

(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  
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

**WO 2022/070556 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B41J 2/01* (2006.01)      *B41M 5/00* (2006.01)  
*C09D 11/30* (2014.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2021/026684
- (22) 国際出願日:                      2021年7月15日(15.07.2021)
- (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 2020-163388    2020年9月29日(29.09.2020) 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: 竹下 紘平 (**TAKESHITA, Kohei**); 〒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). 鈴木 昭太 (**SUZUKI, Shota**); 〒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, IT, 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:** INK-JET INK AND INK-JET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェットインク及びインクジェット記録方法

(57) **Abstract:** An ink-jet ink which comprises water, a water-soluble organic solvent, and particles comprising a polymer P and a polymerizable monomer M, wherein, when the mass of the contained water-soluble organic solvent and the mass of the contained polymerizable monomer M are expressed by  $W_s$  and  $W_m$ , respectively, then the  $W_s/W_m$  ratio is 1.1 or higher and wherein the HSP distance between the water-soluble organic solvent and the polymerizable monomer M,  $\Delta HSP(s-m)$ , is from  $15.0 \text{ MPa}^{1/2}$  to  $25.0 \text{ MPa}^{1/2}$ ; and an ink-jet recording method.

(57) 要約: 水と、水溶性有機溶剤と、ポリマーP及び重合性モノマーMを含む粒子と、を含有し、水溶性有機溶剤の含有質量を $W_s$ とし、重合性モノマーMの含有質量を $W_m$ とした場合に、 $W_s/W_m$ 比が1.1以上であり、水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ が、 $15.0 \text{ MPa}^{1/2} \sim 25.0 \text{ MPa}^{1/2}$ であるインクジェットインク、並びに、インクジェット記録方法。



WO 2022/070556 A1

## 明 細 書

発明の名称： インクジェットインク及びインクジェット記録方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、インクジェットインク及びインクジェット記録方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来より、インクジェットインク及びインクジェット記録方法について、様々な検討がなされている。

例えば、特許文献1には、プラスチック基材との密着性に優れた画像を形成でき、分散安定性に優れたインクジェットインク組成物として、水と、特定の構造単位及び親水性基を含む鎖状ポリマーを含み、重合性基を含む粒子と、を含有するインクジェットインク組成物が開示されている。

また、特許文献2には、硬化性、埋まり性、密着性、及び吐出安定性に優れたインクジェット記録方法として、被記録媒体に向けて、ヘッドから、溶媒、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有し、上記重合性化合物が上記溶媒に分散した粒子である光硬化型インク組成物の液滴を吐出し着弾させて、画像を形成する第1工程と、上記画像を構成する上記光硬化型インク組成物に含まれる溶媒を蒸発させる第2工程と、上記第2工程後の画像に向けて光を照射する第3工程と、を含み、上記第3工程において照射を開始する際、上記第2工程後の画像を構成する光硬化型インク組成物に含まれる重合性化合物の含有量が、該インク組成物の総質量に対して20～90質量%である、インクジェット記録方法が開示されている。

[0003] 特許文献1：特許第6584677号公報

特許文献2：特許第6047904号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、インクジェットインクの保存安定性、及び、記録される画像の耐擦性をより向上させることが求められる場合がある。

本開示の一態様の目的は、保存安定性及び記録される画像の耐擦性に優れるインクジェットインク、並びに、上記インクジェットインクを用い、耐擦性に優れた画像を記録できるインクジェット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

[0005] 上記課題を解決するための具体的手段は以下の態様を含む。

<1> 水と、水溶性有機溶剤と、ポリマーP及び重合性モノマーMを含む粒子と、を含有し、

水溶性有機溶剤の含有質量を $W_s$ とし、重合性モノマーMの含有質量を $W_m$ とした場合に、 $W_s/W_m$ 比が1.1以上であり、

水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ が、 $15.0 MPa^{1/2} \sim 25.0 MPa^{1/2}$ である、  
インクジェットインク。

<2>  $W_s/W_m$ 比が、2.0~6.0である<1>に記載のインクジェットインク。

<3> 水溶性有機溶剤とポリマーPとのHSP距離である $\Delta HSP(s-p)$ が、 $8.0 MPa^{1/2} \sim 16.0 MPa^{1/2}$ である<1>又は<2>に記載のインクジェットインク。

<4> 水溶性有機溶剤の含有質量を $W_s$ とし、ポリマーPの含有質量を $W_p$ とした場合に、 $W_s/W_p$ 比が、1.0~6.0である<1>~<3>のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

<5> ポリマーPは、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも一方である結合Uを含む<1>~<4>のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

<6> ポリマーPは、ガラス転移温度が $80^\circ C$ 以下である<1>~<5>のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

<7> ポリマーPは、重量平均分子量が $10000 \sim 50000$ である<1>~<6>のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

<8> 重合性モノマーMは、25℃における粘度が10 mPa・s～150 mPa・sであるモノマー（M-1）を含み、

重合性モノマーMの全量中に占めるモノマー（M-1）の割合が、50質量%以上である、

<1>～<7>のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

<9> 水溶性有機溶剤は、沸点が190℃以下である溶剤（S-1）を含み、

水溶性有機溶剤の全量中に占める溶剤（S-1）の割合が、50質量%以上である、

<1>～<8>のいずれか1つに記載のインクジェットインク。

<10> 基材上に、<1>～<9>のいずれか1つに記載のインクジェットインクを、インクジェット法によって付与する工程と、

基材上に付与されたインクジェットインクに対し、活性エネルギー線を照射する工程と、

を含み、

基材上にインクジェットインクが着弾した時点から活性エネルギー線の照射が開始されるまでの時間が、1.00秒以下である、

インクジェット記録方法。

## 発明の効果

[0006] 本開示の一態様によれば、保存安定性及び記録される画像の耐擦性に優れたインクジェットインク、並びに、上記インクジェットインクを用い、耐擦性に優れた画像を記録できるインクジェット記録方法が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0007] 本開示において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

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

本開示中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く、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、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。

本開示において、化学式中の「\*」は、結合位置を表す。

[0008] 本開示において、「画像」の概念には、パターン画像（例えば、文字、記号、又は図形）だけでなく、ベタ画像も包含される。

本開示において、「光」は、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、電子線、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を包含する概念である。

本開示では、紫外線を、「UV (Ultra Violet) 光」ということがある。

本開示では、LED (Light Emitting Diode) 光源から生じた光を、「LED光」ということがある。

本開示において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を包含する概念であり、「(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り、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する概念である。

[0009] [インクジェットインク]

本開示のインクジェットインク（以下、単に「インク」ともいう）は、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマーP及び重合性モノマーMを含む粒子と、を含有し、水溶性有機溶剤の含有質量を $W_s$ とし、重合性モノマーMの含有質量を $W_m$ とした場合に、 $W_s/W_m$ 比が1.1以上であり、水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ が、 $15.0 MPa^{1/2} \sim 25.0 MPa^{1/2}$ である。

[0010] 本開示のインクは、保存安定性及び記録される画像の耐擦性に優れる。

かかる効果が奏される理由は、以下のように推測される。

[0011] 水と、ポリマー及び重合性モノマーを含む粒子と、を含有するインクジェットインクを基材に着弾させ、着弾したインクを、活性エネルギー線の照射及び／又は熱の付与によって硬化させて画像を得る態様の画像記録において、インクの保存安定性、及び、記録される画像の耐擦性を両立させることが求められる場合がある。

具体的には、上記態様の画像記録では、主として粒子内での硬化が進行する一方、粒子間での硬化（即ち、粒子同士の連結）が進行せず、その結果、膜（即ち画像）全体の強度が不足し、画像の耐擦性が不足する場合がある。粒子間での硬化が進行しにくい現象は、インクの着弾から活性エネルギー線の照射開始までの時間を短くした場合（例えば、1.00秒以下とした場合）に特に顕著である。

画像の耐擦性を向上させるためには、基材に付与されたインクにおいて、粒子からの重合性モノマーの染み出しを促進し、これにより、粒子間での硬化を促進し、膜（即ち画像）全体の硬化を促進することが望ましいと考えられる。粒子からの重合性モノマーの染み出しを促進する方法として、水溶性有機溶剤と重合性モノマーとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ を小さくすることにより、基材に付与されたインクの液滴において、粒子からの重合性モノマーの染み出しを促進する方法が考えられる。

しかし、粒子からの重合性モノマーMの染み出しを促進すぎると、基材に付与される前のインク中においても、粒子からの重合性モノマーの染み出しが起こり、その結果、インクの保存安定性が低下する場合がある。

[0012] 上述した問題に関し、本開示のインクでは、 $W_s/W_m$ 比が1.1以上であり、 $\Delta HSP(s-m)$ が $15.0 MPa^{1/2} \sim 25.0 MPa^{1/2}$ である。

本開示のインクでは、 $W_s/W_m$ 比が1.1以上であり（概略的には、粒子中の重合性モノマーMの量に対してある程度多い量の水溶性有機溶剤を含有し）、かつ、 $\Delta HSP(s-m)$ が $25.0 MPa^{1/2}$ 以下であることによ

り、基材上にインクが付与された際に、基材上のインク中において、粒子から重合性モノマーMが染み出しやすくなる。これにより、粒子間での硬化（即ち、粒子同士の連結）が促進され、膜（即ち画像）全体の硬化が促進され、その結果、画像の耐擦性が向上する。

一方、本開示のインクでは、 $\Delta HSP (s-m)$  が  $15.0 MP a^{1/2}$  以上であることにより、基材に付与される前のインク中において粒子から重合性モノマーが染み出すことが抑制され、インクの保存安定性の低下が抑制される。

本開示のインクによれば、以上のようにして、保存安定性及び記録される画像の耐擦性に優れるという効果が奏されることが考えられる。

#### [0013] <Ws/Wm比>

本開示のインクにおいて、水溶性有機溶剤の含有質量をWsとし、重合性モノマーMの含有質量をWmとした場合、Ws/Wm比は、1.1以上である。

Ws/Wm比が1.1以上であることにより、画像の耐擦性が向上する。この理由は、インクが、重合性モノマーMの量に対してある程度多くの量の水溶性有機溶剤を含有することにより、特定粒子からの重合性モノマーMの染み出しが促進されるためと考えられる。

画像の耐擦性をより向上させる観点から、Ws/Wm比は、好ましくは1.3以上であり、より好ましくは1.5以上であり、更に好ましくは2.0以上である。

一方、インクの保存安定性をより向上させる観点から、Ws/Wm比は、好ましくは6.5以下であり、より好ましくは6.3以下であり、更に好ましくは6.0以下である。

Ws/Wm比の特に好ましい範囲の一例として、2.0~6.0が挙げられる。

#### [0014] < $\Delta HSP (s-m)$ >

本開示のインクにおいて、水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP

距離である $\Delta HSP (s-m)$ は、 $15.0 MP a^{1/2} \sim 25.0 MP a^{1/2}$ である。

$\Delta HSP (s-m)$ が $15.0 MP a^{1/2}$ 以上であることにより、インクの保存安定性が向上する。この理由は、特定粒子からの重合性モノマーMの過剰な染み出しが抑制されるためと考えられる。

インクの保存安定性をより向上させる観点から、 $\Delta HSP (s-m)$ は、好ましくは $16.0 MP a^{1/2}$ 以上であり、より好ましくは $17.0 MP a^{1/2}$ 以上である。

$\Delta HSP (s-m)$ が $25.0 MP a^{1/2}$ 以下であることにより、画像の耐擦性が向上する。この理由は、特定粒子からの重合性モノマーMの染み出しが促進されるためと考えられる。

画像の耐擦性をより向上させる観点から、 $\Delta HSP (s-m)$ は、好ましくは $24.0 MP a^{1/2}$ 以下であり、より好ましくは $23.0 MP a^{1/2}$ 以下であり、更に好ましくは $21.0 MP a^{1/2}$ 以下である。

[0015] 本開示における、水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP (s-m)$ は、下記数式(X1)によって求められる値である。

[0016]  $\Delta HSP (s-m) = \sum (\Delta HSP (s_i - m_j) \times M_{s_i} \times M_{m_j}) \dots$   
数式(X1)

[0017] 数式(X1)において、

$i$ 及び $j$ は、それぞれ独立に、1以上の整数を表し、

$M_{s_i}$ は、インクに含有される水溶性有機溶剤の全量に対する $i$ 種類目の溶剤種の質量分率(即ち、0超1未満の値)を表し、

$M_{m_j}$ は、インクに含有される重合性モノマーMの全量に対する $j$ 種類目のモノマー種の質量分率を(即ち、0超1未満の値)表し、

$\Delta HSP (s_i - m_j)$ は、 $i$ 種類目の溶剤種と $j$ 種類目のモノマー種とのHSP距離を表す。

[0018] 例えば、インクに、3種の水溶性有機溶剤として、

水溶性有機溶剤の全量に対する質量分率が0.1である溶剤s1、

水溶性有機溶剤の全量に対する質量分率が0.2である溶剤s2、及び、  
水溶性有機溶剤の全量に対する質量分率が0.7である溶剤s3  
が含有され、かつ、

3種の重合性モノマーMとして、

重合性モノマーMの全量に対する質量分率が0.3であるモノマーm1、  
重合性モノマーMの全量に対する質量分率が0.3であるモノマーm2、及  
び、

重合性モノマーMの全量に対する質量分率が0.4であるモノマーm3  
が含有される場合を想定する。

この場合において、

溶剤s1とモノマーm1とのHSP距離を $\Delta HSP(s1-m1)$ とし、  
溶剤s1とモノマーm2とのHSP距離を $\Delta HSP(s1-m2)$ とし、  
溶剤s1とモノマーm3とのHSP距離を $\Delta HSP(s1-m3)$ とし、  
溶剤s2とモノマーm1とのHSP距離を $\Delta HSP(s2-m1)$ とし、  
溶剤s2とモノマーm2とのHSP距離を $\Delta HSP(s2-m2)$ とし、  
溶剤s2とモノマーm3とのHSP距離を $\Delta HSP(s2-m3)$ とし、  
溶剤s3とモノマーm1とのHSP距離を $\Delta HSP(s3-m1)$ とし、  
溶剤s3とモノマーm2とのHSP距離を $\Delta HSP(s3-m2)$ とし、  
溶剤s3とモノマーm3とのHSP距離を $\Delta HSP(s3-m3)$ とした場  
合、

$\Delta HSP(s-m)$ は、数式(X)により、以下のように算出する。

$$\begin{aligned}
 [0019] \quad & \Delta HSP(s-m) \\
 & = \sum (\Delta HSP(s_i-m_j) \times M_{s_i} \times M_{m_j}) \\
 & = \Delta HSP(s1-m1) \times 0.1 \times 0.3 \\
 & + \Delta HSP(s1-m2) \times 0.1 \times 0.3 \\
 & + \Delta HSP(s1-m3) \times 0.1 \times 0.4 \\
 & + \Delta HSP(s2-m1) \times 0.2 \times 0.3 \\
 & + \Delta HSP(s2-m2) \times 0.2 \times 0.3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \Delta HSP (s_2 - m_3) \times 0.2 \times 0.4 \\
 & + \Delta HSP (s_3 - m_1) \times 0.7 \times 0.3 \\
 & + \Delta HSP (s_3 - m_2) \times 0.7 \times 0.3 \\
 & + \Delta HSP (s_3 - m_3) \times 0.7 \times 0.4
 \end{aligned}$$

[0020] 次に、HSP距離（例えば、 $\Delta HSP (s_i - m_j)$ ）について説明する。

HSP距離は、比較したい2種類の物質（以下、物質1及び物質2とする）の相溶性に相関がある値である。HSP距離が小さい程、物質1と物質2との相溶性が高い。

HSP距離は、物質1及び物質2のそれぞれの $\delta D$ （分散項）（以下、 $\delta D_1$ 及び $\delta D_2$ とする）、 $\delta P$ （分極項）（以下、 $\delta P_1$ 及び $\delta P_2$ とする）、及び $\delta H$ （水素結合項）（以下、 $\delta H_1$ 及び $\delta H_2$ とする）を、下記数式（A）に当てはめることによって求める。ここで、 $\delta D$ （分散項）、 $\delta P$ （分極項）、及び $\delta H$ （水素結合項）は、HSP（即ち、ハンセン溶解度パラメータ）を構成する3つのパラメーターである。

より具体的には、例えば、 $i$ 種類目の溶剤種と $j$ 種類目のモノマー種とのHSP距離である $\Delta HSP (s_i - m_j)$ は、下記数式（A）における、 $\delta D_1$ 、 $\delta P_1$ 、 $\delta H_1$ 、 $\delta D_2$ 、 $\delta P_2$ 、及び $\delta H_2$ に、それぞれ、 $i$ 種類目の溶剤種の分散項、 $i$ 種類目の溶剤種に分極項、 $i$ 種類目の溶剤種の水素結合項、 $j$ 種類目のモノマー種の分散項、 $j$ 種類目のモノマー種に分極項、及び $j$ 種類目のモノマー種の水素結合項を代入することによって求める。

[0021] [数1]

$$\text{HSP距離} = \sqrt{4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2} \quad \dots \text{数式 (A)}$$

[0022] 水溶性有機溶剤又は重合性モノマーMに該当する各化合物における、分散項（ $\delta D$ ）、分極項（ $\delta P$ ）、及び水素結合項（ $\delta H$ ）は、以下のようにして決定する。

