

(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  
2021年1月14日(14.01.2021)



(10) 国際公開番号  
**WO 2021/005877 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B41J 2/01* (2006.01)      *B41M 5/00* (2006.01)  
*C09D 11/101* (2014.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2020/018683
- (22) 国際出願日:                      2020年5月8日(08.05.2020)
- (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 2019-126174    2019年7月5日(05.07.2019)    JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 原 未奈子 (**HARA, Minako**); 〒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). 幕田 俊之 (**MAKUTA, Toshiyuki**); 〒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: 特許業務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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** ACTINIC RAY-CURABLE INK COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD FOR INORGANIC FIRED BODY

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型インク組成物、及び、無機焼成体の製造方法

(57) **Abstract:** This actinic ray-curable ink composition for use in production of an inorganic fired body contains an inorganic pigment, a glass frit, a dispersing agent, radical polymerizable monomers, and a radical polymerization initiator, wherein monofunctional, ethylenically-unsaturated monomers account for 60 mass% or more with respect to the total amount of the radical polymerizable monomers. This production method is for an inorganic fired body.

(57) 要約: 無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含み、ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーであり、無機焼成体を製造するために用いられる活性エネルギー線硬化型インク組成物、及び、無機焼成体の製造方法。



WO 2021/005877 A1

## 明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化型インク組成物、及び、無機焼成体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、活性エネルギー線硬化型インク組成物、及び、無機焼成体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、ガラス等の耐熱性基材上に画像を記録することが可能なインクの開発が求められている。要求される性能としては、まず、画像の鮮明性が挙げられる。また、耐熱性基材上にインクを付与してインクの硬化膜を形成させた後、焼成すると、硬化膜が剥がれてしまう場合があり、密着性の向上が要求されている。

[0003] 耐熱性基材上に画像を記録することが可能なインクとして、例えば、特開2001-39008号公報には、顔料、ガラスフリット及びその他のガラス形成成分からなる群から選択される無機固体少なくとも30質量%を含有するカラーペーストが開示されている。特表2012-527521号公報には、銀粉末と、ガラスフリットと、架橋性相転移バインダーと、を含む組成物が開示されている。特開2016-6194号公報には、ガラスフレークと、重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有するインクジェット用光硬化型インク組成物が記載されている。特開2018-188570号公報には、金属化合物を含む無機顔料と、光硬化性樹脂と、光重合開始剤と、分散剤とを含むインクが記載されている。

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特開2001-39008号公報に開示されているカラーペーストは、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含まず、活性エネルギー線硬化型のインクではないため、画像に滲みが生じやすい。ま

た、特表2012-527521号公報では、ウエハ上に高アスペクト比の導体格子線を製造することを目的としており、画像の鮮明性及び密着性には着目していない。また、特開2016-6194号公報には、密着性に優れた画像を形成可能であると記載されているが、インク組成物に紫外線を照射した後における記録媒体との密着性しか評価されていない。インク組成物に紫外線を照射し、さらに焼成した際の密着性については検討されていない。また、特開2018-188570号公報には、所望の画像を精密に印刷することができる旨記載されているが、密着性には着目していない。

[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、本開示によれば、鮮明な画像を記録することができ、かつ、焼成しても基材から剥がれにくい密着性に優れた硬化膜を形成することが可能な活性エネルギー線硬化型インク組成物、及び、無機焼成体の製造方法が提供される。

### 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>無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含み、ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーであり、無機焼成体を製造するために用いられる活性エネルギー線硬化型インク組成物。

<2>単官能エチレン性不飽和モノマーは、単官能N-ビニル化合物を含む少なくとも1種である<1>に記載の活性エネルギー線硬化型インク組成物。

<3>単官能N-ビニル化合物の含有量は、ラジカル重合性モノマーの全量に対して20質量%以上である<2>に記載の活性エネルギー線硬化型インク組成物。

<4>無機顔料の含有量に対するガラスフリットの含有量の比率は、質量基準で0.5以上である<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組成物。

<5>無機顔料とガラスフリットの総含有量は、インク組成物の全量に対し

て10質量%～55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組成物。

<6><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組成物を耐熱性基材上に付与する工程と、活性エネルギー線硬化型インク組成物に活性エネルギー線を照射して耐熱性基材上に硬化膜を形成する工程と、硬化膜が形成された耐熱性基材を焼成して無機焼成体を形成する工程と、を含む無機焼成体の製造方法。

### 発明の効果

[0007] 本開示によれば、鮮明な画像を記録することができ、かつ、焼成しても基材から剥がれにくい密着性に優れた硬化膜を形成することが可能な活性エネルギー線硬化型インク組成物、及び、無機焼成体の製造方法を提供することができる。

### 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組成物、及び、無機焼成体の製造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、「(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。

[0012] [活性エネルギー線硬化型インク組成物]

本開示の活性エネルギー線硬化型インク組成物（以下、単に「インク組成物」という）は、無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含み、ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーである。また、本開示のインク組成物は、無機焼成体を製造するために用いられ、活性エネルギー線の照射により硬化可能なインク組成物である。インク組成物を基材上に付与し、活性エネルギー線を照射すると、基材上にインク組成物が硬化した硬化膜が形成される。無機顔料の種類によって色が決まり、無機顔料を含むインク組成物を用いることにより、基材へ可視画像を記録することができる。そして、硬化膜が形成された基材を焼成すると、無機焼成体を得られる。

[0013] 本開示のインク組成物は、活性エネルギー線の照射により硬化可能なインク組成物である。よって、本開示のインク組成物を用いると、滲みのない鮮明な画像が得られる。

[0014] 従来、硬化性を向上させるために、インク組成物に、重合性基を2つ以上有する多官能モノマーを含有させることが知られている。しかし、多官能モノマーを用いて形成された硬化膜は、焼成すると硬化収縮が起き、硬化膜が基材から剥がれやすい。これに対して、本開示のインク組成物は、ラジカル重合性モノマーを含み、ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーであるため、焼成しても硬化収縮が生じにくい。よって、本開示のインク組成物を用いると、焼成しても硬化膜は基材から剥がれにくく、基材との密着性に優れる。

