シアン顔料（30質量部）と、分散剤としてSOLSPERSE32000（9質量部）と、分散媒として3MPDDA（60質量部）、重合禁止剤としてUV22（1質量部）とを、分散機モーターミルM50（アイガー社製）に投入し、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで4時間分散処理を行い、シアン顔料分散液を得た。

[0181] 第2インク（白色インク）の調製にあたり、まず、白色顔料分散液を調製した。

[0182] 白色顔料（60質量部）と、分散剤としてSOLSPERSE32000（9質量部）と、分散媒として3MPDDA（30質量部）、重合禁止剤としてUV22（1質量部）とを、分散機モーターミルM50（アイガー社製）に投入し、直径0.65mmのジルコニアビーズを用い、周速9m/sで4時間分散処理を行い、白色顔料分散液を得た。

[0183] シアン顔料分散液及び白色顔料分散液に含まれる成分の詳細は、以下のとおりである。

[0184] ・シアン顔料：C. I. Pigment Blue 15:4（製品名「HelioGen（登録商標）Blue D 7110 F」、Sun Chemical（DIC社製））

・白色顔料：酸化チタン（製品名「KRONOS 2300」、KRONOS社製）

・SOLSPERSE32000：ポリエチレンイミン系分散剤（製品名「SOLSPERSE32000」、Lubrizol社製）

・3MPDDA：3-メチルー1,5-ペンタンジオールジアクリレート（製品名「SR341」、Sartomer社製）

・UV22：2，6-ビス(1，1-ジメチルエチル)-4-(フェニルメチレン)-2，5-シクロヘキサジエン-1-オンとプロポキシ化グリセリントリアクリレートとの混合物（製品名「IRGASTAB UV-22」、BASF社製）

[0185] なお、UV22には、その他の重合性化合物としてプロポキシ化グリセリントリアクリレートが含まれるが、プロポキシ化グリセリントリアクリレートの含有量は非常に少ないため、表中、「重合禁止剤」の欄に記載した。

[0186] 次に、調製したシアン顔料分散液と、下記表2～表9に記載の成分を、各成分の含有量が表2～表9に記載の含有量（質量％）になるよう混合した。混合物を、ミキサー（製品名「L4R」、シルバーソン社製）を用いて、25℃で5000回転／分の条件で20分間攪拌し、第1インクを得た。また、調製した白色顔料分散液と、下記表に記載の成分を、各成分の含有量が表に記載の含有量（質量％）になるよう混合した。混合物を、ミキサー（製品名「L4R」、シルバーソン社製）を用いて、25℃で5000回転／分の条件で20分間攪拌し、第2インクを得た。

[0187] [第3インクの調製]

下記表2～表9に記載の成分を、各成分の含有量が表2～表9に記載の含有量（質量％）になるよう混合した。混合物を、ミキサー（製品名「L4R」、シルバーソン社製）を用いて、25℃で5000回転／分の条件で20分間攪拌し、第3インクを得た。

[0188] 表2～表9に記載されている各成分の詳細は以下のとおりである。

なお、インクの調製には、Speedcure7010L（Lambson社製）を用いた。Speedcure7010Lは、Speedcure7010とEOTMPTAとの混合物であり、混合比は質量基準で1：1である。Speedcure7010は、重合開始剤であり、EOTMPTAはその他の重合性化合物であるため、それぞれ重合開始剤及びその他の重合性化合物の欄で説明する。

[0189] <特定2官能（メタ）アクリレート>

特定2官能（メタ）アクリレートは、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレートである。

- ・3MPDDA：上記のとおりである。
- ・HDDA：1，6－ヘキサンジオールジアクリレート（製品名「ビスコート#230」、大阪有機化学工業社製）
- ・NDDA：1，9－ヘキサンジオールジアクリレート（製品名「ビスコート#260」、大阪有機化学工業社製）
- ・DDDA：1，10－デカンジオールジアクリレート（製品名「SR595」、Sartomer社製）
- ・BDDA：1，4－ブタンジオールジアクリレート（製品名「ビスコート#195」、大阪有機化学工業社製）

[0190] <特定単官能（メタ）アクリレート>

特定単官能（メタ）アクリレートは、水酸基を有する単官能（メタ）アクリレートである。

- ・4-HBA：4－ヒドロキシブチルアクリレート（製品名「4-HBA」、大阪有機化学工業社製）

[0191] <酸基を有する重合性モノマー>

- ・A-SA：2－アクリロイルオキシエチルコハク酸（製品名「NKEステル A-SA」、新中村化学工業社製）

[0192] <酸基を有するポリマー>

- ・ポリマーA：特許第5588887号公報の段落0225に記載されているバインダーA（メタクリル酸に由来する構造単位：メチルメタクリレートに由来する構造単位＝20：80）

[0193] <その他の重合性化合物>

その他の重合性化合物は、特定2官能（メタ）アクリレート、特定単官能（メタ）アクリレート、及び酸基を有する重合性モノマー以外の重合性化合物である。

- ・CTFA：環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（製品名「ビスコート#200」、大阪有機化学工業社製）
- ・EOTMPTA：トリメチロールプロパンEO付加トリアクリレート（『製品名「Speedcure7010L」、Lambson社製』に含まれる50質量%分）
- ・PEG400DA：ポリエチレングリコールジアクリレート（製品名「SR344」、Sartomer社製）

[0194] <重合開始剤>

- ・BAPO：ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（製品名「Omni-rad 819」、IGM Resins B.V.社製）
- ・Speedcure7010：1，3-ジ（ $\{\alpha\text{-}[1\text{-クロロ-9-オキソ-9H-チオキサンテン-4-イル}]$ オキシ）アセチルポリ[オキシ（1-メチルエチレン）]オキシ）-2，2-ビス（ $\{\alpha\text{-}[1\text{-メチルエチレン}]$ オキシメチル）プロパン（『製品名「Speedcure7010L」、Lambson社製』に含まれる50質量%分）