各化合物の構造式を、構造式エディタソフト（ChemBioDraw Ultra 13.0）によりSmiles表記に変換する。その後、得ら

れたSmiles表記重合体の結合点\*をXに書き換え、HSPiP (HSPiP 4th edition 4.1.07)のY-MBにより、各化合物の $\delta D$ 、 $\delta P$ 、及び $\delta H$ の値を算出する。

[0023] <Ws/Wp比>

本開示のインクにおいて、水溶性有機溶剤の含有質量をWsとし、ポリマーPの含有質量をWpとした場合、Ws/Wp比は、好ましくは0.9~6.4であり、より好ましくは0.9~6.3であり、更に好ましくは1.0~6.0であり、更に好ましくは1.5~6.0であり、更に好ましくは2.0~6.0である。

Ws/Wp比が0.9以上である場合、画像の耐擦性がより向上する。

Ws/Wp比が6.4以下である場合、インクの保存安定性がより向上する。

[0024] 本開示において、インクに含有されるポリマーPが、後述する中和されているアニオン性基（例えばカルボキシ基の塩（例えば-COONa））を含む場合、Ws/Wp比の算出においては、ポリマーP中の中和されているアニオン性基（例えばカルボキシ基の塩（例えば-COONa））を、中和されていないアニオン性基（例えばカルボキシ基）とみなしてWs/Wp比を算出する。即ち、この場合のWpは、ポリマーP中の中和されているアニオン性基を、中和されていないアニオン性基とみなした場合のポリマーPの含有質量である。

[0025] < $\Delta HSP(s-p)$ >

本開示のインクにおいて、ポリマーPと水溶性有機溶剤とのHSP距離である $\Delta HSP(s-p)$ は、好ましくは $7.0MPa^{1/2} \sim 20.0MPa^{1/2}$ であり、より好ましくは $8.0MPa^{1/2} \sim 16.0MPa^{1/2}$ であり、更に好ましくは $8.5MPa^{1/2} \sim 15.5MPa^{1/2}$ であり、更に好ましくは $9.0MPa^{1/2} \sim 15.0MPa^{1/2}$ である。

$\Delta HSP(s-p)$ が $7.0MPa^{1/2}$ 以上である場合、インクの保存安定性がより向上する。

$\Delta HSP(s-p)$  が  $20.0 MPa^{1/2}$  以下である場合、画像の耐擦性がより向上する。

$\Delta HSP(s-p)$  は、具体的には、下記数式 (X2) によって求められる値である。

[0026] 
$$\Delta HSP(s-p) = \sum (\Delta HSP(s_i - p_k) \times M_{s_i} \times M_{p_k}) \quad \dots$$
  
数式 (X2)

[0027] 数式 (X2) において、

$i$  及び  $k$  は、それぞれ独立に、1以上の整数を表し、

$M_{s_i}$  は、インクに含有される水溶性有機溶剤の全量に対する  $i$  種類目の溶剤種の質量分率を (即ち、0超1未満の値) 表し、

$M_{p_k}$  は、インクに含有されるポリマーPの全量に対する  $k$  種類目のポリマー種の質量分率 (即ち、0超1未満の値) を表し、

$\Delta HSP(s_i - p_k)$  は、 $i$  種類目の溶剤種と  $k$  種類目のポリマー種との HSP 距離を表す。

[0028] 本開示において、インクに含有されるポリマーPが、後述する中和されているアニオン性基 (例えばカルボキシ基の塩 (例えば  $-COONa$ )) を含む場合、 $\Delta HSP(s-p)$  の算出においては、ポリマーP中の中和されているアニオン性基を、中和されていないアニオン性基 (例えばカルボキシ基) とみなして  $\Delta HSP(s-p)$  を算出する。

[0029]  $\Delta HSP(s_i - p_k)$  は、前述の数式 (A) における、 $\delta D_1$ 、 $\delta P_1$ 、 $\delta H_1$ 、 $\delta D_2$ 、 $\delta P_2$ 、及び  $\delta H_2$  に、それぞれ、 $i$  種類目の溶剤種の分散項、 $i$  種類目の溶剤種の分極項、 $i$  種類目の溶剤種の水素結合項、 $k$  種類目のポリマー種の分散項、 $k$  種類目のポリマー種の分極項、及び  $k$  種類目のポリマー種の水素結合項を当てはめることによって求める。

[0030] 水溶性有機溶剤に該当する各化合物 (例えば、 $i$  種類目の溶剤種) における、分散項 ( $\delta D$ )、分極項 ( $\delta P$ )、及び水素結合項 ( $\delta H$ ) は、前述した方法によって決定する。

[0031] ポリマーPに該当する  $k$  種類目のポリマーにおける、

分散項（以下、「 $\delta D$ （ポリマー $k$ ）」とする）、  
分極項（以下、「 $\delta P$ （ポリマー $k$ ）」とする）、及び  
水素結合項（以下、「 $\delta H$ （ポリマー $k$ ）」とする）は、  
Journal of Applied Polymer Science, 12, p.2359(1968)に記載された、K.W  
.SUH及びJ.M.CORBETTの方法に基づいて決定する。

[0032] 詳細には、 $\delta D$ （ポリマー $k$ ）、 $\delta P$ （ポリマー $k$ ）、及び $\delta H$ （ポリマ  
ー $k$ ）は、以下のようにして決定する。

試料（即ち、ポリマー $k$ ）500mgを、テトラヒドロフラン（THF）  
10mLに完全に溶解させ、得られた溶液に脱イオン水を、溶液が濁るまで  
滴下する。溶液が濁った時点の体積分率〔脱イオン水／（脱イオン水+THF）〕  
を、 $V_w$ とする。

試料（即ち、ポリマー $k$ ）500mgを、テトラヒドロフラン（THF）  
10mLに完全に溶解させ、得られた溶液にヘキサンを、溶液が濁るまで滴  
下する。溶液が濁った時点の体積分率〔ヘキサン／（ヘキサン+THF）〕  
を、 $V_h$ とする。

得られた $V_w$ 及び $V_h$ を用い、下記数式（D1）、（P1）、及び（H1）  
により、 $\delta D$ （ポリマー $k$ ）、 $\delta P$ （ポリマー $k$ ）、及び $\delta H$ （ポリマー  
 $k$ ）をそれぞれ決定する。

[0033]  $\delta D$ （ポリマー $k$ ）  

$$= [V_w^{1/2} \times \delta D (W/T) + V_h^{1/2} \times \delta D (H/T)] / [V_w^{1/2} + V_h^{1/2}]$$
 … 数式（D1）  
 $\delta P$ （ポリマー $k$ ）  

$$= [V_w^{1/2} \times \delta P (W/T) + V_h^{1/2} \times \delta P (H/T)] / [V_w^{1/2} + V_h^{1/2}]$$
 … 数式（P1）  
 $\delta H$ （ポリマー $k$ ）  

$$= [V_w^{1/2} \times \delta H (W/T) + V_h^{1/2} \times \delta H (H/T)] / [V_w^{1/2} + V_h^{1/2}]$$

$$V_h^{1/2}]$$

… 数式 (H1)

[0034] 数式 (D1) 中、以下のパラメータは、それぞれ、下記数式によって求められた値である。

$$\begin{aligned} & \delta D (W/T) \\ &= \delta D (THF) \times (1 - V_w) + \delta D (water) \times V_w \\ & \delta D (H/T) \\ &= \delta D (THF) \times (1 - V_h) + \delta D (hexane) \times V_h \\ & \delta P (W/T) \\ &= \delta P (THF) \times (1 - V_w) + \delta P (water) \times V_w \\ & \delta P (H/T) \\ &= \delta P (THF) \times (1 - V_h) + \delta P (hexane) \times V_h \\ & \delta H (W/T) \\ &= \delta H (THF) \times (1 - V_w) + \delta H (water) \times V_w \\ & \delta H (H/T) \\ &= \delta H (THF) \times (1 - V_h) + \delta H (hexane) \times V_h \end{aligned}$$

[0035] 上述の数式において、以下のパラメータとしては、以下の数値を用いる。

$$\begin{aligned} \delta D (THF) &= 16.8 \\ \delta D (water) &= 15.5 \\ \delta D (hexane) &= 14.9 \\ \delta P (THF) &= 5.7 \\ \delta P (water) &= 16 \\ \delta P (hexane) &= 0 \\ \delta H (THF) &= 8 \\ \delta H (water) &= 42.3 \\ \delta H (hexane) &= 0 \end{aligned}$$

[0036] 以下、本開示のインクに含有され得る各成分について説明する。

[0037] <水>

本開示のインクは、水を含む。

本開示のインクの全量に対する水の含有量は、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上であり、さらに好ましくは30質量%以上であり、特に好ましくは50質量%以上である。

本開示のインクの全量に対する水の含有量の上限は、他の成分の含有量に応じて適宜定まるが、例えば99質量%であり、好ましくは95質量%であり、より好ましくは90質量%である。

[0038] <水溶性有機溶剤>

本開示のインクは、水溶性有機溶剤を少なくとも1種含む。

これにより、インクジェットヘッドからのインクの吐出性が確保される。

[0039] 本開示において、「水溶性有機溶剤」における「水溶性」とは、25℃の水100gに対して1g以上溶解する性質を意味する。

水溶性有機溶剤の25℃の水100gに対する溶解量は、好ましくは5g以上、より好ましくは10g以上である。

[0040] インクの全量に対する水溶性有機溶剤の含有量は、好ましくは1質量%～35質量%であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、更に好ましくは8質量%～15質量%であり、更に好ましくは10質量%～20質量%である。

水溶性有機溶剤の含有量が1質量%以上である場合、インクの吐出性がより向上する。

水溶性有機溶剤の含有量が35質量%以下である場合、インクの保存安定性がより向上する。

[0041] 水溶性有機溶剤の具体例は、以下のとおりである。

・アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等）

・多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール

、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-メチルプロパンジオール等)

・多価アルコールエーテル類 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等)

・アミン類 (例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)

・アミド類 (例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等)

・複素環類 (例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等)

・スルホキシド類 (例えば、ジメチルスルホキシド等)

・スルホン類 (例えば、スルホラン等)

・その他（尿素、アセトニトリル、アセトン等）

[0042] （沸点が190℃以下である水溶性有機溶剤（S-1））

本開示のインクにおける水溶性有機溶剤は、沸点が190℃以下である水溶性有機溶剤（S-1）（以下、単に「水溶性有機溶剤（S-1）」ともいう）を少なくとも1種含有することが好ましい。

これにより、記録される画像の耐ブロッキング性がより向上する。

[0043] 本開示において、耐ブロッキング性に優れるとは、画像のブロッキング（即ち、画像上に被接触物を重ねた場合に画像に被接触物が貼り付く現象）が抑制されている性質を意味する。

[0044] 本開示において、沸点は、1気圧（101325Pa）下での沸点を意味する。

[0045] 水溶性有機溶剤（S-1）としては、例えば、プロピレングリコール（沸点188℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点121℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点124℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点133℃）、エチレングリコールモノエチルエーテル（沸点135℃）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点149℃）、エチレングリコールモノプロピルエーテル（沸点151℃）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点170℃）、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点171℃）、2-エチル-1-ヘキサノール（沸点187℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点188℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点162℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点188℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点175℃）、等が挙げられる。

[0046] 画像の耐ブロッキング性をより向上させる観点から、本開示のインクにおける水溶性有機溶剤に占める水溶性有機溶剤（S-1）の割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは70質量%以上である。

本開示のインクにおける水溶性有機溶剤に占める、沸点が190℃以下で

ある水溶性有機溶剤（S-1）の割合は、100質量%であってもよいし、100質量%未満であってもよい。

[0047] インクが水溶性有機溶剤（S-1）を含有する場合、水溶性有機溶剤（S-1）の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは1質量%～35質量%であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、更に好ましくは8質量%～25質量%であり、更に好ましくは10質量%～20質量%である。

[0048] （沸点190℃超の有機溶剤）

本開示のインクにおける水溶性有機溶剤は、沸点が190℃超である水溶性有機溶剤を少なくとも1種含有していてもよい。

[0049] 沸点が190℃超である水溶性有機溶剤としては、例えば、2-メチルー1,3-プロパンジオール（MP diol）（沸点214℃）、エチレングリコール（沸点196℃）、1,2-ブタンジオール（沸点193℃）、グリセリン（沸点290℃）、1,2-ヘキサジオール（沸点223℃）、1,3-プロパンジオール（沸点213℃）、ジエチレングリコール（沸点245℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点230℃）、トリエチレングリコール（沸点285℃）、ジプロピレングリコール（沸点232℃）、トリプロピレングリコール（沸点267℃）、トリメチロールプロパン（沸点295℃）、2-ピロリドン（沸点245℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点243℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点248℃）、等が挙げられる。

[0050] <粒子>

本開示のインクは、ポリマーP及び重合性モノマーMを含む粒子（以下、「特定粒子」ともいう）を少なくとも1種含有する。

本開示のインク中において、ポリマーP及び重合性モノマーMが特定粒子中に含まれていることは、インクの保存安定性に寄与する。

本開示のインクの好ましい態様は、基材上に付与される前のインク中では重合性モノマーMが特定粒子中に留まり、かつ、基材上に付与されたインク中では、重合性モノマーMが特定粒子から染み出す態様である。

## [0051] (ポリマーP)

特定粒子は、ポリマーPを少なくとも1種含む。

ポリマーPは、基材に付与される前のインク中において、重合性モノマーMを特定粒子内に留める役割を担い、これにより、インクの保存安定性を向上させることに寄与する。

## [0052] ポリマーPは、鎖状ポリマーであってもよいし、架橋ポリマーであってもよい。

本開示において、鎖状ポリマーとは、架橋構造を有しないポリマーを意味し、架橋ポリマーとは、架橋構造を有するポリマーを意味する。

鎖状ポリマーは、環状構造を有していてもよいし、分岐構造を有していてもよい。

鎖状ポリマーであるポリマーPを含む特定粒子については、例えば、特許第6584677号公報を参照できる。

ポリマーPが架橋ポリマーである場合の特定粒子の好ましい態様として、架橋ポリマーであるポリマーPからなるシェルと、重合性モノマーを含むコアと、を含むマイクロカプセルが挙げられる。

架橋ポリマーであるポリマーPを含む特定粒子については、例えば、特許第6510681号公報を参照できる。

[0053] -重量平均分子量 ( $M_w$ ) -

ポリマーPの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、好ましくは3000~200000であり、より好ましくは4000~150000であり、更に好ましくは5000~100000であり、更に好ましくは8000~80000であり、更に好ましくは10000~50000である。

ポリマーPの $M_w$ が3000以上である場合、インクの保存安定性がより向上する。この理由は、ポリマーPの $M_w$ が3000以上である場合、基材に付与される前のインク中において、ポリマーPの機能（重合性モノマーMを特定粒子内に留める機能；言い換えれば特定粒子からの重合性モノマーMの染み出しを抑制する機能）がより効果的に発揮されるためと考えられる。

ポリマーPのM<sub>w</sub>が200000以下である場合、画像の耐ブロッキング性がより向上する。この理由は、ポリマーPのM<sub>w</sub>が200000以下である場合、基材に付与されたインクの乾燥過程における流動性の低下（即ち増粘）が抑制され、その結果、インクからの液体成分（即ち、水及び水溶性有機溶剤）の揮発がより促進されるためと考えられる。

[0054] 本開示において、数平均分子量（M<sub>n</sub>）及び重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算で算出された値を意味する。

使用カラムとしては、例えば、TSK gel（登録商標） SuperHZM-H、TSK gel（登録商標） SuperHZ4000、及びTSK gel（登録商標） SuperHZ200（以上、東ソー社製）を用いる。

[0055] -ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）-

ポリマーPのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）には特に制限はない。

ポリマーPの運動性を向上させ、画像の画質をより向上させる（詳細には、画像のざらつきを抑制する）観点から、ポリマーPのT<sub>g</sub>は、好ましくは120℃以下であり、より好ましくは100℃以下であり、更に好ましくは80℃以下であり、更に好ましくは70℃以下である。

一方、ポリマーPのT<sub>g</sub>は、好ましくは0℃以上であり、より好ましくは10℃以上であり、更に好ましくは20℃以上であり、更に好ましくは30℃以上である。

[0056] 本開示において、ポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）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。

ガラス転移温度の具体的な測定は、JIS K 7121（1987年）又はJIS K 6240（2011年）に記載の方法に順じて行う。

本開示におけるガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度（以下、T<sub>i</sub>gと称することがある）である。

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

ガラス転移温度を求める場合、予想される樹脂のガラス転移温度より約50℃低い温度にて装置が安定するまで保持した後、加熱速度：20℃/分で、ガラス転移が終了した温度よりも約30℃高い温度まで加熱し、示差熱分析（DTA）曲線又はDSC曲線を作成する。

補外ガラス転移開始温度（T<sub>ig</sub>）、すなわち、本開示におけるガラス転移温度は、DTA曲線又はDSC曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度として求める。

インクがポリマーPを2種以上含む場合には、ポリマーPのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、個々のポリマーPのガラス転移温度の加重平均値を意味する。

[0057] ポリマーPとしては、ウレタンポリマー、ウレタンウレアポリマー、ウレアポリマー、アクリルポリマー、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。

ここで、ウレタンポリマーとは、ウレタン結合を含み且つウレア結合を含まないポリマーを意味し、ウレアポリマーとは、ウレア結合を含み且つウレタン結合を含まないポリマーを意味し、ウレタンウレアポリマーとは、ウレタン結合とウレア結合とを含むポリマーを意味する。

また、アクリルポリマーとは、アクリル酸、アクリル酸の誘導体（例えば、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸、及びメタクリル酸の誘導体（例えば、メタクリル酸エステル等）からなる群から選択される少なくとも1種を含む原料モノマーの重合体（単独重合体又は共重合体）を意味する。