[0015] すなわち、本開示のインク組成物を用いると、滲みのない鮮明な画像を得

ることができると共に、焼成しても基材から剥がれにくい密着性に優れた硬化膜を形成することができる。

[0016] また、本開示のインク組成物にはガラスフリットが含まれており、硬化膜が形成された基材を焼成するとガラスフリットが溶融する。溶融したガラスフリットは基材との密着性の向上に寄与する。

[0017] 一方、特開2001-39008号公報に開示されているカラーペーストは、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含まず、活性エネルギー線硬化型のインクではないため、画像に滲みが生じやすい。

[0018] 特表2012-527521号公報に開示されている組成物は、銀粉末と、ガラスフリットと、架橋性相転移バインダーとを含む。実施例で用いられている架橋性相転移バインダーは、シクロヘキサジメタノールジアクリレートのみであるため、焼成すると硬化収縮が起き、硬化膜が基材から剥がれやすいと考えられる。

[0019] 特開2016-6194号公報に開示されているインク組成物は、ガラスフレークと、重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する。しかし、このインク組成物は、無機焼成体を製造するために用いられるインク組成物ではないため、インク組成物に紫外線を照射した後に焼成することは想定されていない。

[0020] 特開2018-188570号公報に開示されているインクは、金属化合物を含む無機顔料と、光硬化性樹脂と、光重合開始剤と、分散剤とを含む。特開2018-188570号公報では、所望の画像を精密に印刷することに着目し、密着性には着目していない。実施例のインクには、ガラスフリットが含まれていないため、基材との密着性は不十分であると考えられる。

[0021] 以下、本開示のインク組成物に含まれる各成分について説明する。

[0022] (ラジカル重合性モノマー)

本開示のインク組成物は、ラジカル重合性モノマーを含む。ラジカル重合性モノマーは、後述のラジカル重合開始剤から生じたラジカル的作用によって重合反応が進行してポリマーとなる化合物である。ラジカル重合性モノマ

一は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] ラジカル重合性モノマーは、エチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和モノマーであることが好ましい。エチレン性不飽和モノマーとしては、具体的に、単官能エチレン性不飽和モノマー及び多官能エチレン性不飽和モノマーが挙げられる。

[0024] 本開示では、ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーである。また、ラジカル重合性モノマーの全量に対して、好ましくは65質量%以上、より好ましくは70質量%以上が単官能エチレン性不飽和モノマーである。ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上が単官能エチレン性不飽和モノマーであると、硬化膜が形成された基材を焼成しても、硬化収縮が小さく、硬化膜の剥がれが生じにくい。すなわち、基材との密着性に優れた硬化膜を得ることができる。なお、ラジカル重合性モノマーが全て単官能エチレン性モノマーであってもよい。ラジカル重合性モノマーの全量に対して100質量%が単官能エチレン性不飽和モノマーであってもよい。

[0025] 単官能エチレン性不飽和モノマーとは、エチレン性不飽和基を1つ有する化合物であり、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-ビニル化合物が挙げられる。

[0026] 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-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、tert-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-n-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-tert-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romo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、エチルカルビトール (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、1H, 1H, 2H, 2H-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、グリシジロキシブチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシエチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシプロピル (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、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、4-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、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、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(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、(メタ)アクリル酸(5-エチル-1,3-ジオキサン-5-イル)メチル及びフェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0027] 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。

[0028] 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-t-ブトキシスチレンが挙げられる。

[0029] 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、t-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、クロロエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロロ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。

[0030] 単官能N-ビニル化合物としては、例えば、N-ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム及びN-ビニルピロリドンが挙げられる。

[0031] 単官能エチレン性不飽和モノマーは、基材との密着性に優れた硬化膜を得る観点から、イソボルニル(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、(メタ)アクリル酸(5-エチル-1,3-ジオキサソ-5-イル)メチル、ラウリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸4

-tert-ブチルシクロヘキシル、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、N-ビニル-ε-カプロラクタム及びN-ビニルピロリドンからなる群より選択されることが好ましい。

[0032] また、単官能エチレン性不飽和モノマーは、画像の鮮明性を向上させる観点から、単官能N-ビニル化合物を含む少なくとも1種のモノマーであることが好ましく、より好ましくは単官能N-ビニル化合物を含む少なくとも2種のモノマーである。具体的に、単官能エチレン性不飽和モノマーは、イソボルニル（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、（メタ）アクリル酸(5-エチル-1,3-ジオキサン-5-イル)メチル、ラウリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びエチルカルビトール（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種のモノマーと、単官能N-ビニル化合物と、を含む少なくとも2種のモノマーであることが好ましい。

[0033] 単官能N-ビニル化合物の含有量は、ラジカル重合性モノマーの全量に対して20質量%以上であることが好ましい。単官能N-ビニル化合物の含有量がラジカル重合性モノマーの全量に対して20質量%以上であると、画像の鮮明性を向上させる効果が高い。単官能N-ビニル化合物の含有量の上限値は特に限定されない。インク組成物の保存安定性の観点から、単官能N-ビニル化合物の含有量は、ラジカル重合性モノマーの全量に対して70質量%以下であることが好ましく、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。

[0034] ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上が単官能エチレン性不飽和モノマーであれば、本開示のインク組成物には、単官能エチレン性不飽和モノマー以外に多官能エチレン性不飽和モノマーが含まれていてもよい。多官能エチレン性不飽和モノマーとは、エチレン性不飽和基を2つ以上有する化合物であり、例えば、多官能（メタ）アクリレート及び多官能ビニ

ルエーテルが挙げられる。

[0035] 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、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、ポリエチレングリコールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘプタンジオールジ(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、オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(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、1,6-ヘキサンジオールジ(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。

[0036] 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、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサ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、EO付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、PO付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、EO付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、PO付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、EO付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、PO付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、EO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PO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。