[0195] <重合禁止剤>

- ・UV12：N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（製品名「FLORSTAB UV-12」、Kromachem社製）
- ・UV22：上記のとおりである。

[0196] <シリコン系界面活性剤>

ポリエーテル構造の含有量に対するポリシロキサン構造の含有量の質量比率Mは、以下のとおりである。

- ・Tegorad2010：（メタ）アクリロイル基含有シリコン系界面活性剤（製品名「Tegorad2010」、エボニック社製、質量比率M：0.627119）
- ・Tegorad2500：（メタ）アクリロイル基含有シリコン系界面活性剤（製品名「Tegorad2500」、エボニック社製、質量比率M

: 0.937369)

・Tegorad2100: (メタ) アクリロイル基含有シリコーン系界面活性剤 (製品名「Tegorad2100」、エボニック社製、質量比率M : 0.355208)

・Tegorad2200N: (メタ) アクリロイル基含有シリコーン系界面活性剤 (製品名「Tegorad2200N」、エボニック社製、質量比率M : 0.36319)

・Tegorad2250: (メタ) アクリロイル基含有シリコーン系界面活性剤 (製品名「Tegorad2250」、エボニック社製、質量比率M : 0.451587)

・Tegorad2300: (メタ) アクリロイル基含有シリコーン系界面活性剤 (製品名「Tegorad2300」、エボニック社製、質量比率M : 0.612617)

[0197] <着色剤>

- ・シアン顔料: 上記のとおりである。
- ・白色顔料: 上記のとおりである。

[0198] <分散剤>

- ・SOLSPERSE32000: 上記のとおりである。

[0199] <アクリル樹脂>

- ・BR113: 製品名「ダイヤナールBR113」、三菱ケミカル社製、ガラス転移温度75℃、重量平均分子量30000
- ・ポリマーA～ポリマーI: 以下の方法で合成したアクリル樹脂

[0200] ーポリマーAの合成ー

メチルメタクリレートとイソボルニルアクリレートとの混合液20g、メチルエチルケトン30gを窒素置換した三口フラスコに導入した。攪拌機 (新東科学 (株) 製スリーワンモータ) にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して、65℃まで昇温した。

上記混合液に2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (製

品名「V-65」、富士フィルム和光純薬工業社製)を80mg加え、65℃にて30分間、撹拌を行った。

V-65を80mg加え、65℃にてさらに1時間撹拌した。

得られた反応液を、ヘキサン1,000mLに撹拌しながら注ぎ、生じた沈殿を加熱乾燥させることでポリマーAを得た。ポリマーAの重量平均分子量は30,000~35,000であった。

[0201] ポリマーB~ポリマーIの合成

表1に記載の質量(g)の重合性モノマーを用いて、ポリマーAの合成と同様の方法で、添加するV-65の量と加熱時間とをそれぞれ適宜変更することによって、ポリマーB~ポリマーIを得た。

一般的には、V-65の量を多くすると得られるポリマーの重量平均分子量が小さくなる。V-65の量を少なくすると、得られるポリマーの重量平均分子量が大きくなる。また、加熱時間を長くすると、得られるポリマーの重量平均分子量が大きくなる。加熱時間を短くすると、ポリマーの重量平均分子量が小さくなる。

[0202] ポリマーA~ポリマーIの合成に用いた重合性モノマーの詳細は以下のとおりである。

- [0203] ・イソボルニルメタクリレート(製品名「ライトエステルIB-X」、共栄社化学社製) ・t-ブチルメタクリレート(製品名「ライトエステルTB」、共栄社化学社製)
- ・2-フェノキシエチルメタクリレート(製品名「SR340」、Sartomer社製)
 - ・2-エチルヘキシルメタクリレート(製品名「ライトエステルEH」、共栄社化学社製)
 - ・イソデシルメタクリレート(製品名「ライトエステルID」、共栄社化学社製)
 - ・n-ラウリルメタクリレート(製品名「ライトエステルL」、共栄社化学社製)

・ *n*-ブチルメタクリレート（製品名「ライトエステルNB」、共栄社化学社製）

・ メチルメタクリレート（製品名「M0087」、東京化成工業社製）

[0204] アクリル樹脂の重量平均分子量（表1中、「Mw」）

各アクリル樹脂の重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）（製品名「HLC-8220GPC」、東ソー社製）を用いて測定した。

カラムとして、TSK gel SuperAWM-H（東ソー社製、6.0mm I.D. × 15cm）を3本用い、溶離液として*N*-メチルピロリドン（10mMのLiBrを添加）を用いた。条件は、試料濃度を0.1質量％、流速を0.5mL/min、サンプル注入量を60μL、測定温度を40℃とし、示差屈折率（RI）検出器を用いて検出した。検量線は、標準試料として、東ソー社製の製品名「TSK標準ポリスチレン」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」及び「*n*-プロピルベンゼン」の8サンプルを用いて作製した。

[0205] アクリル樹脂のガラス転移温度（表1中、「Tg」）

アクリル樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）（製品名「EXSTAR 6220」、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）を用いて測定した。

[0206] [表1]

重合性モノマー	ポリマーA	ポリマーB	ポリマーC	ポリマーD	ポリマーE	ポリマーF	ポリマーG	ポリマーH	ポリマーI
メチルメタクリレート	10	—	—	10	10	10	—	—	—
<i>n</i> -ブチルメタクリレート	—	10	10	—	—	—	—	10	10
イソボルニルメタクリレート	10	10	—	—	—	—	—	—	—
<i>t</i> -ブチルメタクリレート	—	—	10	—	—	—	—	10	10
2-エチルヘキシルメタクリレート	—	—	—	10	—	—	—	—	—
イソデシルメタクリレート	—	—	—	—	10	—	—	—	—
<i>n</i> -ラウリルメタクリレート	—	—	—	—	—	10	—	—	—
2-フェノキシエチルメタクリレート	—	—	—	—	—	—	20	—	—
Tg (°C)	130	75	65	50	40	35	20	65	65
Mw	30000~35000						5000	10000	