[0058] ー結合Uー

ポリマーPは、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも一方である結合Uを含むことが好ましい。言い換えれば、ポリマーPは、ウレタンポリマー、ウレタンウレアポリマー、又はウレアポリマーであることが好ましい。

ポリマーPが結合Uを含む場合には、基材に着弾したインク中において、結合U同士の相互作用（例えば水素結合）により、特定粒子同士が相互作用

しやすい。このため、特定粒子から染み出した重合性モノマーMの重合による特定粒子同士の連結がより進行しやすい。これにより、特定粒子間での硬化がより進行しやすくなるので、画像の耐擦性がより向上する。

[0059] 結合Uは、ウレタン結合を含むことが好ましい。

言い換えれば、ポリマーPは、ウレタン結合を含み、かつ、ウレア結合を含まないか、又は、ウレタン結合及びウレア結合を含むことが好ましい。

[0060] ー親水性基ー

ポリマーPは、親水性基を少なくとも1種含むことが好ましい。

これにより、インク中における特定粒子の分散安定性に寄与し、その結果、インクの保存安定性がより向上する。

[0061] インクの保存安定性をより向上させる観点から、親水性基としては、アニオン性基又はノニオン性基が好ましく、アニオン性基がより好ましい。

例えば、同じ分子量のアニオン性基とノニオン性基とを比較した場合、アニオン性基の方が、インクの保存安定性向上の効果に優れる。即ち、アニオン性基（特に好ましくは、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種）は、その分子量が小さい場合においても、インクの保存安定性向上の効果を十分に発揮し得る。

[0062] ノニオン性基としては、ポリエーテル構造を有する基が挙げられ、ポリアルキレンオキシ基を含む1価の基が好ましい。

[0063] アニオン性基は、中和されていてもよいし、中和されていなくてもよい。

中和されていないアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホ基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基、等が挙げられる。

中和されているアニオン性基とは、「塩」の形態（例えば、カルボキシ基の塩（例えば $\text{-COONa}$ ））のアニオン性基を意味する。中和されているアニオン性基としては、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、リン酸基の塩、等が挙げられる。

中和は、例えば、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）、有機アミン（例えば、トリエチルアミン等）を用いて行

うことができる。

[0064] ポリマーPにおける親水性基としては、インクの保存安定性をより向上させる観点から、

アニオン性基が好ましく、

カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、硫酸基、硫酸基の塩、ホスホン酸基、ホスホン酸基の塩、リン酸基、及びリン酸基の塩からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、

カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基及びスルホ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

上述した、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、硫酸基の塩、ホスホン酸基の塩、及びリン酸基の塩における「塩」としては、アルカリ金属塩又は有機アミン塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましい。

アルカリ金属塩におけるアルカリ金属としては、K又はNaが好ましい。

[0065] また、ポリマーPが親水性基としてアニオン性基（例えば、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩からなる群から選択される少なくとも1種）を含む場合において、1gのポリマーP中に含まれるアニオン性基（例えば、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩）の総ミリモル数をポリマーPの酸価とした場合、ポリマーPの酸価は、分散安定性の観点から、 $0.10\text{ mmol/g} \sim 2.00\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.30\text{ mmol/g} \sim 1.50\text{ mmol/g}$ であることがより好ましい。

[0066] また、ポリマーPが親水性基としてアニオン性基を有する場合、ポリマーPにおけるアニオン性基の中和度は、 $50\% \sim 100\%$ が好ましく、 $70\% \sim 90\%$ がより好ましい。

ここで、中和度とは、ポリマーPにおける、「中和されていないアニオン性基（例えばカルボキシ基）の数と中和されているアニオン性基（例えばカルボキシ基の塩）の数との合計」に対する「中和されているアニオン性基の数」の比（即ち、比〔中和されているアニオン性基の数 / (中和されていないアニオン性基の数 + 中和されているアニオン性基の数) 〕）を指す。

ポリマーPにおけるアニオン性基の中和度は、中和滴定によって測定できる。

[0067] ー重合性基ー

特定粒子は、ポリマーPだけでなく、後述する重合性モノマーM（即ち、重合性基を含む化合物）も含む。重合性モノマーMは、膜の耐擦性向上に寄与する。従って、ポリマーPは、必ずしも、重合性基を含んでいる必要はない。

但し、膜の耐擦性をより向上させる観点から、ポリマーPは、重合性基を含んでもよい。

[0068] ポリマーPに含まれ得る重合性基としては、光重合性基又は熱重合性基が好ましい。

光重合性基としては、ラジカル重合性基が好ましく、エチレン性二重結合を含む基がより好ましく、（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、又はビニル基が更に好ましい。ラジカル重合性基としては、ラジカル重合反応性及び形成される膜の硬度の観点から、（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

熱重合性基としては、エポキシ基、オキセタニル基、アジリジニル基、アゼチジニル基、ケトン基、アルデヒド基、又はブロックイソシアネート基が好ましい。

ポリマーPは、重合性基を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

ポリマーPが重合性基を含むことは、例えば、フーリエ変換赤外線分光測定（FT-IR）分析によって確認することができる。

[0069] 1gのポリマーP中のエチレン性二重結合のミリモル数をポリマーPのC=C価とした場合、ポリマーPのC=C価は、画像の硬度をより向上させる観点から、0.05mmol以上が好ましく、0.10mmol/g以上であることがより好ましく、0.30mmol/g以上であることが更に好ましく、0.50mmol/g以上であることが特に好ましい。

ポリマーPのC=C価は、画像の耐水性及び耐アルコール性をより向上させる観点から、0.05mmol以上が好ましく、0.10mmol/g以上であることがより好ましく、0.30mmol/g以上であることが更に好ましく、0.50mmol/g以上であることが更に好ましく、0.60mmol/g以上であることが更に好ましく、0.70mmol/g以上であることが特に好ましい。

一方、インクの経時硬化性向上（即ち、経時によるインクの硬化性の低下抑制）の観点から見ると、ポリマーPのC=C価は、4.00mmol/g以下が好ましく、3.00mmol/g以下がより好ましく、2.00mmol/g以下が更に好ましく、1.50mmol/g以下が特に好ましい。

[0070] ポリマーPは、上述した構造（即ち、結合U、親水性基、及び重合性基）以外のその他の構造を含んでいてもよい。

その他の構造としては、ポリシロキサン結合（即ち、2価のポリシロキサン基）、1価のポリシロキサン基、1価のフッ化炭化水素基、2価のフッ化炭化水素基等が挙げられる。

[0071] −ポリマーPの好ましい構造−

ポリマーPは、好ましくは、イソシアネート化合物（以下、「NCO」ともいう）に由来する構造単位と、活性水素基を含む化合物に由来する構造単位と、を含む。

上記好ましい態様のポリマーPは、イソシアネート化合物のイソシアネート基と、活性水素基を含む化合物の活性水素基と、の反応によって形成された結合Uを含む。

[0072] 活性水素基として、好ましくは、ヒドロキシ基、1級アミノ基、又は2級アミノ基である。

例えば、イソシアネート基とヒドロキシ基との反応により、ウレタン基が形成される。

また、イソシアネート基と、1級アミノ基又は2級アミノ基と、の反応により、ウレア基が形成される。

[0073] 上記好ましい構造を有するポリマーPの原料となるイソシアネート化合物及び活性水素基を含む化合物を、以下、原料化合物と称することがある。

原料化合物としてのイソシアネート化合物は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。

原料化合物としての活性水素基を含む化合物は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。

[0074] 原料化合物としてのイソシアネート化合物のうち少なくとも1種として、2官能以上のイソシアネート化合物が好ましい。

原料化合物としての活性水素基を含む化合物のうち少なくとも1種として、活性水素基を2つ以上含む化合物が好ましい。

[0075] 原料化合物のうち、イソシアネート化合物及び活性水素基を含む化合物のうち少なくとも一方は、親水性基を含むことが好ましい。これにより、親水性基を含むポリマーPを製造し易い。この場合、最終的に得られるポリマーPにおける親水性基のうち少なくとも一部の基は、原料化合物における親水性基が中和された基であってもよい。

より好ましい態様は、原料化合物のうち、活性水素基を含む化合物のうち少なくとも1種が、活性水素基及び親水性基を含む化合物である態様である。

[0076] ポリマーPが重合性基を含む場合、原料化合物のうち、イソシアネート化合物及び活性水素基を含む化合物のうち少なくとも一方は、重合性基を含むことが好ましい。これにより、重合性基を含むポリマーPを製造し易い。

より好ましい態様は、原料化合物のうち、活性水素基を含む化合物のうち少なくとも1種が、活性水素基及び重合性基を含む化合物である態様である。

[0077] 前述したとおり、ポリマーPは、鎖状ポリマーであってもよいし、架橋ポリマーであってもよい。

ポリマーPとしての鎖状ポリマーは、2官能のイソシアネート化合物と、2つの活性水素基を含む化合物と、を反応させることによって製造され得る。

ポリマーPとしての架橋ポリマーは、3官能以上のイソシアネート化合物

と、2つ以上の活性水素基を含む化合物と、を反応させることによって製造され得る。

ポリマーPとしての架橋ポリマーは、2官能のイソシアネート化合物と、3つ以上の活性水素基を含む化合物と、を反応させることによっても製造され得る。

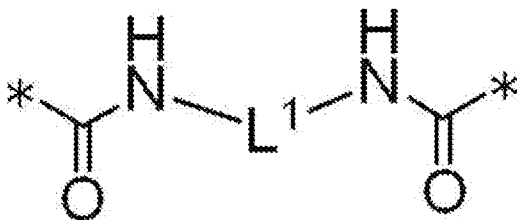
[0078] 以下、好ましい原料化合物について説明する。

[0079] –イソシアネート化合物–

イソシアネート化合物として、好ましくは2官能以上のイソシアネート化合物であり、より好ましくは2官能～6官能のイソシアネート化合物である。

[0080] 原料化合物として2官能のイソシアネート化合物を用いた場合のポリマーPは、2官能のイソシアネート化合物に由来する構造単位である、下記構造単位(P1)を含む。

[0081] [化1]



(P1)

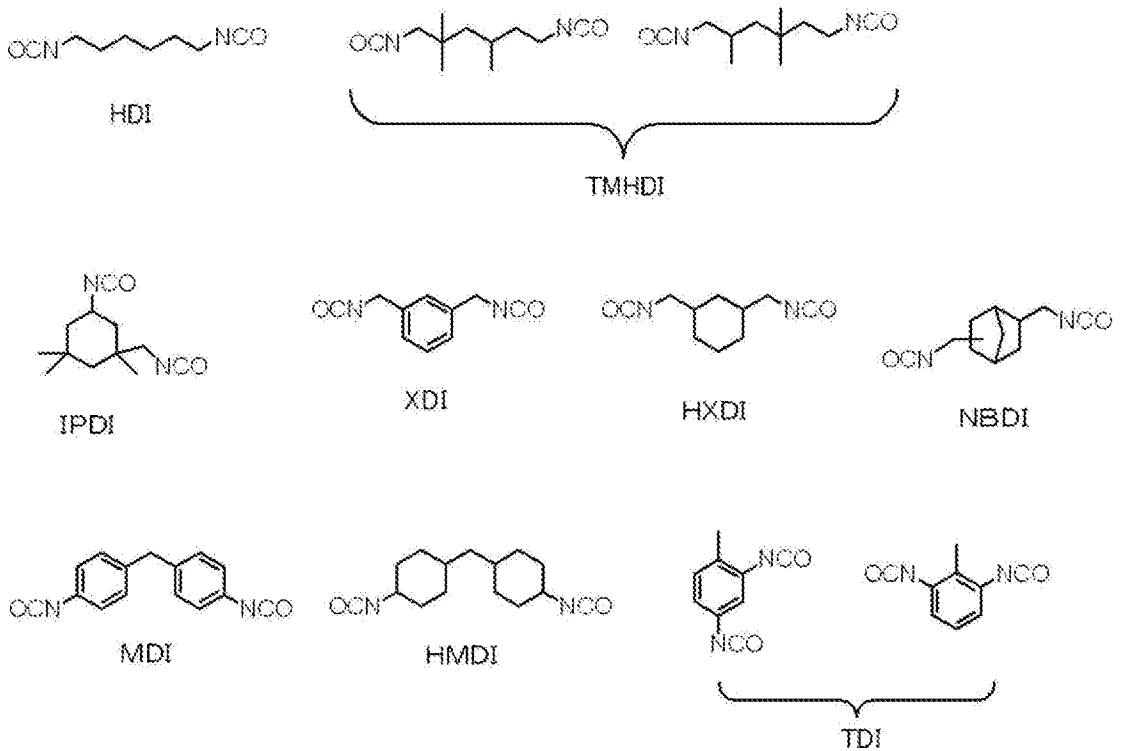
[0082] 構造単位(P1)中、L<sup>1</sup>は、炭素数1～20の2価の有機基を表し、\*は、結合位置を表す。

[0083] L<sup>1</sup>の具体例としては、以下の具体例にかかる2官能のイソシアネート化合物から、2つのイソシアネート基(NCO基)を除いた残基が挙げられる。

[0084] 2官能のイソシアネート化合物の具体例は以下のとおりである。ただし、2官能のイソシアネート化合物は、以下の具体例には限定されない。

[0085]

[化2]



[0086] また、2官能のイソシアネート化合物としては、上記具体例から誘導される2官能のイソシアネート化合物も使用することができる。例えば、デュラネート（登録商標）D101、D201、A101（旭化成株式会社製）などが挙げられる。

[0087] また、3官能以上のイソシアネート化合物は、2官能のイソシアネート化合物からなる群から選択される少なくとも1種と、3つ以上の活性水素基を含む化合物（例えば、3官能以上のポリオール化合物、3官能以上のポリアミン化合物、及び3官能以上のポリチオール化合物）からなる群から選択される少なくとも1種と、の反応生成物であることが好ましい。

3つ以上の活性水素基を含む化合物と反応させる2官能のイソシアネート化合物のモル数（分子数）は、3つ以上の活性水素基を含む化合物における活性水素基のモル数（活性水素基の当量数）に対し、0.6倍以上が好ましく、0.6倍～5倍がより好ましく、0.6倍～3倍が更に好ましく、0.8倍～2倍が更に好ましい。

[0088] 3官能以上のイソシアネート化合物を形成するための2官能のイソシアネ

ート化合物としては、上述した具体例にかかる2官能のイソシアネート化合物が挙げられる。

[0089] 3官能以上のイソシアネート化合物を形成するための、3つ以上の活性水素基を含む化合物としては、国際公開第2016/052053号の段落0057~0058に記載の化合物が挙げられる。

[0090] 3官能以上のイソシアネート化合物としては、アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物、イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物、ビウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物、等が挙げられる。

アダクト型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品としては、タケネート（登録商標）D-102、D-103、D-103H、D-103M2、P49-75S、D-110N、D-120N、D-140N、D-160N（以上、三井化学（株））、デスモジュール（登録商標）L75、UL57SP（住化バイエルウレタン（株））、コロネート（登録商標）HL、HX、L（日本ウレタンポリマー（株））、P301-75E（旭化成（株））等が挙げられる。

イソシアヌレート型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品としては、タケネート（登録商標）D-127N、D-170N、D-170HN、D-172N、D-177N（以上、三井化学（株））、スミジュールN3300、デスモジュール（登録商標）N3600、N3900、Z4470BA（以上、住化バイエルウレタン（株））、コロネート（登録商標）HX、HK（以上、日本ウレタンポリマー（株））、デュラネート（登録商標）TPA-100、TKA-100、TSA-100、TSS-100、TLA-100、TSE-100（以上、旭化成（株））等が挙げられる。

ビウレット型の3官能以上のイソシアネート化合物の市販品としては、タケネート（登録商標）D-165N、NP1100（以上、三井化学（株））、デスモジュール（登録商標）N3200（住化バイエルウレタン（株））、デュラネート（登録商標）24A-100（旭化成（株））等が挙げら

れる。

[0091] 原料化合物としてのイソシアネート化合物のうちの少なくとも1種は、親水性基を含むイソシアネート化合物であってもよい。親水性基を含むイソシアネート化合物については、国際公開第2016/052053号の段落0112～0118及び段落0252～0254を参照できる。

原料化合物としてのイソシアネート化合物のうちの少なくとも1種は、重合性基を含むイソシアネート化合物であってもよい。重合性基を含むイソシアネート化合物については、国際公開第2016/052053号の段落0084～0089、0203、及び0205を参照できる。

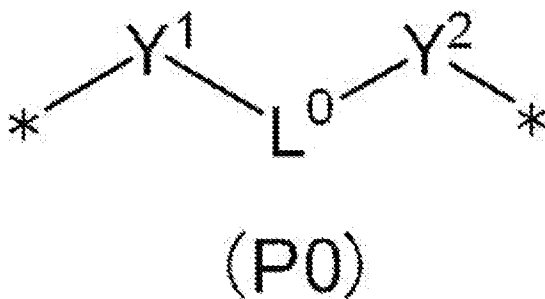
[0092] ー活性水素基を含む化合物ー

活性水素基を含む化合物として、好ましくは、2つ以上の活性水素基を含む化合物である。

2つ以上の活性水素基を含む化合物として、より好ましくは、ポリオール化合物（即ち、ヒドロキシ基を2つ以上有する化合物）又はポリアミン化合物（即ち、アミノ基を2つ以上有する化合物）である。