[0037] （無機顔料）

本開示のインク組成物は無機顔料を含む。本開示のインク組成物に含まれる無機顔料の種類は特に限定されない。本開示では、公知の無機顔料を用いることができる。無機顔料としては、例えば、Fe、Co、Mn、Cr、Cu、Ni、Zn、Al、Ti、V、Bi、Si等の元素を含む、Cr、Ni、Zn、Al、Ti等の酸化物及び複合酸化物が挙げられる。具体的に、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、Co-Cr-Ni系複合酸化物、Fe-Mn系複合酸化物、Cu-Cr系複合酸化物、Co-Al系複合酸化物、Co-

Cr-Al系複合酸化物、Co-Al-Si系複合酸化物及びBi-V系複合酸化物が挙げられる。無機顔料は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 無機顔料の平均粒径は特に限定されないが、分散安定性の観点から10nm~50 $\mu$ mであることが好ましく、より好ましくは20nm~30 $\mu$ mである。また、本開示のインク組成物をインクジェット記録方式で吐出する場合には、無機顔料の平均粒径は、吐出安定性の観点から20nm~600nmであることが好ましく、より好ましくは50nm~400nmである。無機顔料の平均粒径は、粒度分布測定装置、例えば、日機装社製の製品名「ナノトラックUPA-EX150」を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定することにより求められるものである。また、無機顔料が分散剤によって被覆されている場合には、無機顔料の平均粒径とは、分散剤に被覆された無機顔料の平均粒径を意味する。

[0039] 無機顔料の含有量は特に限定されないが、ある程度の透過濃度を得る観点から、インク組成物全量に対して1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは2質量%以上である。また、無機顔料の含有量は、吐出安定性の観点から、30質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以下である。

[0040] (ガラスフリット)

本開示のインク組成物はガラスフリットを含む。ガラスフリットとは、粒状、粉状等のガラスのことをいう。本開示のインク組成物に含まれるガラスフリットは、熱(例えば、400 $^{\circ}$ C~1300 $^{\circ}$ C)で熔融して単一の膜になるものであれば特に限定されない。インク組成物にガラスフリットが含まれていることにより、基材上に形成された硬化膜の焼成時の剥がれが抑制される。

[0041] ガラスフリットを構成する成分は特に限定されず、例えば、SiO<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、BaO、SrO、CaO、MgO、BeO、ZnO、PbO、CdO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO、ZrO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、MnO、L

$a_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $TeO_2$ 及び $Lu_2O_3$ が挙げられる。ガラスフリットはこれらの成分を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。

[0042] ガラスフリットの形状は特に限定されず、例えば、略球状、扁平状、板状及び鱗片状が挙げられる。ガラスフリットの平均粒径は特に限定されないが、分散安定性の観点から $10\text{ nm}$ ～ $50\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\text{ nm}$ ～ $30\text{ }\mu\text{ m}$ である。また、本開示のインク組成物をインクジェット記録方式で吐出する場合には、ガラスフリットの平均粒径は、吐出安定性の観点から $20\text{ nm}$ ～ $1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、より好ましくは $50\text{ nm}$ ～ $600\text{ nm}$ である。ガラスフリットの平均粒径は、粒度分布測定装置、例えば、日機装社製の製品名「ナノトラックUPA-EX150」を用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定することにより求められるものである。また、ガラスフリットが分散剤によって被覆されている場合には、ガラスフリットの平均粒径とは、分散剤に被覆されたガラスフリットの平均粒径を意味する。

[0043] ガラスフリットの含有量は特に限定されないが、基材との密着性、及び、硬化膜の耐擦過性の観点から、インク組成物の全量に対して10質量%以上であることが好ましい。また、ガラスフリットの含有量は、吐出安定性の観点から、40質量%以下であることが好ましい。

[0044] 無機顔料の含有量に対するガラスフリットの含有量の比率は、質量基準で0.5以上であることが好ましく、より好ましくは1.0以上である。比率が0.5以上であると、硬化膜の耐擦過性により優れる。比率の上限值は特に限定されない。ある程度の透過濃度を得る観点から、比率は15以下であることが好ましく、より好ましくは10以下である。

[0045] 無機顔料とガラスフリットの総含有量は特に限定されないが、インク組成物の全量に対して10質量%～55質量%であることが好ましく、より好ましくは20質量%～45質量%である。総含有量が10質量%以上であると、基材との密着性により優れた硬化膜を得ることができる。また、総含有量

が55質量%以下であると、吐出安定性に優れる。

[0046] (分散剤)

本開示のインク組成物は分散剤を含む。分散剤は、無機顔料を第1インク組成物中で安定的に分散させる役割を有する。分散剤の種類は特に限定されないが、重量平均分子量が2000以上の高分子分散剤であることが好ましい。具体的に、高分子分散剤は、主鎖又は側鎖に塩基性基を有するポリマーであることが好ましい。塩基性基を有するポリマーとしては、例えば、アミン変性のエチレン性不飽和モノマー由来のポリマー、ポリアミノアミドと酸エステルとの塩、変性ポリエチレンイミン、及び、変性ポリアリルアミンが挙げられる。市販品としては、例えば、Lubrizol社製のSolspereシリーズのポリマーが挙げられる。分散剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、重量平均分子量の測定方法は特に限定されないが、例えばゲル浸透クロマトグラフ(GPC: Gel Permeation Chromatography)により測定することができる。

具体的な測定方法は以下のとおりである。GPCとして、東ソー社製の製品名「HLC-8020GPC」を用い、カラムとして、東ソー社製の製品名「TSKgel、SuperMultipore HZ-H」(4.6mmID×15cm)を3本用い、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用いる。測定は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10 $\mu$ l、測定温度を40 $^{\circ}$ Cとし、IR検出器を用いて行う。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。

[0047] 無機顔料及びガラスフリットの総含有量に対する分散剤の含有量の比率は、質量基準で0.01~1.0であることが好ましく、より好ましくは0.05~0.5である。比率が0.01~1.0であると、無機顔料及びガラスフリットがインク組成物中で安定的に分散され、インク組成物の保存安定

性に優れる。

[0048] (ラジカル重合開始剤)

本開示のインク組成物はラジカル重合開始剤を含む。ラジカル重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤とは、活性エネルギー線の照射によって重合活性種であるラジカルを生成する機能を有する化合物である。本開示において、光重合開始剤は、紫外線の照射によってラジカルを生成する機能を有することがより好ましい。