[0207] 調製した第1インク、第2インク、及び第3インクを用いて画像記録を行った。

画像記録Aでは、第1インクのみを用いて画像記録を行った。画像記録Bでは、第1インク及び第3インクを用いて画像記録を行った。画像記録Cでは、第1インク、第2インク、及び第3インクを用いて画像記録を行った。

[0208] (画像記録A)

アクリル基材（日本アクリエース（株）製；Acryl）に、インクジェット記録装置（製品名「CylinderJET」、トライテック社製）とインクジェットヘッド（製品名「KM1800i」、コニカミノルタ社製）を用いて、第1インク（シアンインク）を付与した。具体的には、7 cm×5 cmの長方形に、打滴量10.5 pL（ピコリットル）及び解像度600×600 dpi（dot per inch）の条件で、第1インクを付与し、厚み4 μm～6 μmの100%ベタ画像を記録した。第1インクを付与した後に、インクジェット記録装置に付属しているLED光源を用いて、露光量100 mJ/cm²～1000 mJ/cm²で紫外線を照射した。LED光源として、ピーク波長385 nmのUV-LED照射機（製品名「G4B」、京セラ社製）を用いた。

なお、上記画像記録において、アクリル基材表面とインクジェットヘッドのギャップは0.5 mm～1 mmとなるように調整した。また、吐出電圧を調整することにより、吐出液滴速度：7 m/s～9 m/sとなるように調整した。

[0209] (画像記録B)

PETボトル（製品名「PET500丸」、コクゴ社製）の胴部上に、インクジェット記録装置（製品名「CylinderJET」、トライテック社製）とインクジェットヘッド（製品名「KM1800i」、コニカミノルタ社製）を用いて、第3インク（プライマー）を付与した。具体的には、PETボトルの長手方向に7 cm、PETボトルの円周方向に5 cmの大きさである面上に、打滴量10.5 pL（ピコリットル）及び解像度600×600 dpi（dot per inch）の条件で、第3インクを付与し、厚み4 μm～6 μmの100%ベタ画像を記録した。さらに、第3インクの

付与と同様の条件で、第3インクが付与された面上に第1インク（シアニンインク）を付与し、厚み $4\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ の100%ベタ画像を記録した。第3インクを付与した後と、第1インクを付与した後と、のそれぞれにおいて、インクジェット記録装置に付属しているLED光源を用いて、露光量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射した。LED光源として、ピーク波長 385nm のUV-LED照射機（製品名「G4B」、京セラ社製）を用いた。

その後、画像が記録されたPETボトルを露光機内に入れた。上記PETボトルを横向きにセットした。露光機は、上記PETボトルを回転させることができる。PETボトルに記録された画像全体を回転させながら、LED光源を用いて、露光した。露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射し、第3インク及び第1インクを完全に硬化させ、画像記録物を得た。

なお、上記画像記録において、PETボトル表面とインクジェットヘッドのギャップは $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ となるように調整した。また、吐出電圧を調整することにより、吐出液滴速度： $7\text{m}/\text{s}\sim 9\text{m}/\text{s}$ となるように調整した。

[0210]（画像記録C）

PETボトル（製品名「PET500丸」、コクゴ社製）の胴部上に、インクジェット記録装置（製品名「CylinderJET」、トライテック社製）とインクジェットヘッド（製品名「KM1800i」、コニカミノルタ社製）を用いて、第3インク（プライマー）を付与した。具体的には、PETボトルの長手方向に 7cm 、PETボトルの円周方向に 5cm の大きさである面上に、打滴量 10.5pL （ピコリットル）及び解像度 $600\times 600\text{dpi}$ （dot per inch）の条件で、第3インクを付与し、厚み $4\sim 6\mu\text{m}$ の100%ベタ画像を記録した。さらに、第3インクの付与と同様の条件で、第3インクが付与された面上に第2インク（白色インク）を付与し、厚み $4\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ の100%ベタ画像を記録した。さらに、第

3インクの付与と同様の条件で、第3インクと第2インクが付与された面上に第1インク（シアンインク）を付与し、厚み $4\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ の100%ベタ画像を記録した。第3インクを付与した後と、第2インクを付与した後と、第1インクを付与した後と、のそれぞれにおいて、インクジェット記録装置に付属しているLED光源を用いて、露光量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射した。LED光源として、ピーク波長 385nm のUV-LED照射機（製品名「G4B」、京セラ社製）を用いた。

その後、画像が記録されたPETボトルを露光機内に入れた。上記PETボトルを横向きにセットした。露光機は、上記PETボトルを回転させることができる。PETボトルに記録された画像全体を回転させながら、LED光源を用いて、露光した。露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射し、第3インク、第2インク、及び第1インクを完全に硬化させ、画像記録物を得た。

なお、上記画像記録において、PETボトル表面とインクジェットヘッドのギャップは $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ となるように調整した。また、吐出電圧を調整することにより、吐出液滴速度： $7\text{m}/\text{s}\sim 9\text{m}/\text{s}$ となるように調整した。

[0211] [評価]

各実施例及び比較例について、画像記録A、画像記録B、及び画像記録Cで得られた画像記録物を用いて、耐擦過性、分離性、耐水性、及び臭気の評価を行った。また、第1インク及び第2インクについて吐出性の評価を行った。