[0093] 原料化合物として活性水素基及び親水性基を含む化合物を用いた場合のポリマーPは、好ましくは、下記構造単位（P0）を少なくとも1種含む。

[0094] [化3]



[0095] 構造単位（P0）中、

L<sup>0</sup>は、2価の有機基を表し、

\*は、結合位置を表し、

Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は-NR<sup>1</sup>-基を表し、

R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表し、

\*は、結合位置を表す。

[0096] 構造単位(P<sub>0</sub>)中、L<sup>0</sup>で表される2価の有機基は、炭素原子及び水素原子からなる基であってもよいし、炭素原子及び水素原子を含み、かつ、ヘテロ原子(例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等)を含む基であってもよい。

L<sup>0</sup>で表される2価の有機基は、親水性基及び重合性基のうちの少なくとも1つを含んでいてもよい。

L<sup>0</sup>の具体例としては、後述する2つ以上の活性水素基を含む化合物の具体例から、2つの活性水素基を除いた残基が挙げられる。

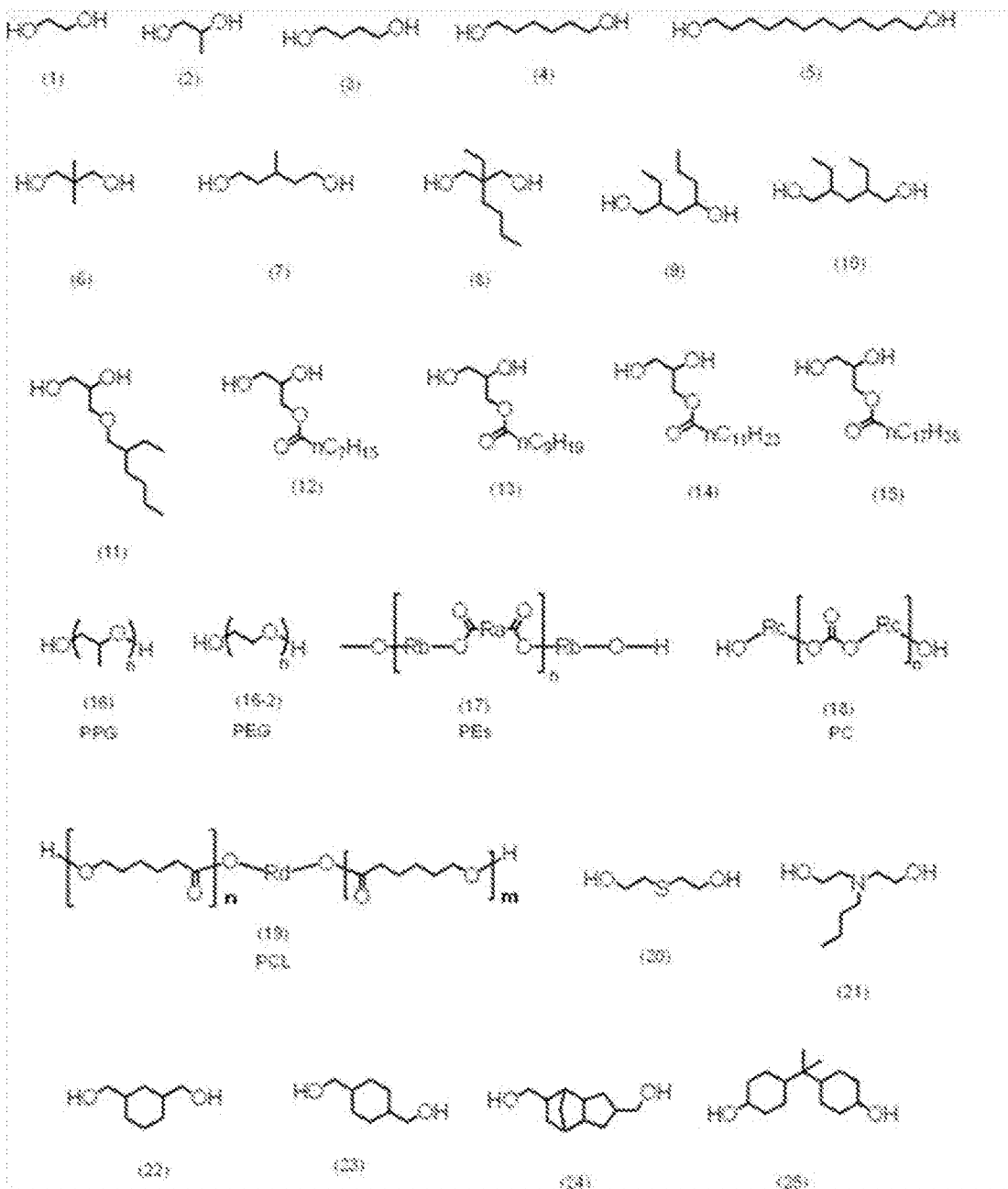
[0097] R<sup>1</sup>としては、水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基がより好ましい。

Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、酸素原子又は-NR<sup>1</sup>-基であることが好ましく、酸素原子であることがより好ましい。

[0098] 以下、活性水素基を含む化合物としてのジオール化合物の具体例を示すが、活性水素基を含む化合物は以下の具体例には限定されない。

[0099]

[化4]



[0100] 化合物 (12) ~ (15) 中、 $nC_7H_{15}$ 、 $nC_9H_{19}$ 、 $nC_{11}H_{23}$ 、及び  $nC_{17}H_{35}$  は、それぞれ、ノルマルヘプチル基、ノルマルノニル基、ノルマルウンデシル基、ノルマルヘプタデシル基を表す。

化合物 (16) PPGは、ポリプロピレングリコールであり、 $n$ は、繰り返し数である。

化合物 (16-2) PEGは、ポリエチレングリコールであり、 $n$ は、繰

り返し数である。

化合物(17) PEsは、ポリエステルジオールであり、 $n$ は、繰返し数であり、 $R_a$ 及び2個の $R_b$ は、それぞれ独立に、炭素数2～25の2価の炭化水素基である。化合物(17) PEs中の $n$ 個の $R_a$ は、同一であっても異なってもよい。化合物(17) PEs中の $(n+1)$ 個の $R_b$ は、同一であっても異なってもよい。

化合物(18) PCは、ポリカーボネートジオールであり、 $n$ は、繰返し数であり、 $(n+1)$ 個の $R_c$ は、それぞれ独立に、炭素数2～12(好ましくは3～8、より好ましくは3～6)のアルキレン基である。化合物(18) PC中の $(n+1)$ 個の $R_c$ は、同一であっても異なってもよい。

化合物(19) PCLは、ポリカプロラクトンジオールであり、 $n$ 及び $m$ は、それぞれ繰返し数であり、 $R_d$ は、炭素数2～25のアルキレン基である。

[0101] ー活性水素基及び重合性基を含む化合物ー

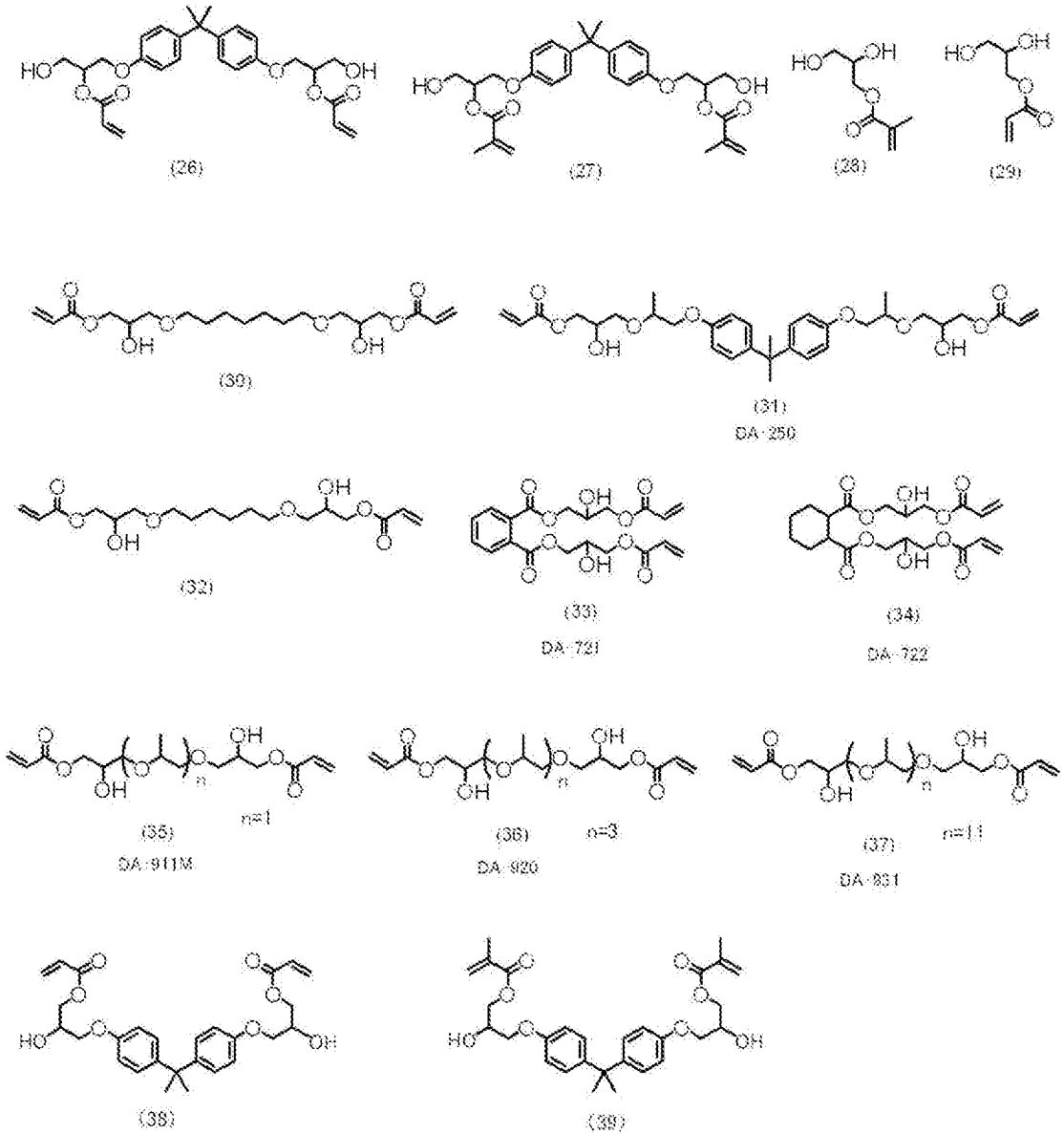
活性水素基を含む化合物としては、活性水素基及び重合性基を含む化合物も挙げられる。

活性水素基及び重合性基を含む化合物は、ポリマーPに重合性基を導入するための化合物(以下、「重合性基導入用化合物」ともいう)として好適である。

[0102] 以下、活性水素基及び重合性基を含む化合物としてのジオール化合物の具体例を示すが、活性水素基及び重合性基を含む化合物は以下の具体例には限定されない。

[0103]

[化5]



[0104] 活性水素基及び重合性基を含む化合物については、国際公開第2016/052053号の段落0075～0089の記載を適宜参照してもよい。

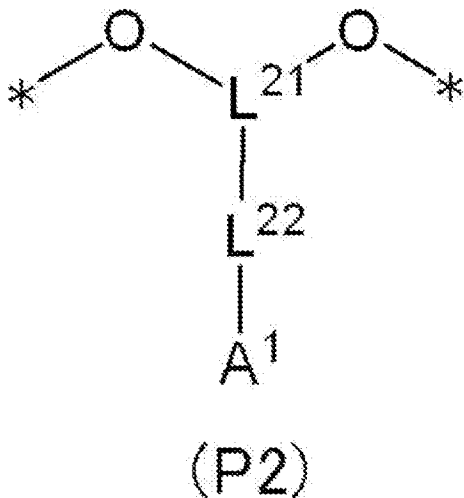
[0105] ー活性水素基及び親水性基を含む化合物ー

活性水素基を含む化合物としては、活性水素基及び親水性基を含む化合物も挙げられる。

活性水素基及び親水性基を含む化合物は、ポリマーPに親水性基を導入するための化合物（以下、「親水性基導入用化合物」ともいう）として好適である。

[0106] 原料化合物として活性水素基及び親水性基を含む化合物を用いた場合のポリマーPは、好ましくは、下記構造単位（P2）を含む。

[0107] [化6]



[0108] 構造単位（P2）中、

$L^{21}$ は、炭素数1～20の3価の有機基を表し、

$L^{22}$ は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基を表し、

$A^1$ は、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、又はスルホ基の塩を表し、

\*は、結合位置を表す。

[0109]  $L^{21}$ で表される炭素数1～20の3価の有機基における炭素数は、2～20が好ましく、3～20がより好ましく、4～20が更に好ましい。

$L^{21}$ で表される3価の有機基としては、3価の炭化水素基、又は、3価の炭化水素基中の少なくとも1つの炭素原子をヘテロ原子（好ましくは、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子）で置き換えた基が好ましい。

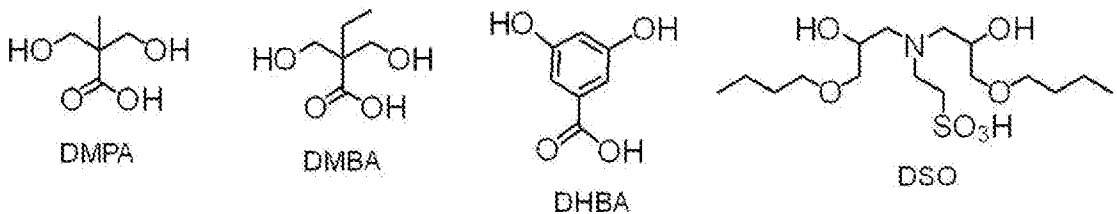
[0110]  $L^{22}$ で表される炭素数1～20の2価の有機基における炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

$L^{22}$ で表される2価の有機基としては、2価の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）、又は、2価の炭化水素基（好ましくはアルキレン基）中の少なくとも1つの炭素原子を、酸素原子又は硫黄原子（好ましくは酸素原子）で置き換えた基が好ましい。

L<sup>22</sup>は、単結合であってもよい。

[0111] 以下、活性水素基及び親水性基を含む化合物の具体例を示すが、活性水素基及び親水性基を含む化合物は以下の具体例には限定されない。以下の具体例中のカルボキシ基及びスルホ基は、それぞれ、中和されていてもよい（即ち、カルボキシ基の塩及びスルホ基の塩であってもよい）。

[0112] [化7]



[0113] 活性水素基及び親水性基を含む化合物については、国際公開第2016/052053号の段落0112～0118及び段落0252～0254の記載を適宜参照できる。

[0114] 特定粒子の全固形分量に対するポリマーPの含有量は、10質量%～90質量%が好ましく、20質量%～80質量%がより好ましく、30質量%～70質量%が更に好ましく、40質量%～60質量%が更に好ましい。

[0115] 本開示において、特定粒子の全固形分量とは、特定粒子から溶媒（即ち、水及び有機溶剤）を除いた全量を意味する。特定粒子が溶媒を含まない場合は、特定粒子の全固形分量は、特定粒子の全量と一致する。

[0116] インクの全量に対するポリマーPの含有量は、0.3質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～15質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が更に好ましい。

[0117] <重合性モノマーM>

特定粒子は、重合性モノマーMを少なくとも1種含む。

重合性モノマーMは、基材上に付与されたインクが硬化する際、特定粒子同士を連結させ、画像の耐擦性を向上させることに寄与する。

特定粒子に含まれる重合性モノマーMは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0118] 特定粒子に含まれる重合性モノマーMとしては、国際公開第2016/052053号の段落0097~0105に記載された化合物を用いてもよい。

[0119] 重合性モノマーMの分子量としては、好ましくは100~4000であり、更に好ましくは100~2000であり、更に好ましくは100~1000であり、更に好ましくは100~900であり、更に好ましくは100~800であり、特に好ましくは150~750である。

[0120] 特定粒子に含まれ得る重合性モノマーMとしては、光重合性モノマーが好ましく、ラジカル重合性モノマーがより好ましい。

ラジカル重合性モノマーは、分子構造中にラジカル重合性基を有する。

ラジカル重合性モノマーのラジカル重合性基の好ましい態様は、前述の、ポリマーPが含み得るラジカル重合性基の好ましい態様と同様である。

[0121] ラジカル重合性モノマーの例としては、アクリレート化合物、メタクリレート化合物、スチレン化合物、ビニルナフタレン化合物、N-ビニル複素環化合物、不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、及び不飽和ウレタンが挙げられる。

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化合物が好ましい。

特定粒子がラジカル重合性モノマーを含む場合、特定粒子は、ラジカル重合性モノマーを1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。

[0122] アクリレート化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、トリデシルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート (PEA)、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、オリゴエステルアクリレート、エポキシアクリレート、イソボルニルアクリレート (IBOA)、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、環状トリメチロールプロ

パンフォルマルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、イソアミルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソステアリルアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロフタル酸、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビニルエーテルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシフタル酸、2-アクリロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ラクトン変性アクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリルアミド、置換アクリルアミド(例えば、N-メチロールアクリルアミド、及びジアセトンアクリルアミド)等の単官能のアクリレート化合物；

[0123] ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(HDDA)、1,9-ノナンジオールジアクリレート(NDDA)、1,10-デカンジオールジアクリレート(DDDA)、3-メチルペンタジオールジアクリレート(3MPDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド(EO)付加物ジアクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキシド(PO)付加物ジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、アルコキシ化ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、アルコキシ化シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ヘキサンジオールジアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート (TPGDA)、ネオペンチルグリコールプロピレンオキシド付加物ジアクリレート等の2官能のアクリレート化合物；