[0049] 光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンシド系光重合開始剤、分子内水素引き抜き型光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤及びカチオン系光重合開始剤が挙げられる。中でも、光重合開始剤は、アシルホスフィンシド系光重合開始剤、又は分子内水素引き抜き型光重合開始剤が好ましい。アシルホスフィンシド系光重合開始剤としては、例えば、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ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドが挙げられる。また、分子内水素引き抜き型光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン誘導体、チオキサントン誘導体が挙げられる。

[0050] ラジカル重合開始剤の含有量は、インク組成物の全量に対して1質量%～15質量%であることが好ましく、より好ましくは2質量%～10質量%である。

[0051] (その他の成分)

本開示のインク組成物は、無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤以外に、必要に応じて、本開示の効果を損なわない範囲で他の成分を含有することができる。他の成分としては、例えば、界面活性剤及び重合禁止剤が挙げられる。

[0052] (界面活性剤)

本開示のインク組成物は、基材への濡れ性、及び、吐出安定性の観点から、界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、例えば、脂

肪酸塩、高級アルコールのエステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸エステル塩、高級アルコールのリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤；脂肪族アミン塩、4級アンモニウム塩等のカチオン界面活性剤；高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物等のノニオン界面活性剤；及び、アミノ酸型、ベタイン型等の両性界面活性剤が挙げられる。

[0053] また、界面活性剤として、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤も挙げられる。本開示のインク組成物をインクジェット記録方式で吐出する場合には、界面活性剤は、吐出安定性の観点から、シリコーン系界面活性剤であることが好ましく、有機変性ポリシロキサンであることがより好ましい。有機変性ポリシロキサンとは、ポリジメチルシロキサンのメチル基の一部に有機基を導入したポリシロキサンのことをいう。

[0054] 有機変性ポリシロキサンとしては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、フェニル変性ポリジメチルシロキサン、アルコール変性ポリジメチルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン、アラルキル変性ポリジメチルシロキサン、脂肪酸エステル変性ポリジメチルシロキサン、エポキシ変性ポリジメチルシロキサン、アミン変性ポリジメチルシロキサン、アミノ変性ポリジメチルシロキサン及びメルカプト変性ポリジメチルシロキサンが挙げられる。中でも、有機変性ポリシロキサンは、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンが好ましい。

[0055] 界面活性剤の含有量は、インク組成物の全量に対して0.01質量%～3.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%～1.5質量%である。

[0056] (重合禁止剤)

本開示のインク組成物は、保存安定性の観点から、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ニトロソ系重合禁止剤、ヒンダードアミン系重合禁止剤、ヒドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキ

シメトキシフェノール、TEMPO（2，2，2，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）、TEMPO L（4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）及びクペロンA Iが挙げられる。

[0057] 重合禁止剤の含有量は、インク組成物の全量に対して0.01質量%～3.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.05質量%～2.0質量%である。

[0058] （有機溶剤）

本開示のインク組成物は、さらに有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤の含有量は特に限定されないが、インク組成物の全量に対して5.0質量%以下であることが好ましく、より好ましくは3.0質量%以下である。

[0059] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン；メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール；クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤；ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸イソプロピル等のエステル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；及び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート系溶剤が挙げられる。

[0060] （インク組成物の物性）

本開示において、インク組成物の粘度は特に限定されないが、インクジェット記録方式で吐出する場合には、吐出安定性の観点から5 mPa・s～50 mPa・sであることが好ましく、より好ましくは10 mPa・s～40 mPa・s、さらに好ましくは15 mPa・s～30 mPa・sである。なお、インク組成物の粘度は回転式粘度計、例えば、東機産業社製の製品名「VISCOMETER TV-22」を用いて25℃の条件下で測定される

ものである。

[0061] 本開示において、インク組成物の表面張力は特に限定されないが、例えば、 $15\text{ mN/m}$ ～ $50\text{ mN/m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\text{ mN/m}$ ～ $45\text{ mN/m}$ であり、さらに好ましくは $25\text{ mN/m}$ ～ $40\text{ mN/m}$ である。インク組成物の表面張力は、例えば、インク組成物に含有させる界面活性剤の種類及び含有量によって調整することができる。なお、インク組成物の表面張力は表面張力計、例えば、協和界面科学株式会社製の製品名「全自動表面張力計CBVP-Z」を用い、プレート法により $25^\circ\text{C}$ の条件下で測定されるものである。

[0062] <無機焼成体の製造方法>

本開示の無機焼成体の製造方法は、上記インク組成物を耐熱性基材上に付与する工程（インク付与工程）と、インク組成物に活性エネルギー線を照射して耐熱性基材上に硬化膜を形成する工程（活性エネルギー線照射工程）と、硬化膜が形成された耐熱性基材を焼成して無機焼成体を形成する工程と（焼成工程）、を含むことが好ましい。

[0063] （インク付与工程）

本開示の無機焼成体の製造方法では、まず、上記インク組成物を耐熱性基材上に付与する。インク組成物の付与は、塗布法、浸漬法、インクジェット記録方式等の公知の方法を適用して行うことができる。塗布法は、例えば、バーコーター、エクストルージョンコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター又はリバースロールコーターを用いて行われる。本開示では、耐熱性基材上に、精密な画像を記録することが可能であるという観点から、インク組成物をインクジェット記録方式で付与することが好ましい。

[0064] インクジェット記録方式は、通常公知の方式を用いることができ、例えば、静電誘引力を利用してインク組成物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組成物に照射して放射圧を利用してインク

組成物を吐出させる音響インクジェット方式、及びインク組成物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方式が挙げられる。

[0065] 一般に、インクジェット記録装置による画像記録方式には、短尺のシリアルヘッドを用いて画像記録を行うシャトルスキャン方式（「シリアルヘッド方式」ともいう）と、記録媒体の幅方向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て画像記録を行うシングルパス方式（「ラインヘッド方式」ともいう）とがある。シャトルスキャン方式では、シリアルヘッドを記録媒体の幅方向に走査させながら画像記録を行う。これに対して、シングルパス方式では、記録素子の配列方向と直交する方向に記録媒体を走査させることで記録媒体の全面に画像記録を行うことができる。そのため、シングルパス方式では、シャトルスキャン方式と異なり、シリアル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、シングルパス方式では、キャリッジの移動と記録媒体との複雑な走査制御が不要となり、記録媒体のみが移動するので、シャトルスキャン方式と比較して記録速度を上げることができる。