表2～表9中、評価1として、画像記録Aで得られた画像記録物を用いた、耐擦過性、分離性、耐水性、及び臭気の評価結果、並びに、第1インクの吐出性の評価結果を記載した。

表2～表9中、評価2として、画像記録Bで得られた画像記録物を用いた、耐擦過性、分離性、耐水性、及び臭気の評価結果を記載した。

表2～表9中、評価3として、画像記録Cで得られた画像記録物を用いた

、耐擦過性、分離性、耐水性、及び臭気の評価結果、並びに、第2インクの吐出性の評価結果を記載した。

評価方法は以下のとおりである。

[0212] <分離性（画像記録Aで得られた画像記録物）>

得られた画像記録物を、0.5 cm×0.5 cm角にカットした20個のサンプルを準備した。各サンプルを、85℃の1.5質量%水酸化ナトリウム水溶液中で攪拌させた。

このとき、画像記録Aで得られた画像記録物については、30分間攪拌し、画像記録B又は画像記録Cで得られた画像記録物については、10分間攪拌した。

その後、10分間静置し、表面に浮遊したインク膜を回収した。水酸化ナトリウム水溶液に沈殿したサンプルを水で洗浄し、30℃の恒温槽で12時間乾燥させた。乾燥後、目視で、各サンプルの状態を確認した。

インク膜が完全に剥がれたサンプル1個につき、プラス5点と付けた。

インク膜の一部が剥がれたサンプル1個につき、プラス2点と付けた。

インク膜が全く剥がれなかったサンプル1個につき、マイナス5点と付けた。

20個のサンプルについて、上記基準に基づいて得点を付与し、合計得点に基づいて、分離性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

5：合計得点が91点～100点である。

4：合計得点が81点～90点である。

3：合計得点が51点～80点である。

2：合計得点が10点～50点である。

1：合計得点が9点以下である。

[0213] <耐擦過性>

摩擦用白綿布を摩擦子の先端に取り付け、学振型摩擦堅牢度試験機（製品名「AB-301」、テスター産業社製）を用いて、重り無しの状態で、画像記録物の画像記録面を100往復擦過した。汚染グレースケールを用いて

白綿布の汚染及び画像記録物の変退色を評価した。摩擦用白綿布には、綿 100%カナキン 3 号を用いた。乾燥摩擦堅牢度の白綿布の汚染及び画像記録物の変退色は、以下の評価基準で評価した。汚染グレースケールは J I S L 0805 (2005) に準じて、1 級、1 - 2 級、2 級、2 - 3 級、3 級、3 - 4 級、4 級、4 - 5 級、5 級の 9 段階で表される。

5 : 5 級

4 : 4 - 5 級

3 : 4 級

2 : 2 - 3 級、3 級、3 - 4 級、

1 : 1 級、1 - 2 級、2 級

[0214] <耐水性>

得られた画像記録物を、10℃～25℃のイオン交換水中に浸漬させた。24 時間後に、画像記録物をイオン交換水中から取り出した。取り出した画像記録物の画像記録面を鉛筆（硬度 H）で引っ掻き、画像の剥がれが発生したか否かを目視で確認した。画像の剥がれが発生しなかった場合には、再度、画像記録物をイオン交換水中に浸漬させ、24 時間後に取り出して、画像記録物の画像面を鉛筆（硬度 H）で引っ掻くという操作を行った。この操作は最大 9 回行った。画像の剥がれが発生した場合には、次の操作を行わないものとした。評価基準は以下のとおりである。ランク 3 以上は、実用上問題ないレベルである。

5 : 8 回の操作後に、画像の剥がれが発生していなかった。

4 : 8 回の操作後に、画像の剥がれが発生した。

3 : 7 回の操作後に、画像の剥がれが発生した。

2 : 6 回の操作後に、画像の剥がれが発生した。

1 : 5 回以下の操作後に、画像の剥がれが発生した。

[0215] <臭気>

得られた画像記録物から、10cm×10cmの画像サンプルを切り出した。画像記録終了後 10 分以内に、画像サンプルを 500mL の容量の大口

ガラス瓶に入れしっかりと密閉し、3日間放置した。3日後、臭気について官能評価を実施した。10名の被験者が、「臭気なし」を50点、「ごくわずかに臭気あり」を47点、「少し臭気あり」を30点、「明確に臭気あり」を20点、「強い臭気あり」を0点として採点し、合計点に基づいて、臭気を評価した。評価基準は以下のとおりである。ランク3以上は、実用上問題ないレベルである。

5 : 495点以上

4 : 485点以上495点未満

3 : 470点以上485点未満

2 : 450点以上470点未満

1 : 450点未満

[0216] <吐出性>

インクジェット記録装置（製品名「CylinderJET」、トライテック社製）と、インクジェットヘッド（製品名「KM1800i」、コニカミノルタ社製）とを用いて、第1インク又は第2インクの吐出性を評価した。画像記録前の吐出ノズル数をノズルチェックパターンでカウントした。また、10分間の画像記録を行った後に、画像記録後の吐出ノズル数をノズルチェックパターンでカウントした。

画像記録前の吐出ノズル数と、画像記録後の吐出ノズル数と、を用いて、吐出ノズル数の減少量を算出した。同じ試験を3回行い、吐出ノズルの減少量の平均値Nに基づいて、吐出性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

吐出ノズル数の減少量＝画像記録前の吐出ノズル数－画像記録後の吐出ノズル数

5 : Nが1未満である。

4 : Nが1以上3未満である。

3 : Nが3以上4未満である。

2 : Nが4以上7未満である。

1 : Nが7以上である。

[0217] 表2～表9に評価結果を示す。

[0218] 表2～表9において、「 M_s/M_c 」は、アクリル樹脂の含有量に対する、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率を意味する。

[0219]

[0220] [表3]