[0124] トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート等の3官能以上のアクリレート化合物などが挙げられる。

[0125] メタクリレート化合物としては、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレー

- ト、シクロヘキシルメタクリレート等の単官能のメタクリレート化合物；
- [0126] ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、テトラエチレングリコールジメタクリレート等の2官能のメタクリレート化合物などが挙げられる。
- [0127] スチレン化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、p-メチル- $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メトキシ- $\beta$ -メチルスチレン等が挙げられる。
- [0128] ビニルナフタレン化合物としては、1-ビニルナフタレン、メチル-1-ビニルナフタレン、 $\beta$ -メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等が挙げられる。
- [0129] N-ビニル複素環化合物としては、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルアセトアニリド、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルコハク酸イミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール等が挙げられる。
- [0130] その他のラジカル重合性のモノマーとしては、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミドが挙げられる。
- [0131] これらのラジカル重合性モノマーの中でも、2官能以下のラジカル重合性モノマーとしては、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、1, 9-ノナンジオールジアクリレート(NDDA)、1, 10-デカンジオールジアクリレート(DDDA)、3-メチルペンタジオールジアクリレート(3MPDDA)、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート(TPGDA)、シクロヘキサノンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ヘキサンジ

オールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、及びポリプロピレングリコールジアクリレートから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

また、3官能以上のラジカル重合性モノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、及びプロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0132] 特定粒子は、2官能以下のラジカル重合性モノマーと3官能以上のラジカル重合性モノマーとの組合せを含んでもよい。この場合、主として2官能以下のラジカル重合性モノマーが、膜と基材との密着性をより向上させ、主として3官能以上のラジカル重合性モノマーが、膜の硬度をより向上させる。

2官能以下のラジカル重合性モノマーと3官能以上のラジカル重合性モノマーとの組合せとしては、2官能のアクリレート化合物と3官能のアクリレート化合物との組合せ、2官能のアクリレート化合物と5官能のアクリレート化合物との組み合わせ、単官能のアクリレート化合物と4官能のアクリレート化合物との組み合わせ、などが挙げられる。

[0133] 膜と基材との密着性をより向上させる観点から、特定粒子に含まれ得るラジカル重合性モノマーの少なくとも1種は、環状構造を有するラジカル重合性モノマー（以下、「環状ラジカル重合性モノマー」ともいう）であること

が好ましい。

環状ラジカル重合性モノマーとしては、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリスー（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート、等が挙げられる。

また、以下で説明する、2官能以上の環状ラジカル重合性モノマーも挙げられる。

[0134] 膜と基材との密着性を更に向上させる観点から、特定粒子に含まれ得るラジカル重合性モノマーの少なくとも1種は、一分子中に、1つ以上の環状構造と、2つ以上の（メタ）アクリロイル基と、を含む重合性モノマー（以下、「2官能以上の環状ラジカル重合性モノマー」ともいう）であることが好ましい。

2官能以上の環状ラジカル重合性モノマーとしては、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド（EO）付加物ジ（メタ）アクリレート、  
、  
ビスフェノールAプロピレンオキシド（PO）付加物ジ（メタ）アクリレート、  
エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、  
アルコキシ化ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、  
アルコキシ化シクロヘキサノンジメタノールジ（メタ）アクリレート、  
シクロヘキサノンジメタノールジ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

[0135] 特定粒子がラジカル重合性モノマーを含む場合、このラジカル重合性モノマー全体に占める2官能以上の環状ラジカル重合性モノマーの割合は、10質量%~100質量%が好ましく、30質量%~100質量%がより好ましく、40質量%~100質量%が特に好ましい。

[0136] 上記に挙げたラジカル重合性モノマーの他にも、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、（1981年大成社）；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」（1985年、高分子刊行会）；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、（1989年、シーエムシー）；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、（1988年、日刊工業新聞社）等に記載の市販品、並びに、業界で公知のラジカル重合性及び架橋性のモノマーを用いることができる。

[0137] 特定粒子の全固形分量に対する重合性モノマーMの含有量は、10質量%～90質量%が好ましく、20質量%～80質量%がより好ましく、30質量%～70質量%が更に好ましく、40質量%～60質量%が更に好ましい。

[0138] インクの全量に対する重合性モノマーMの含有量は、0.3質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～15質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が更に好ましい。

[0139] 重合性モノマーMは、25℃における粘度が10mPa・s～150mPa・sであるモノマー（M-1）を含むことが好ましい。

モノマー（M-1）の上記粘度が150mPa・s以下であることにより、基材上において、特定粒子からの重合性モノマーM（この場合、モノマー（M-1））の染み出しがより促進され、その結果、画像の耐擦性がより向上する。

モノマー（M-1）の上記粘度が10mPa・s以上であることにより、インクの保存安定性がより向上する。

[0140] モノマー（M-1）としては、25℃における粘度が10mPa・s～150mPa・sである重合性モノマーであればよい。

モノマー（M-1）としては、上記で例示したラジカル重合性モノマーの中から、25℃における粘度が10mPa・s～150mPa・sであるものを適宜選択して用いることができる。

ここで、重合性モノマーの粘度は、粘度計を用いて測定される値である。

粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22（東機産業（株））を用いることができる。

[0141] インクの保存安定性及び画像の耐擦性をより向上させる観点から、重合性モノマーMの全量中に占めるモノマー（M-1）の割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは70質量%以上である。

本開示のインクにおける重合性モノマーMの全量中に占めるモノマー（M-1）の割合は、100質量%であってもよいし、100質量%未満であってもよい。

[0142] 重合性モノマーMがモノマー（M-1）を含む場合、モノマー（M-1）の含有量は、インクの全量に対し、0.3質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～15質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が更に好ましい。

[0143] 重合性モノマーMとしてのラジカル重合性モノマーとしては、特開平7-159983号公報、特公平7-31399号公報、特開平8-224982号公報、特開平10-863号公報、特開平9-134011号公報、特表2004-514014号公報等の各公報に記載のラジカル重合性モノマーも挙げられる。

ラジカル重合性モノマーの市販品の例としては、AH-600（2官能）、AT-600（2官能）、UA-306H（6官能）、UA-306T（6官能）、UA-306I（6官能）、UA-510H（10官能）、UF-8001G（2官能）、DAUA-167（2官能）、ライトアクリレートNPA（2官能）、ライトアクリレート3EG-A（2官能）（以上、共栄社化学（株））、SR339A（PEA、単官能）、SR506（IBOA、単官能）、CD262（2官能）、SR238（HDDA、2官能）、SR341（3MPDDA、2官能）、SR508（2官能）、SR306H（2官能）、CD560（2官能）、SR833S（2官能）、SR444（3官能）、SR454（3官能）、SR492（3官能）、SR499

(3官能)、CD501 (3官能)、SR502 (3官能)、SR9020 (3官能)、CD9021 (3官能)、SR9035 (3官能)、SR494 (4官能)、SR399E (5官能) (以上、サートマー社)、A-NO D-N (NDDA、2官能)、A-DOD-N (DDDA、2官能)、A-200 (2官能)、APG-400 (2官能)、A-BPE-10 (2官能)、A-BPE-20 (2官能)、A-9300 (3官能)、A-9300-1CL (3官能)、A-TMPT (3官能)、A-TMM-3L (3官能)、A-TMMT (4官能)、AD-TMP (4官能) (以上、新中村化学工業(株))、UV-7510B (3官能) (日本合成化学(株))、KAYARAD DPCA-30 (6官能)、KAYARAD DPEA-12 (6官能) (以上、日本化薬(株))等が挙げられる。

その他、ラジカル重合性モノマーとしては、NPGPODA (ネオペンチルグリコールプロピレンオキシド付加物ジアクリレート)、SR531、SR285、SR256 (以上、サートマー社)、A-DHP (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業(株))、アロニックス (登録商標) M-156 (東亜合成(株))、V-CAP (BASF社)、ビスコート#192 (大阪有機化学工業(株))等の市販品を好適に用いることができる。

[0144] <ラジカル重合開始剤>

特定粒子は、ラジカル重合開始剤の少なくとも1種を含んでもよい。

本開示において、ラジカル重合開始剤とは、光を吸収してラジカルを生成する化合物を意味する。

但し、光を吸収してラジカルを生成する化合物であって、かつ、前述の光酸発生剤にも該当する化合物は、本開示にいうラジカル重合開始剤の概念には含まれない。

[0145] 特定粒子が重合性モノマーとしてラジカル重合性モノマーを含む場合には、特定粒子は、ラジカル重合開始剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

これにより、形成された膜の耐摩擦性及び密着性がより向上する。

この理由は、ラジカル重合性モノマーにおけるラジカル重合性基と、ラジカル重合開始剤と、の距離が近くなり、膜の硬化感度（以下、単に「感度」ともいう。）が向上するためと考えられる。

[0146] また、特定粒子がラジカル重合開始剤を含む場合、従来、高感度ではあるが水への分散性が低い又は溶解性が低いために用いることが難しかったラジカル重合開始剤（例えば、水への溶解度が25℃において1.0質量%以下であるラジカル重合開始剤）を用いることができる。これにより、使用するラジカル重合開始剤の選択の幅が広がり、ひいては、用いられる光源の選択の幅も広がる。このため、従来よりも硬化感度が向上し得る。

上述の、高感度ではあるが水への分散性が低い又は溶解性が低いために用いることが難しかったラジカル重合開始剤として、具体的には、後述のカルボニル化合物及びアシルホスフィンオキシド化合物が挙げられ、アシルホスフィンオキシド化合物が好ましい。

このように、本開示の水分散物及びインクでは、水に対する溶解性が低い物質を特定粒子に含ませることにより、水系の組成物である本開示の水分散物及びインク中に含有させることができる。

[0147] また、特定粒子がラジカル重合開始剤を含む態様の水分散物及びインクは、従来の光硬化性組成物と比較して、保存安定性にも優れる。この理由は、ラジカル重合開始剤が特定粒子に含まれていることにより、ラジカル重合開始剤の凝集又は沈降が抑制されるためと考えられる。

[0148] ラジカル重合開始剤としては、例えば、国際公開第2016/052053号の段落0091～0094の記載を適宜参照できる。

[0149] ラジカル重合開始剤としては、（a）芳香族ケトン等のカルボニル化合物又は（b）アシルホスフィンオキシド化合物がより好ましく、具体的には、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（例えば、BASF社製のIRGACURE（登録商標）819）、2-（ジメチルアミン）-1-（4-モルホリノフェニル）-2-ベンジル-1-

ブタノン（例えば、BASF社製のIRGACURE（登録商標）369）、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン（例えば、BASF社製のIRGACURE（登録商標）907）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えば、BASF社製のIRGACURE（登録商標）184）、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド（例えば、DAROCUR（登録商標）TPO、LUCIRIN（登録商標）TPO（いずれもBASF社製））などが挙げられる。

これらの中でも、感度向上の観点及びLED光への適合性の観点等から、内包光重合開始剤としては、(b) アシルホスフィンオキシド化合物が好ましく、モノアシルホスフィンオキシド化合物（特に好ましくは、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド）、又は、ビスアシルホスフィンオキシド化合物（特に好ましくは、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）がより好ましい。

LED光の波長としては、355nm、365nm、385nm、395nm、又は405nmが好ましい。

[0150] ラジカル重合開始剤を含む態様の特定粒子は、例えば、ポリマーP（又は、ポリマーPを製造するための原料化合物）、ラジカル重合性モノマー、及び光重合開始剤を含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造することができる。

[0151] ラジカル重合開始剤の含有量は、特定粒子の全固形分量に対して、好ましくは0.1質量%~15質量%であり、より好ましくは0.5質量%~10質量%であり、さらに好ましくは1質量%~6質量%である。

[0152] (増感剤)

特定粒子は、増感剤の少なくとも1種を含んでもよい。

特定粒子が光重合開始剤の少なくとも1種を含む場合には、特定粒子は、増感剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

特定粒子が増感剤を含有すると、活性エネルギー線照射による光重合開始

剤の分解がより促進され得る。

増感剤は、特定の活性エネルギー線を吸収して電子励起状態となる物質である。電子励起状態となった増感剤は、光重合開始剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱等の作用を生じる。これにより、光重合開始剤の化学変化、即ち、分解、ラジカル、酸又は塩基の生成等が促進される。

[0153] 増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アントラキノン、3-アシルクマリン誘導体、ターフェニル、スチリルケトン、3-(アロイルメチレン)チアゾリン、ショウノウキノン、エオシン、ローダミン、エリスロシン等が挙げられる。

また、増感剤としては、特開2010-24276号公報に記載の一般式(i)で表される化合物、特開平6-107718号公報に記載の一般式(1)で表される化合物等も好適に使用できる。

上記の中でも、増感剤としては、LED光への適合性及び光重合開始剤との反応性の観点から、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、及びベンゾフェノンから選ばれる少なくとも1種が好ましく、チオキサントン及びイソプロピルチオキサントンから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、イソプロピルチオキサントンが更に好ましい。

特定粒子が増感剤を含む場合、増感剤を1種単独で含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。

[0154] 特定粒子が増感剤を含む場合、増感剤の含有量は、特定粒子の固形分量に対し、0.1質量%~20質量%であることが好ましく、0.2質量%~15質量%であることがより好ましく、0.3質量%~10質量%であることが更に好ましい。

[0155] 光重合開始剤及び増感剤を含む特定粒子は、例えば、ポリマーP(又は、ポリマーPを製造するための原料化合物)、ラジカル重合性モノマー、光重合開始剤及び増感剤を含む油相成分と、水相成分と、を混合した混合物を乳化させることによって製造することができる。

[0156] (その他の成分)

特定粒子は、上述した成分以外のその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては、例えば、ポリシロキサン結合（即ち、2価のポリシロキサン基）、1価のポリシロキサン基、1価のフッ化炭化水素基、及び2価のフッ化炭化水素基からなる群から選択される少なくとも1種を含む化合物が挙げられる。

[0157]（特定粒子の水分散物の製造方法）

本開示のインクは、上述した特定粒子と水とを含有する特定粒子の水分散物を製造し、得られた水分散物に対し、必要に応じその他の成分を添加して製造できる。

また、本開示のインクは、特定粒子の水分散物の一形態であることから、インクの組成によっては、特定粒子の水分散物として直接的に（即ち、他の成分を添加せずに）インクを製造することもできる。

特定粒子の水分散物を製造する方法には特に制限はない。

特定粒子の水分散物を製造する方法として、以下の製法A及び製法Bが挙げられる。

[0158]－製法A－

製法Aは、有機溶剤、ポリマーP、及び重合性モノマーを含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合し、乳化させることにより、特定粒子の水分散物を得る工程を有する。

製法Aは、鎖状ポリマーである態様のポリマーPを含む特定粒子の水分散物の製造方法として好適である。

製法Aについては、特許第6584677号公報等の公知文献を参照できる。

[0159]－製法B－

製法Bは、有機溶剤、ポリマーPの原料化合物（例えば、3官能以上のイソシアネート化合物、2つ以上の活性水素基を有する化合物、等）、及び重合性モノマーを含む油相成分と、水を含む水相成分と、を混合し、乳化させることにより、特定粒子の水分散物を得る工程を有する。

製法Bは、架橋ポリマーである態様のポリマーPを含む特定粒子（例えば、マイクロカプセル）の水分散物の製造方法として好適である。

製法Bについては、国際公開第2016/052053号等の公知文献を参照できる。

[0160]（色材）

本開示のインクは、色材を少なくとも1種含有するインク（いわゆる「着色インク」）であってもよいし、色材を含有しないインク（いわゆる「クリアインク」）であってもよい。

インクが色材を含有する場合、色材は、特定粒子の外部に含有されること（即ち、特定粒子が色材を含まないこと）が好ましい。

色材としては、特に制限はなく、顔料、水溶性染料、分散染料等の公知の色材から任意に選択して使用することができる。この中でも、耐候性に優れ、色再現性に富む点から、顔料を含むことがより好ましい。

[0161] 顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知の有機顔料及び無機顔料などが挙げられる。また、顔料としては、染料で染色した樹脂粒子、市販の顔料分散体、表面処理された顔料（例えば、顔料を分散媒として水、液状化合物、不溶性の樹脂等に分散させたもの、及び、樹脂、顔料誘導体等で顔料表面を処理したもの等）も挙げられる。

有機顔料及び無機顔料としては、例えば、黄色顔料、赤色顔料、マゼンタ顔料、青色顔料、シアン顔料、緑色顔料、橙色顔料、紫色顔料、褐色顔料、黒色顔料、白色顔料等が挙げられる。

[0162] 色材として顔料を用いる場合には、必要に応じて顔料分散剤を用いてもよい。

また、色材として顔料を用いる場合には、顔料として、顔料粒子表面に親水性基を有する自己分散顔料を用いてもよい。

色材及び顔料分散剤については、特開2014-040529号公報の段落0180～0200、国際公開第2016/052053号の段落012

2～0129を適宜参照することができる。

[0163] 本開示のインクが色材を含有する場合、色材の含有量は、インク全量に対し、0.1質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～10質量%がより好ましく、0.5質量%～5質量%が特に好ましい。

[0164] (その他の成分)

本開示のインクは、必要に応じて、上記で説明した以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分は、特定粒子に含まれていてもよいし、特定粒子に含まれていなくてもよい。

本開示のインクは、特定粒子に含まれていてもよいし、特定粒子に含まれていなくてもよい成分として、界面活性剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤等を含有してもよい。