[0066] インクジェットヘッドから吐出されるインク組成物の打滴量は、画質の観点から、2 pL（ピコリットル）～80 pLが好ましく、より好ましくは10 pL～40 pLである。なお、打滴量とは、インクジェット記録方式により1個のノズルから1回に吐出されるインクの体積を意味する。

[0067] インク組成物の付与量は、画像によって適宜調整すればよく、1 g/m<sup>2</sup>～50 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、より好ましくは、5 g/m<sup>2</sup>～30 g/m<sup>2</sup>である。

[0068] インク組成物の吐出における解像度は、100 dpi (dot per inch) × 100 dpi ~ 2400 dpi × 2400 dpiであることが好ましく、より好ましくは、200 dpi × 200 dpi ~ 600 dpi × 600 dpiである。なお、「dpi」とは、25.4 mmあたりのドット数を意味する。

[0069] インク組成物を付与する耐熱性基材は、後述する焼成工程において変形、変質等が生じない基材であれば特に限定されず、例えば、ガラス、セラミック及び金属が挙げられる。

[0070] (活性エネルギー線照射工程)

インク付与工程の後、耐熱性基材上に付与されたインク組成物に活性エネルギー線を照射する。インク組成物に含まれるラジカル重合性モノマーが、活性エネルギー線の照射によって重合し、硬化することにより、耐熱性基材上に硬化膜が形成される。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、可視光線及び電子線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線は、紫外線（以下、「UV」ともいう）が好ましい。

[0071] 紫外線のピーク波長は、例えば、200nm～405nmであることが好ましく、250nm～400nmであることがより好ましく、300nm～400nmであることがさらに好ましい。

[0072] 紫外線は、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{ J}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーで照射されることが適当である。照射時間は、好ましくは0.01秒間～120秒間、より好ましくは0.1秒間～90秒間である。照射条件及び基本的な照射方法は、特開昭60-132767号公報に開示されている照射条件及び照射方法を適用することができる。具体的には、照射方法は、インク組成物の吐出装置を含むヘッドユニットの両側に光源を設け、いわゆるシャトル方式でヘッドユニットと光源を走査する方式、又は駆動を伴わない別の光源によって行われる方式が好ましい。

[0073] 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が広く知られている。また、GaN（窒化ガリウム）系半導体紫外発光デバイスへの置き換えは産業的、環境的にも非常に有用であり、UV-LED（発光ダイオード）及びUV-LD（レーザーダイオード）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、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が好ましい。

[0074] (焼成工程)

活性エネルギー線照射工程の後、硬化膜が形成された耐熱性基材を焼成する。これにより、無機焼成体が形成される。

[0075] 焼成方法は、特に制限されず、通常公知の焼成炉を用いて行うことができる。焼成温度は、耐熱性基材の種類、インク組成物に含まれるガラスフリットの溶融温度等によって適宜調整すればよく、400℃～1300℃であることが好ましい。焼成時間は、溶融温度と共に適宜調整すればよく、特に限定されない。また、溶融温度から室温までの冷却時間は、急な冷却によって耐熱性基材に亀裂等が生じないように適宜調整すればよく、特に限定されない。

## 実施例

[0076] 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。

[0077] [インク組成物の調製]

実施例1～20及び比較例1において、表1及び表2に示す各成分を混合した。混合物をビーズミルで10時間分散して、インク組成物を得た。なお、ガラスフリットは、あらかじめ粉碎処理を行ってから、他の成分と混合した。表1及び表2に記載されている数値の単位はいずれも「質量%」である。

表1及び表2に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

[0078] (1) 無機顔料

- ・ブラック (BK) : Fe-Mn系複合酸化物 (製品名「Black 980」、Shepherd Color社製)
- ・シアン (C) : Co-Cr-Al系複合酸化物 (製品名「Cyan 561」、Shepherd Color社製)
- マゼンタ (M) : Fe酸化物 (製品名「Magenta 307」、She

pherd Color社製)

・イエロー (Y) : Bi-V複合酸化物 (製品名「Yellow 259」、Shepherd Color社製)

・ホワイト (W) : 酸化チタン (製品名「Kronos 2300」、Kronos社製)

[0079] (2) ガラスフリット

・ガラスフリットA : 製品名「フラックス1811」、イザワピグメンツ社製

・ガラスフリットB : 製品名「フラックス1611」、イザワピグメンツ社製

[0080] (3) ラジカル重合性モノマー (表1及び表2中、単に「モノマー」と記載した)

<単官能エチレン性不飽和モノマー>

・NVC : N-ビニル-ε-カプロラクタム (東京化成工業社製)

・NVP : N-ビニル2-ピロリドン (日本触媒社製)

・IBOA : イソボルニルアクリレート (製品名「SR506NS」、Sartomer社製)

・CTFA : アクリル酸(5-エチル-1,3-ジオキサソ-5-イル)メチル (製品名「ビスコート#200」、大阪有機化学社製)

・PEA : 2-フェノキシエチルアクリレート (製品名「SR339A」、Sartomer社製)

・LA : ラウリルアクリレート (製品名「LA」、大阪有機工業社製)

・TBCHA : アクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル (製品名「SR217」、Sartomer社製)

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

・CBA : エチルカルビトールアクリレート (製品名「ビスコート#190」、大阪有機化学社製)

<2官能エチレン性不飽和モノマー>

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

・HDDA：1,6-ヘキサジオールジアクリレート（製品名「SR238」、Sartomer社製）

・DVE-3：トリエチレングリコールジビニルエーテル（製品名「DVE-3」、BASF社製）

・DPGDA：ジプロピレングリコールジアクリレート（製品名「DPGDA」、Polymer Technologies社製）

<3官能エチレン性不飽和モノマー>

・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「SR454」、Sartomer社製）

[0081] (4) 分散剤

分散剤：製品名「Solisperse32000」、Lubrizol社製

[0082] (5) ラジカル重合開始剤（表1及び表2中、単に「重合開始剤」と記載した）

・IRG819：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（製品名「Irgacure 819」、BASF社製）