		実施例6			実施例7			実施例8			実施例9			実施例10		
		第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (メ)アクリレート	3MPDDA	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1
特定単官能 (メ)アクリレート	4-HBA	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
酸基を有する 重合性モノ その他の 重合性化合物	A-SA	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
重合開始剤	ECMTPTA	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
	BAPO	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
	Speedcure 7019	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合禁止剤	UV12	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
	UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2010	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
	Tegorad 2500	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5
アクリル樹脂	ポリマーA (T _g :130℃)	1	0.5	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマーB (T _g :75℃)	—	—	—	1	0.5	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマーC (T _g :65℃)	—	—	—	—	—	—	1	0.5	0.2	—	—	—	—	—	—
	ポリマーD (T _g :50℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.5	0.2	—	—	—
	ポリマーE (T _g :40℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.5	0.2
着色剤	シアン顔料	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
	白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
分散剤	SOLSPERSE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
Ms/Mc		5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—
		評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3
分離性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
耐擦過低		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
吐出性		4	—	4	5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5
耐水性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
臭気		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0221]

[表4]

		実施例11			比較例3			実施例12			実施例13		
		第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (<i>M_n</i>)アクリレート	3MPDDA	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1	41.7	29.5	68.1
特定単官能 (<i>M_n</i>)アクリレート	4-HBA	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
酸基を有する 重合性モノマー	A-SA	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
その他の 重合性化合物	EOTMPTA	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合開始剤	BAPO	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
	Speedcure 7010	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合禁止剤	UV12	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
	UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2010	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
	Tegorad 2500	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5
アクリル樹脂	ポリマーF (T _g :35℃)	1	0.5	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリマーG (T _g :20℃)	—	—	—	1	0.5	0.2	—	—	—	—	—	—
	ポリマーH (T _g :65℃)	—	—	—	—	—	—	1	0.5	0.2	—	—	—
	ポリマーI (T _g :65℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	0.5	0.2
着色剤	シアン顔料	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
	白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
分散剤	SOLSPERESE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
Ms/Mc		5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—
		評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3
分離性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
耐擦過性		3	3	3	2	2	2	4	4	4	3	3	3
吐出性		5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5
耐水性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
臭気		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0222]

[表5]

		実施例14			実施例15			実施例16			実施例17		
		第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (<i>M₂</i>)アクリレート	3MPDDA	39.6	26.2	68.1	41.1	27.7	68.1	43.1	29.7	68.1	46.6	33.2	68.1
特定単官能 (<i>M₁</i>)アクリレート	4-HBA	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
酸基を有する 重合性モノマー	A-SA	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
その他の 重合性化合物	EOTMPTA	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合開始剤	BAPO	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
	Speedcure70 10	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合禁止剤	UV12	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
	UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2010	6	6	2	4.5	4.5	2	3	3	2	0.4	0.4	2
	Tegorad 2500	1.5	1.5	0.5	1.5	1.5	0.5	1	1	0.5	0.1	0.1	0.5
	Tegorad 2100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アクリル樹脂	BR113	0.6	0.3	0.2	0.6	0.3	0.2	0.6	0.3	0.2	0.6	0.3	0.2
着色剤	シアン顔料	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
	白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
分散剤	SOLSPERESE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
Ms/Mc		12.5	25	—	10	20	—	6.667	13.33	—	0.833	1.667	—
		評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3
分離性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3
耐擦過性		3	3	3	4	4	4	5	5	5	5	5	5
吐出性		5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5
耐水性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
臭気		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0223]

[表6]

		実施例18			実施例19			実施例20			実施例21		
		第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (<i>M</i>)アクリレート	3MPDDA	36.7	23.5	66	44.1	30.7	68.1	45.6	32.2	68.1	43.1	29.7	57.6
特定単官能 (<i>M</i>)アクリレート	4-HBA	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
数基を有する 重合性モノマー	A-SA	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
その他の 重合性化合物	EOTMPTA	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合開始剤	BAPO	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
	Speedcure70 10	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合禁止剤	UV12	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
	UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2010	8	8	2	2	2	2	1	1	2	3	3	—
	Tegorad 2500	2	2	0.5	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	—
	Tegorad 2100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13
アクリル樹脂	BR113	1	0.5	0.3	0.6	0.3	0.2	0.6	0.3	0.2	0.6	0.3	0.2
着色剤	シアン顔料	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
	白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
分散剤	SOLSPERESE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
Ms/Mc		10	20	—	5	10	—	2.5	5	—	6.667	13.33	—
		評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3
分離性		3	3	3	5	5	5	4	4	4	5	4	4
耐擦過性		3	3	3	5	5	5	5	5	5	5	3	3
吐出性		5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5
耐水性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
臭気		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0224]

[表7]

		実施例22			実施例23			実施例24			実施例25			実施例26		
		第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (メタ)アクリレート	3MPDDA	41.7	29.5	68.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	HDDA	—	—	—	41.7	29.5	68.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	NDDA	—	—	—	—	—	—	41.7	29.5	68.1	—	—	—	—	—	—
	DDDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.7	29.5	68.1	—	—	—
	BDDA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.7	29.5	68.1
特定単官能 (メタ)アクリレート	4-HBA	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
酸基を有する 重合性モノマー	A-SA	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
その他の 重合性化合物	EOIMPTA	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
	BAPO	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
重合開始剤	Speedcure 7010	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
	UV12	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
重合禁止剤	UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
	Tegorad 2010	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2500	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5
	BR113	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2
着色剤	シアン顔料	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
	白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
分散剤	SOLSPERESE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
	Ms/Mc	5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—
		評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3
分離性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
耐擦過性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
吐出性		5	—	5	5	—	5	4	—	4	3	—	3	5	—	5
耐水性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3
臭気		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3

[0225] [表8]