また、本開示のインクは、必要に応じ、特定粒子の外部に、水溶性重合性モノマー、水溶性光重合開始剤、水溶性樹脂等を含有していてもよい。

これらの成分については、例えば、国際公開第2016/052053号の段落0134～0157を参照することができる。

[0165] (インクの好ましい製造方法)

本開示のインクを製造する方法には特に制限はないが、好ましくは、

上述した水分散物の製造方法（製法A又は製法B）によって特定粒子の水分散物を製造する工程と、

特定粒子の水分散物に対し、顔料、水溶性有機溶剤等のその他の成分を添加して混合する工程と、

を含む態様である。

また、本開示のインクを製造する方法の別の態様として、上述した水分散物の製造方法（製法A又は製法B）によって特定粒子の水分散物を製造する工程により、特定粒子の水分散物として直接的にインクを製造する態様（即ち、特定粒子の水分散物に対してその他の成分を添加しない方法）も挙げられる。

## [0166] (インクの好ましい物性)

本開示のインクは、インクを25℃～50℃とした場合に、粘度が、3 mPa・s～15 mPa・sであることが好ましく、3 mPa・s～13 mPa・sであることがより好ましい。特に、本開示のインクは、インクを25℃とした場合における粘度が、50 mPa・s以下であることが好ましい。インクの粘度が上記の範囲であると、より高い吐出安定性を実現できる。

なお、インクの粘度は、粘度計を用いて測定される値である。

粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22 (東機産業(株))を用いることができる。

## [0167] [インクジェット記録方法]

本開示のインクジェット記録方法の一例(以下、「記録方法X」ともいう)として、

基材上に、上述した本開示のインクを、インクジェット法によって付与する工程(以下、「付与工程」ともいう)と、

基材上に付与されたインクに対し、活性エネルギー線を照射する工程(以下、「照射工程」ともいう)と、

を含み、

基材上にインクが着弾した時点から活性エネルギー線の照射が開始されるまでの時間が、1.00秒以下である

インクジェット記録方法が挙げられる。

記録方法Xは、必要に応じその他の工程を含んでいてもよい。

[0168] 以下、活性エネルギー線を照射する操作を「露光」と称することがあり、基材上にインクが着弾した時点から活性エネルギー線の照射が開始されるまでの時間を「インク着弾から露光開始までの時間」と称することがある。

[0169] 記録方法Xでは、本開示のインクが用いられるので、本開示のインクによって得られる効果と同様の効果が発揮される。

[0170] 記録方法Xにおいて、インク着弾から露光開始までの時間が1.00秒以下であることは、画像の画質向上(例えば、画像のざらつきを抑制すること

)に寄与する。

[0171] また、一般的には、インク着弾から露光開始までの時間が1.00秒以下である場合、基材上に着弾したインクにおいて、特定粒子からの重合性モノマーMの染み出しが不十分となり、その結果、画像の耐擦性が低下する場合がある。

しかし、記録方法Xでは、本開示のインクを用いるので、インク着弾から露光開始までの時間が1.00秒以下であるにもかかわらず、特定粒子からの重合性モノマーMの染み出しが起こり、画像の耐擦性が確保される。言い換えれば、本開示のインクによる効果は、記録方法Xのように、インク着弾から露光開始までの時間が短い場合に特に効果的に発揮される。

[0172] <基材>

記録方法Xに用いられる基材としては特に制限はなく、非浸透性基材であっても浸透性基材であってもよいが、好ましくは非浸透性基材である。

ここで、非浸透性基材とは、ASTM試験法のASTM D570で吸水率(単位:質量%、測定時間:24時間)が10未満である基材を指す。

非浸透性基材の上記吸水率は、好ましくは5以下である。

[0173] 非浸透性基材としては、例えば、

プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、

金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属の板)、

プラスチックフィルム(例えば、ポリ塩化ビニル(PVC: Polyvinyl Chloride)樹脂、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート(PET: Polyethylene Terephthalate)、ポリエチレン(PE: Polyethylene)、ポリスチレン(PS: Polystyrene)、ポリプロピレン(PP: Polypropylene)、ポリカーボネート(PC: Polycarbonate)、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂等のフィルム)、  
上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙、

上述した金属がラミネートされ又は蒸着されたプラスチックフィルム、  
皮革、  
等が挙げられる。

[0174] 皮革としては、天然皮革（「本革」ともいう）、合成皮革（例えば、PVC（ポリ塩化ビニル）レザー、PU（ポリウレタン）レザー）、等が挙げられる。皮革については、例えば、特開2009-058750号公報の段落0163～段落0165を参照することができる。

例えば、非浸透性基材としての皮革（例えば、車両用の座席シート、バッグ、靴、財布、等）又はプラスチックフィルムに対して膜を形成する場合、形成される膜に対し、優れた耐摩擦性及び密着性が要求される。

また、皮革及びプラスチックフィルム以外の基材に対する膜形成においても、形成される膜に対し、優れた耐摩擦性及び密着性が要求される場合がある。

本開示の膜形成方法によれば、かかる要求を満足させることができる。

[0175] 基材は、表面エネルギーを向上させる観点から、表面処理がなされていてもよい。

表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理（UV処理）、火炎処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0176] <付与工程>

付与工程は、基材上に、上述した本開示のインクを、インクジェット法によって付与する工程である。

[0177] （インクの付与条件等）

インクジェット法によるインクの付与は、公知のインクジェット記録装置におけるインクジェットヘッドからインクを吐出することによって行うことができる。

[0178] インクジェットヘッドとしては、 piezo 型のインクジェットヘッドが好ましい。

インクジェットヘッドの解像度としては、好ましくは300 dpi以上、より好ましくは600 dpi以上、更に好ましくは800 dpi以上である。

ここで、dpi (dot per inch) とは、2.54 cm (1 inch) 当たりのドット数を表す。

[0179] インクジェットヘッドから吐出されるインクの打滴量（1ドットあたりの打滴量）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。

[0180]（基材の温度等）

付与工程において、インクが着弾する側の基材の表面の温度は、好ましくは20℃～80℃であり、より好ましくは25℃～75℃であり、更に好ましくは30℃～70℃であり、更に好ましくは40℃～70℃である。

インクが着弾する側の基材の表面の温度が20℃～80℃である場合には、画像の画質及び耐擦性がより向上する。その理由は、特定粒子からモノマー（M-1）が染み出す効果がより得られやすいためと考えられる。

[0181]（基材の加熱）

記録方法Xは、付与工程の前に、基材を加熱する予備加熱工程を含むこと、及び、付与工程において、基材の加熱及びインクの付与を行うことの少なくとも一方を満足することが好ましい。

これにより、画像の画質及び耐擦性がより向上する。その理由は、特定粒子から重合性モノマーMが染み出す効果がより得られやすいためと考えられる。

また、記録方法Xが上記少なくとも一方を満足する場合には、基材の表面の温度を、上記好ましい温度に調整しやすい。

[0182] 予備加熱工程での加熱及び付与工程での加熱の各々において、基材を加熱するための加熱手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、赤外線LED、赤外線ヒーター、熱オーブ

ン、ホットプレート、赤外線レーザー、赤外線ドライヤー等が挙げられる。

[0183] <照射工程>

照射工程は、基材上に付与されたインクに対し、活性エネルギー線を照射する工程（言い換えれば、基材上に付与されたインクを露光する工程）である。

本工程における活性エネルギー線の照射（即ち、露光）により、インク中の重合性モノマーMが重合してインクが硬化し、画像が得られる。より詳細には、前述のとおり、インク着弾後、特定粒子から重合性モノマーMが効果的に染み出し、これにより、特定粒子間での硬化（即ち、特定粒子同士の連結）が十分に進行し、その結果、画質及び耐擦性に優れた画像が得られる。

[0184] 活性エネルギー線としては、紫外線（UV光）、可視光線、電子線等が挙げられ、これらの中でも、UV光が好ましい。

基材上に付与されたインクに対する活性エネルギー線の照射は、基材及び基材上に付与されたインクが加熱されている状態で行ってもよい。

活性エネルギー線の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。

[0185] 記録方法Xでは、前述のとおり、インクが着弾した時点から活性エネルギー線の照射開始までの時間が短い（即ち、1.00秒以下である）。

かかる態様のインク付与及び活性エネルギー線の照射は、活性エネルギー線の照射インクジェットヘッドと、このインクジェットヘッドの近傍に配置された活性エネルギー線源と、を含むユニットを備えるインクジェット記録装置を用いて行うことが好ましい。

かかるユニットによれば、上記ユニットのインクジェットヘッドからインクを吐出してインクを基材に着弾させた後、着弾から1.00秒以下という速いタイミングで、上記ユニットの活性エネルギー線源から活性エネルギー線を照射することができる。

[0186] 活性エネルギー線照射用の光源としては、水銀ランプ、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、紫外線蛍光灯、ガスレーザー、固体レーザー、LED（発光ダイオード）、LD（レーザダイオード）等が挙げられる。

中でも、活性エネルギー線照射用の光源としては、紫外線照射用の光源である、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、又は紫外LED（以下、UV-LEDともいう）であることが好ましい。

[0187] 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、220nm～400nmであることがより好ましく、340nm～400nmであることがさらに好ましい。

[0188] LED光源からの光（LED光）のピーク波長としては、200nm～600nmであることが好ましく、300nm～450nmであることがより好ましく、320nm～420nmであることが更に好ましく、340nm～405nmであることが更に好ましく、355nm、365nm、385nm、395nm又は405nmが更に好ましい。

UV-LEDとしては、例えば、日亜化学株式会社製の、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有するUV-LEDが挙げられる。

また、米国特許第6,084,250号明細書に記載の、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性放射線を放出し得るUV-LEDも挙げられる。

また、いくつかのUV-LEDを組み合わせることにより、異なる波長域の紫外線を照射することができる。

[0189] 活性エネルギー線の照射エネルギー（即ち、露光量）は、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることが更に好ましい。

露光量の上限は特に制限はなく、上限は、 $5\text{ J}/\text{cm}^2$ であってもよく、 $1,500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であってもよい。

[0190] LEDの基材上での最高照度は、 $10\text{ mW/cm}^2 \sim 8,000\text{ mW/cm}^2$ が好ましく、 $20\text{ mW/cm}^2 \sim 5,000\text{ mW/cm}^2$ がより好ましく、 $30\text{ mW/cm}^2 \sim 3000\text{ mW/cm}^2$ が更に好ましく、 $50\text{ mW/cm}^2 \sim 1000\text{ mW/cm}^2$ が更に好ましい。

活性エネルギー線の照射時間は、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。

[0191] (インク着弾から露光開始までの時間)

記録方法Xにおいて、インク着弾から露光開始までの時間(即ち、基材上にインクが着弾した時点から活性エネルギー線の照射が開始されるまでの時間)は、1.00秒以下である。

前述のとおり、インク着弾から露光開始までの時間が1.00秒以下であることは、画像の画質向上に寄与する。

インク着弾から露光開始までの時間の下限には特に制限はないが、下限としては、例えば、0.01秒、0.05秒、0.10秒等が挙げられる。

[0192] <乾燥工程>

記録方法Xは、更に、活性エネルギー線が照射されたインク(即ち、画像)を加熱乾燥させる乾燥工程を含むことが好ましい。

これにより、画像の耐摩擦性がより向上し、画像のべたつきがより抑制される。

インクを加熱するための加熱手段としては、特に限定されるものではなく、例えば、ヒートドラム、温風、赤外線ランプ、赤外線LED、赤外線ヒーター、熱オープン、ホットプレート、赤外線レーザー、赤外線ドライヤー等が挙げられる。

[0193] 加熱乾燥における加熱温度は、 $40^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $40^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $45^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ が更に好ましい。

加熱温度は、基材上のインクの温度を指し、赤外線サーモグラフィ装置H2640(日本アビオニクス株式会社製)を用いたサーモグラフで測定する

ことができる。

加熱時間は、加熱温度、インクの組成、印刷速度等を加味し、適宜設定することができる。加熱時間は、5秒以上が好ましく、5秒～20分がより好ましく、10秒～10分がより好ましく、20秒～5分が更に好ましい。

## 実施例

[0194] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

以下において、「部」は、特に断りが無い限り、質量部を表す。

「室温」は、特に断りが無い限り、25℃を表す。

[0195] [ポリマーPの準備]

特定粒子に含まれるポリマーPとして、ウレタンA～E及びG～I、並びに、アクリルFを準備した。

詳細を以下に示す。

[0196] <ウレタンAの準備>

3口フラスコに、

ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) (7.8 g)、

イソホロンジイソシアネート (IPDI) (28.0 g)、

デュラノールT5652 (旭化成 (株) 製、ポリカーボネートジオール; 以下、T5652ともいう) (17.5 g)、

ビスフェノールAエポキシジアクリレート (21.2 g)、

サイラプレーンFM-DA11 (JNC (株) 製、反応性シリコーン (ポリシロキサン結合を含むジオール化合物); 以下、FM-DA11ともいう)

(11.1 g)、及び

メチルエチルケトン (55.0 g)

を仕込み、70℃に加熱した。そこに、ネオスタンU-600 (日東化成 (株) 製、無機ピスマス触媒; 以下、U-600ともいう) を0.1 g添加し、70℃で7時間攪拌した。

次に、そこに、末端封止材としてのイソプロパノール (IPA) (59.

9 g) と、メチルエチルケトン (84.7 g) と、を添加し、70℃で7時間攪拌した。7時間の攪拌後、室温まで放冷し、次いで、メチルエチルケトンを用いて濃度調整を行うことにより、ウレタンAの30質量%溶液 (溶媒: IPA及びメチルエチルケトンの混合溶媒) を得た。

ウレタンAの重量平均分子量 (Mw) は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。ウレタンAは、光重合性基としてアクリロイル基を有している。

[0197] <ウレタンBの準備>

3口フラスコに、ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) (10.7 g)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) (37.3 g)、ポリエチレングリコール (分子量2000) (40.4 g)、ビスフェノールAエポキシジアクリレート (29.0 g)、及びメチルエチルケトン (76.2 g) を仕込み、70℃に加熱した。そこに、ネオスタンU-600を0.2 g添加し、70℃で7時間攪拌した。

次に、そこに、末端封止材としてのイソプロパノール (IPA) (82.2 g) と、メチルエチルケトン (115.5 g) と、を添加し、70℃で7時間攪拌した。7時間の攪拌後、室温まで放冷し、次いで、メチルエチルケトンを用いて濃度調整を行うことにより、ウレタンBの30質量%溶液 (溶媒: IPA及びメチルエチルケトンの混合溶媒) を得た。

ウレタンBの重量平均分子量 (Mw) は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。ウレタンBは、光重合性基としてアクリロイル基を有している。

[0198] <ウレタンCの準備>

3口フラスコに、ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) (7.2 g)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4-ジイソシアネート (HMDI) (41.

2 g)、

トリシクロデカンジメタノール (11.0 g)、

ビスフェノールAエポキシジアクリレート (19.4 g)、及び

酢酸エチル (45.2 g)

を仕込み、70℃に加熱した。そこに、ネオスタンU-600を0.1g添加し、70℃で7時間攪拌した。

次に、そこに、末端封止材としてのイソプロパノール (IPA) (55.2 g) と、酢酸エチル (76.3 g) と、を添加し、70℃で7時間攪拌した。7時間の攪拌後、室温まで放冷し、次いで、酢酸エチルを用いて濃度調整を行うことにより、ウレタンCの30質量%溶液 (溶媒: IPA及び酢酸エチルの混合溶媒) を得た。

ウレタンCの重量平均分子量 (Mw) は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。ウレタンCは、光重合性基としてアクリロイル基を有している。

[0199] <ウレタンDの準備>

3口フラスコに、

ジメチロールプロピオン酸 (DMPA) (8.2 g)、

イソホロンジイソシアネート (IPDI) (24.5 g)、

ポリプロピレングリコール (分子量2000) (38.7 g)、

ビスフェノールAエポキシジアクリレート (7.0 g)、

FM-DA11 (11.7 g)、及び

メチルエチルケトン (58.1 g)

を仕込み、70℃に加熱した。そこに、ネオスタンU-600を0.1g添加し、70℃で7時間攪拌した。

次に、そこに、末端封止材としてのイソプロパノール (IPA) (63.1 g) と、メチルエチルケトン (89.1 g) と、を添加し、70℃で7時間攪拌した。7時間の攪拌後、室温まで放冷し、次いで、メチルエチルケトンを用いて濃度調整を行うことにより、ウレタンDの30質量%溶液 (溶媒

: IPA及びメチルエチルケトンの混合溶媒)を得た。

ウレタンDの重量平均分子量(Mw)は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。ウレタンDは、光重合性基としてアクリロイル基を有している。

[0200] <ウレタンEの準備>

3口フラスコに、ジメチロールプロピオン酸(DMPA)(8.2g)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)(24.5g)、プラクセル220N(ダイセル(株)製、ポリカプロラクトンジオール;PCL220Nともいう)(38.7g)、ビスフェノールAエポキシジアクリレート(7.0g)、FM-DA11(11.7g)、及びメチルエチルケトン(58.1g)を仕込み、70℃に加熱した。そこに、ネオスタンU-600を0.1g添加し、70℃で7時間攪拌した。

次に、そこに、末端封止材としてのイソプロパノール(IPA)(63.1g)と、メチルエチルケトン(89.1g)と、を添加し、70℃で7時間攪拌した。7時間の攪拌後、室温まで放冷し、次いで、メチルエチルケトンを用いて濃度調整を行うことにより、ウレタンEの30質量%溶液(溶媒:IPA及びメチルエチルケトンの混合溶媒)を得た。