・TPO：ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド（製品名「Omni-rad TPO」、IGM Resins B.V社製）

・ITX：イソプロピルチオキサントン（製品名「ITX」、Lambson社製）

[0083] (6) 界面活性剤

・ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン（製品名「BYK307」、ビックケミージャパン社製）

[0084] (7) 重合禁止剤

・UV12：トリス（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）

・TEMPOL：4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（東京化成工業社製）

[0085] 表1及び表2に、ラジカル重合性モノマーの全量（質量%）を「モノマーの全量」として記載した。ラジカル重合性モノマー全量に対する単官能エチレン性不飽和モノマーの含有量（質量%）を「単官能モノマーの比率」として記載した。ラジカル重合性モノマー全量に対する単官能N-ビニル化合物の含有量（質量%）を「N-ビニル化合物の比率」として記載した。無機顔料の含有量に対するガラスフリットの含有量の比率を「ガラスフリット／無機顔料」として記載した。無機顔料とガラスフリットの合計含有量（質量%）を「無機顔料+ガラスフリット」として記載した。

[0086] [無機焼成体の製造方法]

調製したインク組成物をUV硬化型インクジェット記録装置（製品名「Acuity EY」、富士フイルム社製）に充填した。解像度を450dpi×450dpiに設定し、軟質ガラス基材（青板ガラス150mm×180mm×1.1mm、セントラル硝子社製）上に9.5g/m<sup>2</sup>の付与量で吐出して、網点率100%のベタ画像を記録し、メタルハライド光源で紫外線を照射し、画像を完全に硬化させた。これにより、軟質ガラス基材上に、インク組成物からなる硬化膜が形成された。硬化膜が形成された軟質ガラス基材を、バッチ式電気炉内にセットし、5時間かけて600℃まで昇温させた。600℃で10分間維持した後、10時間かけて室温まで冷却し、無機焼成体を得た。

[0087] 次に、実施例及び比較例で調製したインク組成物を用いて、吐出安定性、硬化性、密着性及び耐擦過性の評価を行った。評価方法は以下のとおりである。表1及び表2に、評価結果を示す。

[0088] <吐出安定性>

調製したインク組成物をインクジェット記録装置（製品名「DMP-28

31」、富士フイルム社製)に付属のインクカートリッジに充填した。インク組成物を10分間、連続的に吐出した後、不吐出ノズルの個数を数えた。全ノズルの個数に対する不吐出ノズルの個数の割合(%)を算出することにより、吐出安定性を評価した。不吐出ノズルの個数の割合が少ないほど、吐出安定性に優れているという判定である。評価基準は以下のとおりである。A及びBは、実用上問題ないレベルである。なお、不吐出ノズルとは、詰まり等により、インク組成物を吐出することができなくなったノズルのことをいう。

A：不吐出ノズルの個数の割合が10%未満である。

B：不吐出ノズルの個数の割合が10%以上20%未満である。

C：不吐出ノズルの個数の割合が20%以上である。

#### [0089] <硬化性>

焼成する前の、硬化膜が形成された軟質ガラス基材上に、2cm四方のコート紙(製品名「OKトップコート」、王子製紙社製)を載せた。コート紙の上に、200gのステンレス製分銅(新光電子社製)を載せて10分間放置した。10分後、分銅及びコート紙を外し、コート紙を目視で観察することにより、硬化性を評価した。コート紙へインク組成物が付着していないほど、硬化性に優れているという判定である。評価基準は以下のとおりである。A及びBは、実用上問題ないレベルである。なお、本評価は、焼成する前における硬化膜の硬化性を評価したものであるが、硬化性に関する評価が高いほど、焼成後での画像の鮮明性が高い。

A：コート紙にインク組成物が全く付着していない。

B：コート紙にインク組成物が少し付着しているが、試験前と比較して硬化膜の見た目に大きな変化がない。

C：コート紙にインク組成物が多く付着しており、試験前と比較して硬化膜の見た目に大きな変化がある。

#### [0090] <密着性>

得られた無機焼成体を目視で観察することにより、密着性を評価した。硬

化膜が剥離していないほど、密着性に優れているという判定である。評価基準は以下のとおりである。A及びBは、実用上問題ないレベルである。

A：硬化膜が全く剥離していない。

B：硬化膜が少し剥離しているが、試験前と比較して見た目に大きな変化がない

C：硬化膜が剥離しており、試験前と比較して見た目に大きな変化がある。

[0091] <耐擦過性>

得られた無機焼成体を、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、硬化膜の耐擦過性の評価を行った。摩擦子にコート紙を固定し、 $200\text{ g/cm}^2$ の加重条件で、毎分30回往復の速度で50回往復させた。コート紙に硬化膜が付着していないほど、耐摩過性に優れるという判定である。評価基準は、以下のとおりである。A及びBは、実用上問題ないレベルである。