		実施例27			実施例28			比較例4			比較例5			比較例6		
		第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (メタ)アクリレート	3MPDDA	31.7	15.5	48.1	21.7	12.5	28.1	—	—	—	—	—	—	15.7	19	10
	4-HBA	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
特定単官能 (メタ)アクリレート	A-SA	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
その他の 重合性化合物	CTFA	10	14	20	20	17	40	41.7	29.5	68.1	—	—	—	26	10.5	58.1
	PEG400DA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41.7	29.5	68.1	—	—	—
	EOIMPTA	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合開始剤	BAPO	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
	Speedcure 7010	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合禁止剤	UV12	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
	UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2010	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2	4	3	2
	Tegorad 2500	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5	1	1	0.5
アクリル樹脂	BR113	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2
	シアン顔料	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
着色剤	白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
	SOLSPERESE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
Ms/Mc		5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—	5	8	—
		評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3	評価1	評価2	評価3
分離性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—	5	5	5
耐擦過性		4	4	4	3	3	3	1	1	1	—	—	—	2	2	2
吐出性		5	—	5	5	—	5	5	—	5	1	—	1	5	5	5
耐水性		5	5	5	5	5	5	5	5	5	—	—	—	5	5	5
臭気		4	4	4	3	3	3	1	1	1	—	—	—	2	2	2

[0226] [表9]

	実施例29			実施例30			実施例31			実施例32			実施例33			実施例34		
	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク	第1 インク	第2 インク	第3 インク
特定2官能 (メタ)アクリレート	42.2	29.75	66.85	42.2	30.5	67.6	42.2	30.5	67.6	42.2	30.5	67.6	42.2	30.5	67.6	42.2	30.5	67.6
特定単官能 (メタ)アクリレート	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10	40	40	10
触媒を有する 重合性モノマー	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15	—	—	15
その他の 重合性化合物	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合開始剤	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8	4	4	3.8
Speedcure 7010	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1	2	0.25	0.1
重合禁止剤	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
UV22	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—	0.095	0.3	—
TEGORAD 2200N	—	—	—	4.5	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TEGORAD 2250	—	—	—	—	—	—	4.5	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TEGORAD 2300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5	3	3	—	—	—	—	—	—
TEGORAD 2010	3	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5	3	3	—	—	—
TEGORAD 2500	1.5	0.75	0.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
TEGORAD 2100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.5	3	3
アクリル樹脂	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2	1	0.5	0.2
着色剤	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—	2.85	—	—
白色顔料	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—	—	18	—
SOLSPERSE 32000	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—	0.855	2.7	—
Ms/Mc	4.5	7.5	—	4.5	6.0	—	4.5	6.0	—	4.5	6.0	—	4.5	6.0	—	4.5	6.0	—
分離性	評価1 5	評価2 5	評価3 5	評価1 3	評価2 3	評価3 3	評価1 3	評価2 3	評価3 3	評価1 4	評価2 4	評価3 4	評価1 4	評価2 4	評価3 4	評価1 3	評価2 3	評価3 3
耐擦消性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
吐出性	5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5	5	—	5
耐水性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
臭気	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0227] 表2～表9に示すように、実施例1～実施例34では、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート、（メ

タ) アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤、着色剤、及び、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂を含み、2官能(メタ)アクリレートの含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、20質量%以上であるため、得られる画像記録物が耐擦過性及び分離性に優れることが分かった。

[0228] 一方、比較例1では、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂が含まれないため、耐擦過性に劣ることが分かった。

比較例2では、(メタ)アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤が含まれないため、分離性に劣ることが分かった。

比較例3では、アクリル樹脂のガラス転移温度が30℃未満であるため、耐擦過性に劣ることが分かった。

比較例4では、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能(メタ)アクリレートが含まれないため、耐擦過性に劣ることが分かった。

比較例5では、炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能(メタ)アクリレートが含まれないため、インクを吐出することができず、画像記録物を得ることができなかった。

[0229] 実施例1では、第1インクにおいて、アクリル樹脂の含有量に対する、(メタ)アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率が4以上であるため、実施例5と比較して、吐出性に優れることが分かった。

また、実施例1では、第1インクにおいて、アクリル樹脂の含有量に対する、(メタ)アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率が7以下であるため、実施例4と比較して、耐擦過性に優れることが分かった。

[0230] 実施例29では、第1インクに含まれる(メタ)アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の、ポリエーテル構造の含有量に対するポリシロキサン構造の含有量の質量比率が0.5以上であるため、実施例30及び実施

例31と比較して、分離性に優れることが分かった。

[0231] 実施例8では、第1インクに含まれるアクリル樹脂の重量平均分子量が5,000~100,000であるため、実施例12及び実施例13と比較して、耐擦過性に優れることが分かった。

[0232] <実施例101>

第1インクC1（シアンインク）、第1インクM1（マゼンタインク）、第1インクY1（イエローインク）、第1インクK1（黒色インク）、及び第2インクW1（白色インク）、第3インクP1（クリアインク）を調製した。

[0233] 第1インクC1として、実施例1における第1インクを用いた。

第2インクW1として、実施例1における第2インクを用いた。

第3インクP1として、実施例1における第3インクを用いた。

[0234] [第1インクM1、Y1、K1の調製]

まず、マゼンタ顔料分散液、イエロー顔料分散液、及び黒色顔料分散液を調製した。

マゼンタ顔料分散液、イエロー顔料分散液、及び黒色顔料分散液は、上記記載のシアン顔料分散液の調製において、シアン顔料を、マゼンタ顔料、イエロー顔料、及び黒色顔料にそれぞれ置き換えることにより調製した。