ウレタンEの重量平均分子量(Mw)は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。ウレタンEは、光重合性基としてアクリロイル基を有している。

[0201] <アクリルFの準備>

3口フラスコに、酢酸エチル(64.9g)を仕込み、20mL/minの窒素気流下で、70℃、30分攪拌した。そこに、メタクリル酸(MAA)(6.0g)、メタクリル酸メチル(60.0g)、n-ブチルアクリレート(34.0g)、V-65(富士フィルム和光純薬(株)製)(5.4

g)、酢酸エチル(10.8g)、及びイソプロパノール(IPA)(32.5g)の混合溶液を氷浴で冷却しながら4時間かけて滴下し、更に1時間加熱攪拌した。次に80℃に加熱した後に2時間攪拌し、室温まで放冷し、酢酸エチルを用いて濃度調整を行うことにより、アクリルFの30質量%溶液(溶媒:IPA及び酢酸エチルの混合溶媒)を得た。

アクリルFの重量平均分子量(Mw)は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。

[0202] <ウレタンGの準備>

3口フラスコに、ジメチロールプロピオン酸(DMPA)(7.5g)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)(46.6g)、トリシクロデカンジメタノール(21.2g)、ビスフェノールAエポキシジアクリレート(7.5g)、FM-DA11(12.6g)、及びメチルエチルケトン(64.5g)を仕込み、70℃に加熱した。そこに、ネオスタンU-600(日東化成(株)製、無機ビスマス触媒;以下、U-600ともいう)を0.1g添加し、70℃で7時間攪拌した。

次に、そこに、末端封止材としてのイソプロパノール(IPA)(67.7g)と、メチルエチルケトン(95.5g)と、を添加し、70℃で7時間攪拌した。7時間の攪拌後、室温(25℃;以下同じ)まで放冷し、次いで、メチルエチルケトンを用いて濃度調整を行うことにより、ウレタンGの30質量%溶液(溶媒:IPA及びメチルエチルケトンの混合溶媒)を得た。

ウレタンGの重量平均分子量(Mw)は30000であり、酸価は0.7 mmol/gであった。ウレタンGは、光重合性基としてアクリロイル基を有している。

[0203] <ウレタンH(Mw8000)の準備>

反応時間を短縮したこと以外はウレタンA (Mw 30000) の準備と同様にして、ウレタンH (Mw 8000) を準備した。

[0204] <ウレタンI (Mw 70000) の準備>

反応時間を延長したこと以外はウレタンA (Mw 30000) の準備と同様にして、ウレタンI (Mw 70000) を準備した。

[0205] [実施例1]

<特定粒子の水分散物の調製>

—油相成分の調製—

ウレタンAの30質量%溶液 (66.7g)、  
重合性モノマーMとしてのSR833S (20.0g)、  
光重合開始剤としてのIRGACURE (登録商標) 819 (1.5g)

、  
増感剤としてのITX (イソプロピルチオキサントン) (0.25g)、  
及び

酢酸エチル (36.7g)

を混合し、室温で30分攪拌し、油相成分を得た。

[0206] SR833Sは、2官能のラジカル重合性モノマーであり、具体的にはトリシクロデカンジメタノールジアクリレート (分子量304) である。

IRGACURE (登録商標) 819は、アシルホスフィンオキシド系ラジカル重合開始剤であり、具体的には、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である。

[0207] —水相成分の調製—

蒸留水 (140g) と、中和剤としての水酸化ナトリウムと、を混合し、15分間攪拌することにより、水相成分を調製した。

中和剤としての水酸化ナトリウムの使用量は、製造される粒子において、中和度が90%となるように調整した。

[0208] —特定粒子の水分散物の調製—

上記油相成分と上記水相成分とを混合し、得られた混合物を室温でホモジ

ナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化させ、乳化物を得た。

得られた乳化物を蒸留水(60g)に添加し、得られた液体を50℃に加熱し、50℃で5時間攪拌することにより、上記液体から酢酸エチルを留去した。

酢酸エチルが留去された液体を、固形分含有量が20質量%となるように蒸留水で希釈することにより、特定粒子の水分散物(特定粒子含有量20質量%)を得た。

特定粒子の体積平均分散粒子径は、150nmであった。

[0209] <インクの調製>

下記組成の各成分を混合し、インクを調製した。

[0210] -インクの組成-

- ・ 上記特定粒子の水分散物(特定粒子含有量20質量%)
  - … 52部
- ・ 顔料分散液(Pro-jet Cyan APD1000(FUJIFILM Imaging Colorants社製)、顔料濃度14質量%)
  - … 15部
- ・ フッ素系界面活性剤(DuPont社製、Capstone FS-31、固形分25質量%)
  - … 0.3部
- ・ プロピレングリコール(PG)
  - … 15部
- ・ 水
  - … 合計で100部となる残量

[0211] 表2に、上記インクにおける、

重合性モノマーMの含有質量 $W_m$ に対する水溶性有機溶剤の含有質量 $W_s$ の比である $W_s/W_m$ 比(以下、「 $W_s/W_m$ 」ともいう)、  
水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ 、

ポリマーPの含有質量 $W_p$ に対する水溶性有機溶剤の含有質量 $W_s$ の比である $W_s/W_p$ 比（以下、「 $W_s/W_p$ 」ともいう）、及び、  
ポリマーPと水溶性有機溶剤とのHSP距離である $\Delta HSP(s-p)$ を示す。

[0212] なお、各実施例及び各比較例では、前述した方法で求めた各化合物の $\delta D$ 、 $\delta P$ 、及び $\delta H$ を用い、 $\Delta HSP(s-m)$ 及び $\Delta HSP(s-p)$ を算出した。

表1に、前述した方法で求めた各化合物の $\delta D$ 、 $\delta P$ 、及び $\delta H$ を示す

[0213]

[表1]

		$\delta D$	$\delta P$	$\delta H$
水溶性 有機溶剤	PG	17.3	10.2	22.1
	1,2-BD	16.9	9.0	19.7
	MP Diol	17.2	9.6	21.2
	DEG	17.4	11.0	20.6
	DPGmME	16.3	6.4	9.9
	EG	17.8	13.5	27.4
重合性 モノマーM	SR833S	17.0	3.1	3.7
	SR238	16.3	3.9	5.1
	SR339	17.8	5.0	6.0
	SR295	16.6	2.2	6.8
	SR268	16.3	4.6	7.2
	A-400	15.7	4.3	9.1
	ビスコート#802	16.4	0.3	15.9
	GPO3A	16.3	3.1	6.3
	FA-513A	17.1	3.2	3.1
ポリマーP	ウレタンA	16.2	5.8	10.6
	ウレタンB	16.3	7.5	15.2
	ウレタンC	16.4	7.2	13.9
	ウレタンD	15.9	4.7	9.0
	ウレタンE	15.6	3.6	7.1
	アクリルF	15.7	4.8	6.2
	ウレタンG	16.2	6.2	11.8
	ウレタンH	16.2	5.8	10.6
	ウレタンI	16.2	5.8	10.6

## [0214] &lt;画像記録&gt;

インクジェット記録装置（製品名「DMP-2850」、富士フィルム社製）に付属のインクカートリッジに上記インクを充填し、基材としてのPVC（ポリ塩化ビニル）フィルム上に、以下のようにして画像を記録した。

[0215] 基材としてのPVCフィルムとしては、エイブリィ・デニソン社製の「A

VERY (登録商標) 400 GLOSS WHITE PERMANENT」を用いた。

基材を、インクが付与される面（即ち、インクが着弾する面）の温度が50℃となるように加熱した（予備加熱工程）。この予備加熱は、DMP-2850においてインクジェットヘッドに対して基材搬送方向上流側に設けられているプラテンヒーターを用いて行った。

加熱された基材上に、上記インクジェット記録装置のインクジェットヘッドから上記インクを吐出して付与した（付与工程）。インクの吐出条件は、900 dpi (dots per inch)、1ドット10 pLとした。インクの付与は、基材の加熱を維持したまま行い、これにより、50℃に保持された基材の表面にインクが着弾するようにした。基材の加熱の維持は、DMP-2850においてインクジェットヘッドの下方（即ち、インク付与領域）に設けられているプラテンヒーターを用いて行った。

基材上に付与されたインクに対し、上記インクジェットヘッドの近傍に配置された395 nm LEDランプ（製品名「PEL UV CURE UNIT」、PRINTED ELECTRONICS社製）からUV光（ピーク波長395 nm）を照射（即ち、露光）した（照射工程）。UV光の照射エネルギーは、1000 mJ/cm<sup>2</sup>とした。

インク着弾から露光までの時間（即ち、基材上にインクが着弾した時点からUV光の照射が開始されるまでの時間）は、0.20秒となるように調整した（表2参照）。

次に、露光されたインクを、50℃、180秒の条件で加熱乾燥させ、画像を得た（乾燥工程）。インクの加熱乾燥は、基材のインク付与面とは反対側の面をホットプレートに接触させることによって行った。

[0216] <評価>

上記で得られたインクを用い、以下の評価を行った。

結果を表2に示す。

[0217] (インクの保存安定性)

インクの調製後、1時間以内に、インクを入れた密閉容器を60℃恒温室に入れ、この状態のまま、インクを入れた密閉容器を2週間放置する操作（以下、保存試験ともいう）を行った。

保存試験前後のインクの粘度を測定し、下記式からインクの粘度の変化率を算出した。インクの粘度は、VISCOMETER TV-22（TOKI SANGYO CO. LTD製）を用い、25℃の温度下で測定した。

粘度変化率＝（保存試験後のインクの粘度）／（保存試験前のインクの粘度）

得られた粘度変化率に基づき、下記評価基準によりインクの保存安定性を評価した。

下記評価基準において、インクの保存安定性に最も優れるランクは、「5」である。

[0218] ー保存安定性の評価基準ー

- 5：粘度変化率が1.1未満であった。
- 4：粘度変化率が1.1以上1.2未満であった。
- 3：粘度変化率が1.2以上1.3未満であった。
- 2：粘度変化率が1.3以上2未満であった。
- 1：粘度変化率が2以上であった。

[0219] <画像の耐擦性>

上記画像記録の操作に従い、基材（PVCフィルム）上に、10cm×3cmの長方形のベタ画像を、100%の記録デューティにて記録して記録物を得た。

得られた記録物を、25℃、相対湿度50%の環境下に24時間放置した。放置後の記録物における画像記録面を、学振式摩擦試験機を用い、200gの荷重をかけ、綿布（カナキン3号）にて100回擦った。

以上の操作が施された記録物における画像記録面を目視で観察し、下記評価基準に従い、画像の耐擦性を評価した。

下記評価基準において、画像の耐擦性に最も優れるランクは、「5」であ

る。

[0220] ー画像の耐擦性の評価基準ー

5 : 画像に擦過痕がついていなかった。

4 : 画像に擦過痕がついていたが、下地（基材）には到達していなかった。

3 : 画像に擦過痕がつき、擦過痕の一部が下地（基材）にまで到達していたが、下地が見えている面積が、記録当初の画像の面積（ $30\text{ cm}^2$ ）の0%超5%未満である。

2 : 画像に擦過痕がつき、擦過痕の一部が下地（基材）にまで到達しており、下地が見えている面積が、記録当初の画像の面積（ $30\text{ cm}^2$ ）の5%以上50%未満である。

1 : 画像に擦過痕がつき、擦過痕の一部が下地（基材）にまで到達しており、下地が見えている面積が、記録当初の画像の面積（ $30\text{ cm}^2$ ）の50%以上である。

[0221] （画像の耐ブロッキング性）

上記画像記録の操作に従い、基材（PVCフィルム）上に、 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の正方形のベタ画像を記録して記録物を得た。

得られた記録物における画像記録面上に、A6サイズのPVCフィルム（以下、「PVCフィルム2」とする）を載せた。画像記録面上に載せたPVCフィルム2の上から $300\text{ g} / \text{cm}^2$ の荷重を加え、この状態で、 $40^\circ\text{C}$ で24時間保持した。

24時間経過後、記録物とPVCフィルム2とを分離し、記録物におけるベタ画像を目視で観察し、下記評価基準に従い、画像の耐ブロッキング性を評価した。

下記評価基準において、画像の耐ブロッキング性に最も優れるランク、即ち、画像のブロッキング（即ち、画像上に被接触物を重ねた場合に画像に被接触物が貼り付く現象）が最も抑制されているランクは、「5」である。

[0222] ー画像の耐ブロッキング性の評価基準ー

5 : 画像の剥がれ及び濃度低下が視認されない。

4：画像の少なくとも一部において濃度低下が視認されるが、画像の剥がれは視認されない。

3：画像の剥がれが視認されるが、剥がれの面積が、記録当初の画像の面積（ $25\text{ cm}^2$ ）の0%超5%未満である。

2：画像の剥がれが視認され、剥がれの面積が、記録当初の画像の面積（ $25\text{ cm}^2$ ）の5%以上50%未満である。

1：画像の剥がれが視認され、剥がれの面積が、記録当初の画像の面積（ $25\text{ cm}^2$ ）の50%以上である。

[0223] <画質の評価>

上記画像記録の操作に従い、基材（PVCフィルム）上に、25%、50%、75%、及び100%の各記録デューティにて、 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の正方形のベタ画像をそれぞれ記録し、記録物（即ち、4つのベタ画像からなる画像群を備える記録物）を得た。

得られた記録物における画像群全体を、 $20\text{ cm}$ 、 $30\text{ cm}$ 及び $50\text{ cm}$ の各距離から観察し、以下に示す評価基準にしたがって、画像の画質（ざらつき）を評価した。

下記評価基準において、画像の画質に最も優れるランク（即ち、画像のざらつきが最も抑制されているランク）は、「5」である。

[0224] ー画像の画質の評価基準ー

5： $20\text{ cm}$ の距離からの観察、 $30\text{ cm}$ の距離からの観察、及び $50\text{ cm}$ の距離からの観察の全てにおいて、画像群の全体に渡り、ざらつきが認められなかった。

4： $20\text{ cm}$ の距離からの観察において、画像群の一部にざらつきが認められたが、 $30\text{ cm}$ の距離からの観察及び $50\text{ cm}$ の距離からの観察においては、画像群の全体に渡り、ざらつきが認められなかった。

3： $20\text{ cm}$ の距離からの観察及び $30\text{ cm}$ の距離からの観察において、画像群の一部にざらつきが認められたが、 $50\text{ cm}$ の距離からの観察においては、画像群の全体に渡り、ざらつきが認められなかった。

2 : 20 cmの距離からの観察、30 cmの距離からの観察、及び50 cmの距離からの観察の全てにおいて、画像群の一部に、ざらつきが認められた。

1 : 20 cmの距離からの観察、30 cmの距離からの観察、及び50 cmの距離からの観察の全てにおいて、画像群の全体に、ざらつきが認められた。

[0225] [実施例 2、3、6、及び 7、並びに、比較例 1]

特定粒子の水分散物の調製における重合性モノマーMの仕込み量、及び、インクの調製における特定粒子の水分散物の仕込み量を調整することにより、インク全体に対する重合性モノマーMの含有量を、表 2 及び表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0226] [実施例 4、5、及び 14、並びに、比較例 2]

インクの調製における水溶性有機溶剤の仕込み量を変更することにより、インク全体に対する水溶性有機溶剤の含有量を、表 2 及び表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0227] [実施例 8～11、15～18]

特定粒子の水分散物の調製におけるポリマーPの溶液の種類を変更することにより、インク中の特定粒子に含有されるポリマーPの種類を、表 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 2 に示す。

[0228] [実施例 12 及び 13]

特定粒子の水分散物の調製におけるポリマーP（即ち、ウレタンA）の溶液の仕込み量、及び、インクの調製における特定粒子の水分散物の仕込み量を調整することにより、インク全体に対するポリマーP（即ち、ウレタンA）の含有量を、表 2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 2 に示す。

[0229] [実施例 19～31 及び 33、並びに、比較例 3～7]

水溶性有機溶剤及び／又は重合性モノマー M を、表 2 及び表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0230] [実施例 32]

インク着弾から露光までの時間を表 3 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

実施例 32 の露光は、インクジェットヘッド近傍の光源ではなく、インクジェットヘッドに対して下流側に設置したコンベア式 LED 露光装置を用いて実施した。照射する UV 光のピーク波長及び照射エネルギーは、いずれも実施例 1 と同様とした。露光後の加熱乾燥も、実施例 1 と同様にして実施した。

結果を表 3 に示す。

[0231]

[表2]