A：往復試験後、コート紙に硬化膜が全く付着していない。

B：往復試験後、コート紙に硬化膜が少し付着しているが、試験前と比較して見た目に大きな変化がない。

C：往復試験後、コート紙に硬化膜が多く付着しており、試験前と比較して見た目に大きな変化がある。

[0092]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
無機顔料	BK	10	10	10	15	15	20	15	-	-	-
	C	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
	M	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-
	Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
	W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ガラスフリット	ガラスフリットA	10	15	20	15	20	20	20	20	-	-
	ガラスフリットB	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20
モノマー	NVC	18.8	17.6	16.5	16.5	15.1	20.0	23.5	15.3	10.0	19.5
	NVP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IBOA	22.4	21.0	17.7	17.7	14.6	18.9	-	6.5	15.8	-
	CTFA	22.5	-	-	-	-	-	15.9	13.0	10.6	2.7
	PEA	-	15.9	12.6	5.6	-	-	-	10.4	-	24.5
	LA	-	-	-	-	-	6.0	-	-	-	-
	TBOHA	-	-	-	-	-	-	9.8	-	-	-
	4-HBA	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-
	CBA	-	-	-	-	-	-	-	-	6.3	-
	SR341	-	3.8	7.0	14.0	10.0	-	-	-	-	-
	HDDA	-	-	-	-	-	-	-	-	6.5	-
	DVE-8	-	-	-	-	9.5	-	-	-	-	-
DPGDA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EOTMPTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	
分散剤		5.9	6.8	7.0	7.0	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
重合開始剤	IRG819	4.0	3.8	3.5	3.5	3.3	3.0	3.3	3.3	3.3	3.3
	TPO	2.2	2.1	2.0	2.0	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8
	ITX	2.4	2.3	2.1	2.1	2.0	1.8	2.0	2.0	2.0	2.0
界面活性剤	BYK307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤	UV12	1.6	1.5	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3
	TEMPOL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
モノマーの全量		63.7	58.3	53.8	53.8	49.2	44.9	49.2	49.2	49.2	49.2
単官能モノマーの比率		100	93.5	87.0	74.0	60.4	100	100	100	86.8	94.9
N-ビニル化合物の比率		29.5	30.2	30.7	30.7	30.7	44.5	47.8	31.1	20.3	39.6
ガラスフリット/無機顔料		1.0	1.5	2.0	1.0	1.3	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3
無機顔料+ガラスフリット		20	25	30	30	35	40	35	35	35	35
評価結果	吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	硬化性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	耐擦適性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0093]

[表2]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例1
無機顔料	BK	-	10	10	20	-	-	-	2	-	10	10
	C	-	-	-	-	3.5	-	-	-	-	-	-
	M	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	Y	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	W	20	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-
ガラスフリット	ガラスフリットA	-	10	10	-	-	30	35	-	-	10	-
	ガラスフリットB	20	-	-	8	40	-	-	7	45	-	10
モノマー	NVC	15.9	-	-	18.8	-	15.9	20.0	17.6	9.0	8.0	16.0
	NVP	-	-	18.8	-	16.5	-	-	-	-	-	-
	IBOA	12.2	11.8	22.4	22.4	18.9	12.2	18.9	21.0	10.0	11.8	18.1
	CTFA	-	29.6	22.5	15.7	-	-	-	19.5	8.4	21.6	-
	PEA	7.8	-	-	-	-	7.8	-	15.9	-	-	-
	LA	-	-	-	-	6.0	-	-	-	-	-	-
	TBOHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4-HBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SR341	-	22.3	-	-	-	-	-	3.8	-	22.3	29.6
	HDDA	-	-	-	-	-	-	6.0	-	-	-	-
	DVE-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DPGDA	9.0	-	-	-	-	9.0	-	-	-	-	-
EOTMPTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
分散剤	7.2	5.9	5.9	7.2	7.2	7.2	7.2	2.8	7.2	5.9	5.9	
重合開始剤	IRG819	3.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	4.0	2.0	4.0	4.0
	TPO	1.7	2.2	2.2	1.7	1.7	1.7	1.7	2.2	1.0	2.2	2.2
	ITX	1.8	2.4	2.4	1.8	1.8	1.8	1.8	2.4	1.0	2.4	2.4
界面活性剤	BYK307	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
重合禁止剤	UV12	1.2	1.6	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6	1.2	1.6	1.6
	TEMPOL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
モノマーの全量	44.9	63.7	63.7	56.9	41.4	44.9	44.9	77.8	27.4	63.7	63.7	
単官能モノマーの比率	80.0	65.0	100	100	100	80.0	86.6	95.1	100	65.0	53.5	
N-ビニル化合物の比率	35.4	0	29.5	33.0	39.9	35.4	44.5	22.6	32.8	12.6	25.1	
ガラスフリット+無機顔料	1.0	1.0	1.0	0.4	11.4	3.0	7.0	3.5	3.0	1.0	1.0	
無機顔料+ガラスフリット	40	20	20	28	44	40	40	9	60	20	20	
評価結果	吐出安定性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
	硬化性	A	B	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	C
	耐擦過性	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	C

[0094] 表1及び表2に示すように、実施例1～実施例20では、インク組成物が、無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含み、ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーであり、硬化性に優れ、鮮明な画像を記録することができ、かつ、焼成しても硬化膜が軟質ガラス基材から剥がれにくく、密着性に優れることが分かった。特に、実施例1～実施例11及び実施例13～実施例19では、インク組成物が単官能N-ビニル化合物を含み、単官能N-ビニル化合物の含有量は、ラジカル重合性モノマーの全量に対して20質量%以上であるため、硬化性により優れ、より鮮明な画像を記録することができることが分かった。実施例1は、実施例5と比較すると、ラジカル重合性モノマーの全量に対する単官能エチレン性不飽和モノマーの含有

量が多いため、密着性により優れる。また、実施例 1 は、実施例 1 4 と比較すると、無機顔料の含有量に対するガラスフリットの含有量が多いため、耐擦過性に優れる。また、実施例 1 は、実施例 1 8 と比較すると、無機顔料とガラスフリットの合計含有量が多いため、密着性に優れる。さらに、実施例 1 は、実施例 1 9 と比較すると、無機顔料とガラスフリットの合計含有量が少いため、吐出安定性に優れる。

[0095] 一方、比較例 1 では、インク組成物が、無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含むものの、単官能エチレン性不飽和モノマーの含有量がラジカル重合性モノマーの全量に対して 60 質量%未満であるため、焼成すると、硬化膜が軟質ガラス基材から剥がれてしまい、密着性に劣ることが分かった。

[0096] 以上より、本開示のインク組成物は、無機焼成体を製造するために用いられ、無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含み、ラジカル重合性モノマーの全量に対して 60 質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーであるため、硬化性に優れ、鮮明な画像を記録することができ、かつ、焼成しても硬化膜が軟質ガラス基材から剥がれにくく、密着性に優れる。