[0235] マゼンタ顔料、イエロー顔料、及びブラック顔料の詳細は以下のとおりである。

[0236] ・マゼンタ顔料：C. I. Pigment RED 122、製品名「TRM-33」、大日精化社製

・イエロー顔料：C. I. Pigment Yellow 185、製品名「Palitot Yellow D1155」、Sun Chemical (DIC) 社製

・黒色顔料：カーボンブラック、製品名「MOGUL E」、CABOT社製

[0237] 次に、調製したマゼンタ顔料分散液、イエロー顔料分散液、及び黒色顔料

分散液それぞれと、表 10 に記載の成分を、各成分の含有量が表 10 に記載の含有量（質量％）になるよう混合した。混合物を、ミキサー（製品名「L4 R」、シルバーソン社製）を用いて、25℃で5000回転／分の条件で20分間攪拌し、第1インクM1、Y1、K1を得た。

[0238] [表10]

		実施例101					
		第1インクC1	第1インクM1	第1インクY1	第1インクK1	第2インクW1	第3インクP1
特定2官能 (メ)アクリレート	3MPDDA	41.7	39.9	40.7	42.7	29.5	68.1
特定単官能 (メ)アクリレート	4-HBA	40	40	40	40	40	10
酸基を有する 重合性モノマー	A-SA	—	—	—	—	—	15
その他の 重合性化合物	EOTMPTA	2	2	2	2	0.25	0.1
重合開始剤	BAPO	4	4	4	4	4	3.8
	Speedcure 7010	2	2	2	2	0.25	0.1
重合禁止剤	UV12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
	UV22	0.095	0.14	0.12	0.07	0.3	—
シリコン系 界面活性剤	Tegorad 2010	4	4	4	4	3	2
	Tegorad 2500	1	1	1	1	1	0.5
アクリル樹脂	BR113	1	1	1	1	0.5	0.2
着色剤	シアン顔料	2.85	—	—	—	—	—
	マゼンタ顔料	—	4.2	—	—	—	—
	イエロー顔料	—	—	3.6	—	—	—
	黒色顔料	—	—	—	2.1	—	—
	白色顔料	—	—	—	—	18	—
分散剤	SOLSPERESE 32000	0.855	1.26	1.08	0.63	2.7	—

[0239] [画像記録]

PETボトル（製品名「PET500丸」、コクゴ社製）の胴部上に、インクジェット記録装置（製品名「CylinderJET」、トライテック社製）とインクジェットヘッド（製品名「KM1800i」、コニカミノルタ社製）を用いて、第3インクP1を付与した。具体的には、PETボトルの長手方向に7cm、PETボトルの円周方向に5cmの大きさである面上に、打滴量10.5pL（ピコリットル）及び解像度600×600dpi（dot per inch）の条件で、第3インクP1を付与し、厚み4～6μmの100%ベタ画像を記録した。さらに、第3インクP1の付与と同様の条件で、第3インクP1が付与された面上に第2インクW1、第1イ

ンクK 1、第1インク第C 1、第1インクM 1、第1インクY 1をこの順に付与し、それぞれ、厚み $4\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ の100%ベタ画像を記録した。

第3インクP 1、第2インクW 1、第1インクK 1、第1インク第C 1、第1インクM 1、第1インクY 1を付与した後のそれぞれにおいて、インクジェット記録装置に付属しているLED光源を用いて、露光量 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射した。LED光源として、ピーク波長 385nm のUV-LED照射機（製品名「G 4 B」、京セラ社製）を用いた。

その後、画像が記録されたPETボトルを露光機内に入れた。上記PETボトルを横向きにセットした。露光機は、上記PETボトルを回転させることができる。PETボトルに記録された画像全体を回転させながら、LED光源を用いて、露光した。露光量 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で紫外線を照射し、第3インクP 1、第2インクW 1、第1インクK 1、第1インク第C 1、第1インクM 1、及び第1インクY 1を完全に硬化させ、画像記録物を得た。

なお、上記画像記録において、PETボトル表面とインクジェットヘッドのギャップは $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ となるように調整した。また、吐出電圧を調整することにより、吐出液滴速度： $7\text{m}/\text{s}\sim 9\text{m}/\text{s}$ となるように調整した。

[0240] 得られた画像記録物を用いて、実施例1と同様の評価方法で、耐擦過性、分離性、耐水性、及び臭気の評価を行った。また、実施例1と同様の評価方法で、第1インクM 1、Y 1、K 1の吐出性の評価を行った。いずれの評価結果も「5」であった。

[0241] なお、2023年1月31日に出願された日本国特許出願2023-013499号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数4～10の直鎖状又は分岐状アルキレン基を有する2官能（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤、着色剤、及び、ガラス転移温度が30℃以上であるアクリル樹脂を含み、
- 前記2官能（メタ）アクリレートの含有量は、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、20質量%以上である、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項2] 前記アクリル樹脂の含有量に対する、前記（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率は、1～10である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項3] 前記アクリル樹脂の含有量に対する、前記（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量の質量比率は、4～7である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項4] 前記（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量は、前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、0.5質量%～10質量%である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤の含有量は、前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの全量に対して、4質量%～7質量%である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項6] 前記（メタ）アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤は、ポリエーテル構造と、ポリシロキサン構造と、を含み、
- 前記ポリエーテル構造の含有量に対する前記ポリシロキサン構造の含有量の質量比率が0.5以上である、請求項1に記載の活性エネルギー

ギー線硬化型インクジェットインク。

[請求項7] 水酸基を有する単官能（メタ）アクリレートをさらに含む、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

[請求項8] 前記アクリル樹脂は、重量平均分子量が5,000～100,000である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

[請求項9] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクであり、前記着色剤が、白色顔料以外の顔料である、第1インクと、

請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクであり、前記着色剤が、白色顔料である、第2インクと、を備える活性エネルギー線硬化型インクセット。