実施例	水溶性有機溶剤			ポリアーP			重合性E/M-M				インク層				評価結果				
	種類	沸点 (°C)	含有量 (質量%)	種類	Tg (°C)	分子量	含有量 (質量%)	種類	粘度 (mPa・s)	含有量 (質量%)	Ws /Wm	ΔHSP (s-m)	Ws /Wp	ΔHSP (s-p)	インク層から露光開始までの時間 (s)	保存安定性	耐擦性	耐溶剤キنگ性	画質
実施例1	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例2	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	7.0	2.1	19.7	3.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例3	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	3.0	5.0	19.7	3.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例4	PG	188	10	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	2.0	19.7	2.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例5	PG	188	25	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	5.0	19.7	5.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例6	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	12.0	1.3	19.7	3.0	12.5	0.20	5	4	5	4
実施例7	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	2.4	6.3	19.7	3.0	12.5	0.20	4	5	5	5
実施例8	PG	188	15	ウレタンB	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	7.7	0.20	4	5	5	5
実施例9	PG	188	15	ウレタンC	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	8.9	0.20	5	5	5	5
実施例10	PG	188	15	ウレタンD	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	14.5	0.20	5	5	5	5
実施例11	PG	188	15	ウレタンE	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	16.7	0.20	5	4	5	4
実施例12	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	16.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	0.9	12.5	0.20	5	4	5	4
実施例13	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	2.4	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	6.3	12.5	0.20	4	5	5	5
実施例14	PG	188	32	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	6.4	19.7	6.4	12.5	0.20	3	5	5	5
実施例15	PG	188	15	アクリルF	50	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	17.1	0.20	5	3	5	3
実施例16	PG	188	15	ウレタンG	100	30000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	11.3	0.20	5	5	5	4
実施例17	PG	188	15	ウレタンH	50	8000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	12.5	0.20	4	5	5	5
実施例18	PG	188	15	ウレタンI	50	70000	5.0	SR833S	130	5.0	3.0	19.7	3.0	12.5	0.20	5	5	4	5
実施例19	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR238	7	5.0	3.0	18.2	3.0	12.5	0.20	4	5	5	5
実施例20	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR339	10	5.0	3.0	16.9	3.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例21	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S SR295	130 342	3.0 2.0	3.0	18.7	3.0	12.5	0.20	5	5	5	5
実施例22	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR833S SR295	130 342	3.0 3.0	3.0	18.3	3.0	12.5	0.20	5	4	5	4
実施例23	PG	188	15	ウレタンA	50	30000	5.0	SR295	342	5.0	3.0	17.3	3.0	12.5	0.20	5	3	5	3

[0232] [表3]

比較例	水性有機溶剤				ポリア-P				重合性モノマーM				インク				評価結果			
	種類	沸点 (°C)	含有率 (%)	種類	T <sub>g</sub> (°C)	分子量	含有率 (%)	種類	粘度 (mPa・s)	含有率 (%)	W <sub>s</sub> /W <sub>m</sub>	ΔTSP (s-n)	W <sub>s</sub> /W <sub>p</sub>	ΔTSP (s-p)	インク塗布から発生開始までの時間 (s)	保存安定性	耐水性	耐UV劣化性	耐油性	
																				含有率 (%)
実施例24	PG	188	15	PLGA	50	30000	5.0	SR266	20	5.0	3.0	16.0	3.0	12.5	0.20	4	5	5	5	
実施例25	PG	188	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335 A-400	25	3.5	3.0	16.1	3.0	12.5	0.20	4	5	5	5	
実施例26	PG	188	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335 A-400	25	4.0	3.0	15.6	3.0	12.5	0.20	3	5	5	5	
実施例27	PG	186	15	PLGA	50	30000	5.0	EA-513A	12	5.0	3.0	20.3	3.0	12.5	0.20	5	4	5	4	
実施例28	EG	196	15	PLGA	50	30000	5.0	GPO3A	130	5.0	3.0	23.7	3.0	18.8	0.20	5	3	4	3	
実施例29	1,2-BD	193	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	3.0	17.1	3.0	9.7	0.20	5	5	4	5	
実施例30	MP DM	214	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	3.0	18.7	3.0	11.4	0.20	5	5	3	5	
実施例31	PG	186	6	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	3.0	19.1	3.0	11.9	0.20	5	5	3	5	
実施例32	PG	186	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	3.0	19.7	3.0	12.5	2.00	5	5	5	4	
実施例33	PG	188	12	PLGA	50	30000	5.0	SR335 GPO3A	95	2.5	3.0	18.0	3.0	11.9	0.20	5	5	5	5	
比較例1	PG	188	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	15.0	1.0	19.7	3.0	12.5	0.20	5	1	5	1	
比較例2	PG	186	5	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	1.0	19.7	1.0	12.5	0.20	5	1	5	1	
比較例3	PG	188	15	PLGA	50	30000	5.0	A-400	25	5.0	3.0	14.6	3.0	12.5	0.20	1	5	5	5	
比較例4	PG	188	15	PLGA	50	30000	5.0	UVI-6970 #802	9000	5.0	3.0	11.9	3.0	12.5	0.20	1	5	5	5	
比較例5	DPGnME	186	15	PLGA	50	20000	5.0	SR335	130	5.0	3.0	7.2	3.0	0.9	0.20	1	5	5	5	
比較例6	EG	196	15	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	3.0	25.9	3.0	16.8	0.20	5	1	4	1	
比較例7	MP DM	214	5	PLGA	50	30000	5.0	SR335	130	5.0	1.0	16.8	1.0	11.4	0.20	5	1	4	1	

[0233] ー表2及び表3の説明ー

インク中の成分としては、水性有機溶剤、並びに、特定粒子中のポリマーP及び重合性モノマーMのみを示し、インク中のその他の成分の表記は省

略している。

水溶性有機溶剤、ポリマーP、及び重合性モノマーMの各々の含有量は、いずれも、インクの全量に対する含有量である。

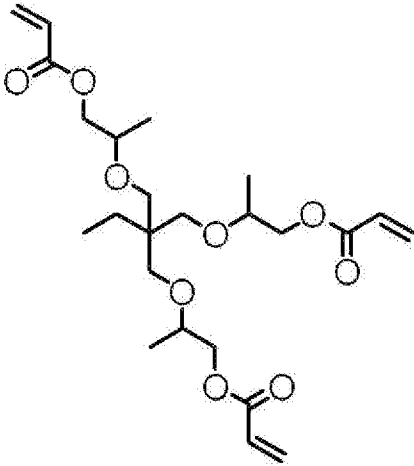
[0234] 水溶性有機溶剤の略称の意味は以下の通りである。

- ・ P G : プロピレングリコール
- ・ 1, 2 - B D : 1, 2 - ブタンジオール
- ・ M P D i o l : 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール
- ・ D E G : ジエチレングリコール
- ・ D P G m M E : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・ E G : エチレングリコール

[0235] 重合性モノマーMの略称の意味は以下の通りである。

- ・ S R 8 3 3 S : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート。サートマー社製。
- ・ G P O 3 A : 下記3官能アクリレートG P O 3 A (分子量470)。
- ・ S R 2 9 5 : ペンタエリスリトールテトラアクリレート。サートマー社製。
- 
- ・ A - 4 0 0 : ポリエチレングリコール#400ジアクリレート。新中村工業社製。
- ・ ビスコート#802 : トリペンタエリスリトールアクリレート、モノ及びジペンタエリスリトールアクリレート、ポリペンタエリスリトールアクリレートの混合物。分子量805。大阪有機化学工業社製
- ・ S R 3 3 9 : 2 - フェノキシエチルアクリレート。サートマー社製。
- ・ S R 2 6 8 : テトラエチレングリコールジアクリレート。サートマー社製
- 
- ・ F A - 5 1 3 A : ジシクロペンタニルアクリレート。日立化成株式会社製
- 
- ・ S R 2 3 8 : 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート。サートマー社製
-

[0236] [化8]



GPO3A

[0237] 表2及び表3に示すように、各実施例では、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマーP及び重合性モノマーMを含む粒子と、を含有し、重合性モノマーMの含有質量 $W_m$ に対する水溶性有機溶剤の含有質量 $W_s$ の比である $W_s/W_m$ が1.1以上であり、水溶性有機溶剤と重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ が、 $15.0 MPa^{1/2} \sim 25.0 MPa^{1/2}$ であるインクを用いた。

これら各実施例では、インクの保存安定性に優れ、かつ、画像の耐擦性に優れていた。各実施例では、画像の耐ブロッキング性及び画質にも優れていた。

[0238] 各実施例に対し、 $W_s/W_m$ が1.1未満である、比較例1、2、及び7では、画像の耐擦性が低下した。

$\Delta HSP(s-m)$ が $15.0 MPa^{1/2}$ 未満である比較例3～5では、インクの保存安定性が低下した。

$\Delta HSP(s-m)$ が $25.0 MPa^{1/2}$ 超である比較例6では、画像の耐擦性が低下した。

[0239] 実施例1～3及び6の結果から、 $W_s/W_m$ 比が2.0以上である場合（

実施例 1～3)、画像の耐擦性がより向上することがわかる。

実施例 1～3 及び 7 の結果から、 $W_s/W_m$  比が 6.0 以下である場合 (実施例 1～3)、インクの保存安定性がより向上することがわかる。

[0240] 実施例 8 及び 9 の結果から、 $\Delta HSP (s-p)$  が  $8.0 MPa^{1/2}$  以上である場合 (実施例 9)、インクの保存安定性がより向上することがわかる。

実施例 10 及び 11 の結果から、 $\Delta HSP (s-p)$  が  $16.0 MPa^{1/2}$  以下である場合 (実施例 10)、画像の耐擦性がより向上することがわかる。

[0241] 実施例 1～5 及び 12 の結果から、ポリマー P の含有質量  $W_p$  に対する水溶性有機溶剤の含有質量  $W_s$  の比である  $W_s/W_p$  比が、1.0 以上である場合 (実施例 1～5)、画像の耐擦性がより向上することがわかる。

実施例 1～5、13、及び 14 の結果から、 $W_s/W_p$  比が、6.0 以下である場合 (実施例 1～5)、インクの保存安定性がより向上することがわかる。

[0242] 実施例 1 及び 16 の結果から、ポリマー P のガラス転移温度  $T_g$  が  $80^\circ C$  以下である場合 (実施例 1)、画像の画質がより向上することがわかる。

[0243] 実施例 1 及び 17 の結果から、ポリマー P の重量平均分子量が 10000 以上である場合 (実施例 1)、インクの保存安定性がより向上することがわかる。

実施例 1 及び 18 の結果から、ポリマー P の重量平均分子量が 50000 以下である場合 (実施例 1)、画像の耐ブロッキング性がより向上することがわかる。

[0244] 実施例 19～22 の結果から、重合性モノマー M が、 $25^\circ C$  における粘度が  $10 mPa \cdot s \sim 150 mPa \cdot s$  であるモノマー (M-1) を含み、重合性モノマー M の全量中に占めるモノマー (M-1) の割合が、50 質量% 以上である場合 (実施例 20 及び 21)、インクの保存安定性及び画像の耐擦性がより向上することがわかる。

[0245] 実施例 1、29～31、及び 33 の結果から、インクにおいて、水溶性有

機溶剤の全量中に占める、沸点が190℃以下である溶剤（S-1）の割合が50質量%以上である場合（実施例1及び33）、画像の耐ブロッキング性がより向上することがわかる。

[0246] 2020年9月29日に出願された日本国特許出願第2020-163388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。

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] 水と、水溶性有機溶剤と、ポリマーP及び重合性モノマーMを含む粒子と、を含有し、  
前記水溶性有機溶剤の含有質量を $W_s$ とし、前記重合性モノマーMの含有質量を $W_m$ とした場合に、 $W_s/W_m$ 比が1.1以上であり、  
前記水溶性有機溶剤と前記重合性モノマーMとのHSP距離である $\Delta HSP(s-m)$ が、 $15.0 MPa^{1/2} \sim 25.0 MPa^{1/2}$ である、  
インクジェットインク。
- [請求項2] 前記 $W_s/W_m$ 比が、2.0～6.0である請求項1に記載のインクジェットインク。
- [請求項3] 前記水溶性有機溶剤と前記ポリマーPとのHSP距離である $\Delta HSP(s-p)$ が、 $8.0 MPa^{1/2} \sim 16.0 MPa^{1/2}$ である請求項1又は請求項2に記載のインクジェットインク。
- [請求項4] 前記水溶性有機溶剤の含有質量を $W_s$ とし、前記ポリマーPの含有質量を $W_p$ とした場合に、 $W_s/W_p$ 比が、1.0～6.0である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクジェットインク。
- [請求項5] 前記ポリマーPは、ウレタン結合及びウレア結合の少なくとも一方である結合Uを含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインクジェットインク。
- [請求項6] 前記ポリマーPは、ガラス転移温度が $80^\circ C$ 以下である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインクジェットインク。
- [請求項7] 前記ポリマーPは、重量平均分子量が $10000 \sim 50000$ である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェットインク。
- [請求項8] 前記重合性モノマーMは、 $25^\circ C$ における粘度が $10 mPa \cdot s \sim 150 mPa \cdot s$ であるモノマー(M-1)を含み、  
前記重合性モノマーMの全量中に占めるモノマー(M-1)の割合

が、50質量%以上である、

請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

[請求項9]

前記水溶性有機溶剤は、沸点が190℃以下である溶剤(S-1)を含み、

前記水溶性有機溶剤の全量中に占める前記溶剤(S-1)の割合が、50質量%以上である、

請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のインクジェットインク。

[請求項10]

基材上に、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のインクジェットインクを、インクジェット法によって付与する工程と、

前記基材上に付与された前記インクジェットインクに対し、活性エネルギー線を照射する工程と、

を含み、

前記基材上に前記インクジェットインクが着弾した時点から前記活性エネルギー線の照射が開始されるまでの時間が、1.00秒以下である、

インクジェット記録方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026684

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/30</i> (2014.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i FI: C09D11/30; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41J2/01 501		
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) B41J2/01; C09D11/30; 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<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	WO 2017/138434 A1 (FUJIFILM CORP) 17 August 2017 (2017-08-17) claims, paragraphs [0247], [0263]-[0296], tables 2-3, examples, etc.	1-10
X	WO 2019/188522 A1 (FUJIFILM CORP) 03 October 2019 (2019-10-03) claims, paragraphs [0213], [0258]-[0344], examples 122, 301-305, 307, etc.	1-10
X	WO 2016/151904 A1 (FUJIFILM CORP) 29 September 2016 (2016-09-29) claims, paragraphs [0160], [0196]-[0382], examples 11-1 to 55-1, 13-2 to 62-2, etc.	1-10
A	WO 2017/135084 A1 (FUJIFILM CORP) 10 August 2017 (2017-08-10) claims, examples, etc.	1-10
A	WO 2018/042916 A1 (FUJIFILM CORP) 08 March 2018 (2018-03-08) claims, examples, etc.	1-10
A	JP 2013-202928 A (SEIKO EPSON CORP) 07 October 2013 (2013-10-07) claims, examples, etc.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>30 September 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>19 October 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2021/026684**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/138434	A1	17 August 2017	US 2018/0320017 A1 claims, paragraphs [0491]-[0502], [0545]-[0638], tables 2-3, examples, etc. EP 3415332 A1 CN 108602367 A	
WO	2019/188522	A1	03 October 2019	US 2020/0392359 A1 claims, paragraphs [0459]-[0471], [0592]-[0731], examples 122, 301-305, 307, etc.	
WO	2016/151904	A1	29 September 2016	US 2018/0009927 A1 claims, paragraphs [0359]-[0372], [0485]-[0934], examples 11-1 to 55-1, 13-2 to 62-2, etc. EP 3275919 A1 CN 107428947 A	
WO	2017/135084	A1	10 August 2017	US 019/0023918 A1 claims, examples, etc. EP 3412694 A1 CN 108602931 A	
WO	2018/042916	A1	08 March 2018	US 2019/0169453 A1 claims, examples, etc. EP 3508538 A1 CN 109661440 A	
JP	2013-202928	A	07 October 2013	US 2013/0258017 A1 claims, examples, etc.	

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 11/30(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/30; B41M5/00 120; B41M5/00 100; B41J2/01 501		
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）） B41J2/01; C09D11/30; B41M5/00 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)		
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	WO 2017/138434 A1 (富士フイルム株式会社) 17.08.2017 (2017-08-17) 請求の範囲, [0247], [0263]-[0296], 表2-3, 実施例等	1-10
X	WO 2019/188522 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019-10-03) 請求の範囲, [0213], [0258]-[0344], 実施例122, 301~305, 307等	1-10
X	WO 2016/151904 A1 (富士フイルム株式会社) 29.09.2016 (2016-09-29) 請求の範囲, [0160], [0196]-[0382], 実施例11-1~55-1, 13-2~62-2等	1-10
A	WO 2017/135084 A1 (富士フイルム株式会社) 10.08.2017 (2017-08-10) 請求の範囲, 実施例等	1-10
A	WO 2018/042916 A1 (富士フイルム株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08) 請求の範囲, 実施例等	1-10
A	JP 2013-202928 A (セイコーエプソン株式会社) 07.10.2013 (2013-10-07) 特許請求の範囲, 実施例等	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	30.09.2021	国際調査報告の発送日 19.10.2021
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）  林 建二 4Z 6119  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/JP2021/026684

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/138434	A1	17.08.2017	US	2018/0320017	A1	特許請求の範囲, [0491]- [0502], [0545]-[0638], 表2- 3, 実施例等
				EP	3415332	A1	
				CN	108602367	A	
WO	2019/188522	A1	03.10.2019	US	2020/0392359	A1	特許請求の範囲, [0459]- [0471], [0592]-[0731], 実施 例122, 301~305, 307等
WO	2016/151904	A1	29.09.2016	US	2018/0009927	A1	特許請求の範囲, [0359]- [0372], [0485]-[0934], 実施 例11-1~55-1, 13-2~62-2等
				EP	3275919	A1	
				CN	107428947	A	
WO	2017/135084	A1	10.08.2017	US	2019/0023918	A1	特許請求の範囲, 実施例等
				EP	3412694	A1	
				CN	108602931	A	
WO	2018/042916	A1	08.03.2018	US	2019/0169453	A1	特許請求の範囲, 実施例等
				EP	3508538	A1	
				CN	109661440	A	
JP	2013-202928	A	07.10.2013	US	2013/0258017	A1	特許請求の範囲, 実施例等