[0097] なお、2019年7月5日に出願された日本国特許出願2019-126174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、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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] 無機顔料、ガラスフリット、分散剤、ラジカル重合性モノマー及びラジカル重合開始剤を含み、  
前記ラジカル重合性モノマーの全量に対して60質量%以上は単官能エチレン性不飽和モノマーであり、無機焼成体を製造するために用いられる活性エネルギー線硬化型インク組成物。
- [請求項2] 前記単官能エチレン性不飽和モノマーは、単官能N-ビニル化合物を含む少なくとも1種である請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インク組成物。
- [請求項3] 前記単官能N-ビニル化合物の含有量は、前記ラジカル重合性モノマーの全量に対して20質量%以上である請求項2に記載の活性エネルギー線硬化型インク組成物。
- [請求項4] 前記無機顔料の含有量に対する前記ガラスフリットの含有量の比率は、質量基準で0.5以上である請求項1～請求項3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組成物。
- [請求項5] 前記無機顔料と前記ガラスフリットの総含有量は、インク組成物の全量に対して10質量%～55質量%である請求項1～請求項4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組成物。
- [請求項6] 請求項1～請求項5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組成物を耐熱性基材上に付与する工程と、  
前記活性エネルギー線硬化型インク組成物に活性エネルギー線を照射して前記耐熱性基材上に硬化膜を形成する工程と、  
前記硬化膜が形成された耐熱性基材を焼成して無機焼成体を形成する工程と、  
を含む無機焼成体の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/018683

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. B41J2/01(2006.01)i, C09D11/101(2014.01)i, B41M5/00(2006.01)i FI: C09D11/101, B41J2/01501, B41J2/01129, B41M5/00120, B41M5/00100, B41M5/00116 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. B41J2/01, C09D11/101, B41M5/00  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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-43472 A (ASAI BUSSAN KK) 25.02.1987 (1987-02-25), claims, examples 1, 2	1, 4, 6 2-6
Y	JP 2017-75251 A (DAINIPPON TORYO CO., LTD.) 20.04.2017 (2017-04-20), claims, paragraphs [0025]-[0031], examples 1-8	1-6
Y	JP 2018-188570 A (NORITAKE CO., LTD.) 29.11.2018 (2018-11-29), claims, paragraphs [0026]-[0036], [0046], [0058], experimental examples 1-3, 5, 12, 13, 15, 21, 23-25, examples	1-6
Y	JP 2009-096962 A (JSR CORPORATION) 07.05.2009 (2009-05-07), claims, paragraphs [0015]-[0021], [0025], examples 1, 2	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24.06.2020		Date of mailing of the international search report 14.07.2020
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/JP2020/018683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-91489 A (LINTEC CORPORATION) 07.04.2005 (2005-04-07), claims, paragraph [0011], examples 1-6	1-6
Y	JP 2006-143819 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 08.06.2006 (2006-06-08), claims, paragraph [0013], examples 1-8	1-6
Y	JP 2005-158295 A (SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 16.06.2005 (2005-06-16), claims, paragraph [0022], examples 1-5	1-6
Y	JP 2002-289039 A (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) 04.10.2002 (2002-10-04), claims, paragraph [0026], examples 1-5	1-6

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

International application No.  
PCT/JP2020/018683

JP 62-43472 A	25.02.1987	(Family: none)
JP 2017-75251 A	20.04.2017	(Family: none)
JP 2018-188570 A	29.11.2018	(Family: none)
JP 2009-096962 A	07.05.2009	(Family: none)
JP 2005-91489 A	07.04.2005	(Family: none)
JP 2006-143819 A	08.06.2006	(Family: none)
JP 2005-158295 A	16.06.2005	(Family: none)
JP 2002-289039 A	04.10.2002	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i                  FI: C09D11/101; B41J2/01 501; B41J2/01 129; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41M5/00 116</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B41J2/01; C09D11/101; B41M5/00</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                  CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 62-43472 A (浅井物産株式会社) 25.02.1987 (1987 - 02 - 25) 特許請求の範囲、実施例 1, 2	1, 4, 6								
Y		2 - 6								
Y	JP 2017-75251 A (大日本塗料株式会社) 20.04.2017 (2017 - 04 - 20) 特許請求の範囲、[0025] ~ [0031]、実施例 1 - 8	1 - 6								
Y	JP 2018-188570 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 29.11.2018 (2018 - 11 - 29) 特許請求の範囲、[0026] ~ [0036]、[0046]、[0058]、 試験例 1 - 3, 5, 12, 13, 15, 21, 23 - 25 実施例	1 - 6								
Y	JP 2009-096962 A (JSR株式会社) 07.05.2009 (2009 - 05 - 07) 特許請求の範囲、[0015] ~ [0021]、[0025]、実施例 1, 2	1 - 6								
Y	JP 2005-91489 A (リンテック株式会社) 07.04.2005 (2005 - 04 - 07) 特許請求の範囲、[0011]、実施例 1 - 6	1 - 6								
Y	JP 2006-143819 A (住友ゴム工業株式会社) 08.06.2006 (2006 - 06 - 08) 特許請求の範囲、[0013]、実施例 1 - 8	1 - 6								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p>									
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	<p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p>									
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	<p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
24.06.2020	14.07.2020									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
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	上條 のぶよ 4Z 9454									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3480									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-158295 A (住友ゴム工業株式会社) 16.06.2005 (2005 - 06 - 16) 特許請求の範囲、 [ 0 0 2 2 ]、実施例 1 - 5	1 - 6
Y	JP 2002-289039 A (大日本印刷株式会社) 04.10.2002 (2002 - 10 - 04) 特許請求の範囲、 [ 0 0 2 6 ]、実施例 1 - 5	1 - 6

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/018683

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 62-43472 A	25.02.1987	(ファミリーなし)	
JP 2017-75251 A	20.04.2017	(ファミリーなし)	
JP 2018-188570 A	29.11.2018	(ファミリーなし)	
JP 2009-096962 A	07.05.2009	(ファミリーなし)	
JP 2005-91489 A	07.04.2005	(ファミリーなし)	
JP 2006-143819 A	08.06.2006	(ファミリーなし)	
JP 2005-158295 A	16.06.2005	(ファミリーなし)	
JP 2002-289039 A	04.10.2002	(ファミリーなし)	