[請求項10] 前記第1インク及び前記第2インクを同質量としたとき、
前記第1インクにおける前記アクリル樹脂の含有量は、前記第2インクにおける前記アクリル樹脂の含有量よりも多い、請求項9に記載の活性エネルギー線硬化型インクセット。

[請求項11] 酸基を有する重合性モノマー及び酸基を有するポリマーからなる群より選択される少なくとも1種の酸基含有化合物を含む第3インクをさらに備える、請求項9の活性エネルギー線硬化型インクセット。

[請求項12] 前記第1インク、前記第2インク、及び前記第3インクを同質量としたとき、

前記第1インクにおける前記アクリル樹脂の含有量は、前記第2インクにおける前記アクリル樹脂の含有量よりも多く、

前記第1インクにおける前記アクリル樹脂の含有量は、前記第3インクにおける前記アクリル樹脂の含有量よりも多い、請求項11の活性エネルギー線硬化型インクセット。

[請求項13] 基材上に、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、インクジェット記録方式にて

付与する工程と、

付与された活性エネルギー線硬化型インクジェットインクに活性エネルギー線を照射する工程と、を含む画像記録方法。

[請求項14]

請求項9に記載の活性エネルギー線硬化型インクセットが用いられ、

基材上に、前記第2インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、

付与された第2インクに活性エネルギー線を照射する工程と、

前記第2インクが付与された基材上に、前記第1インクをインクジェット記録方式にて付与する工程と、

付与された第1インクに活性エネルギー線を照射する工程と、

を含む画像記録方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/047087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09D 11/38**(2014.01)i; **C09D 11/40**(2014.01)i; **C09D 11/101**(2014.01)i

FI: C09D11/38; C09D11/101; C09D11/40

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)

C09D11/00-11/54

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2022-42842 A (FUJIFILM CORPORATION) 15 March 2022 (2022-03-15) claims 1-8, paragraphs [0205]-[0217], [0226], table 2, example 19	1, 4, 6, 8, 13
A		2-3, 5, 7, 9-12, 14
A	WO 2022/085246 A1 (SAKATA INX CORP.) 28 April 2022 (2022-04-28) paragraph [0038]	1-14
A	WO 2014/136923 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 12 September 2014 (2014-09-12) claims 1-14	1-14
A	WO 2013/118735 A1 (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 15 August 2013 (2013-08-15) claims 1-7	1-14
A	WO 2013/031871 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 March 2013 (2013-03-07) claims 1-11	1-14
A	JP 2011-144251 A (FUJIFILM CORPORATION) 28 July 2011 (2011-07-28) claims 1-14	1-14



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

19 March 2024

Date of mailing of the international search report

02 April 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/047087

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-42842	A	15 March 2022	(Family: none)	
WO	2022/085246	A1	28 April 2022	US 2023/0383134	A1
				paragraph [0037]	
				JP 2022-69201	A
				EP 4234251	A1
				CN 116113544	A
				KR 10-2023-0088684	A
WO	2014/136923	A1	12 September 2014	US 2015/0353751	A1
				claims 1-14	
				JP 2014-172971	A
				EP 2966133	A1
				CN 104937049	A
WO	2013/118735	A1	15 August 2013	US 2015/0030825	A1
				claims 1-7	
				JP 2013-159716	A
				EP 2821447	A1
				CN 104093795	A
				KR 10-2014-0121481	A
				TW 201336946	A
WO	2013/031871	A1	07 March 2013	US 2014/0212634	A1
				claims 1-13	
				JP 2013-47305	A
				EP 2752469	A1
JP	2011-144251	A	28 July 2011	US 2011/0169902	A1
				claims 1-15	
				EP 2345703	A1
				CN 102127339	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/38(2014.01)i; C09D 11/40(2014.01)i; C09D 11/101(2014.01)i FI: C09D11/38; C09D11/101; C09D11/40		
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）） C09D11/00-11/54 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 A	JP 2022-42842 A（富士フイルム株式会社）15.03.2022（2022-03-15） 請求項1-8、段落0205-0217、0226、表2、実施例19	1,4,6,8,13 2-3,5,7,9-12,14
A	WO 2022/085246 A1（サカティンクス株式会社）28.04.2022（2022-04-28） 段落0038	1-14
A	WO 2014/136923 A1（富士フイルム株式会社）12.09.2014（2014-09-12） 請求項1-14	1-14
A	WO 2013/118735 A1（株式会社DNPファインケミカル）15.08.2013（2013-08-15） 請求項1-7	1-14
A	WO 2013/031871 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社）07.03.2013 （2013-03-07） 請求項1-11	1-14
A	JP 2011-144251 A（富士フイルム株式会社）28.07.2011（2011-07-28） 請求項1-14	1-14
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 19.03.2024	国際調査報告の発送日 02.04.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中野 孝一 4Z 9153 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/047087

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-42842	A	15.03.2022	(ファミリーなし)	
WO	2022/085246	A1	28.04.2022	US 2023/0383134	A1
				段落0037	
				JP 2022-69201	A
				EP 4234251	A1
				CN 116113544	A
				KR 10-2023-0088684	A
WO	2014/136923	A1	12.09.2014	US 2015/0353751	A1
				請求項1-14	
				JP 2014-172971	A
				EP 2966133	A1
				CN 104937049	A
WO	2013/118735	A1	15.08.2013	US 2015/0030825	A1
				請求項1-7	
				JP 2013-159716	A
				EP 2821447	A1
				CN 104093795	A
				KR 10-2014-0121481	A
				TW 201336946	A
WO	2013/031871	A1	07.03.2013	US 2014/0212634	A1
				請求項1-13	
				JP 2013-47305	A
				EP 2752469	A1
JP	2011-144251	A	28.07.2011	US 2011/0169902	A1
				請求項1-15	
				EP 2345703	A1
				CN 102127339	A