

(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  
2023年3月16日(16.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/037761 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/322 (2014.01) C09C 1/00 (2006.01)  
B41J 2/01 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)  
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/101 (2014.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/027607

(22) 国際出願日: 2022年7月13日(13.07.2022)

(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 2021-146365 2021年9月8日(08.09.2021) JP

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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).

(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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

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

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

(57) Abstract: Provided are an image recording method and an active energy ray-curable inkjet ink that includes metal particles, a polymerizable compound and a polymerization inhibitor. The metal particles have a specific gravity of at least 3. In a cross-section of an ink film of at least 1 μm thickness, obtained by curing a fluid that has the metal particle content of the active energy ray-curable inkjet ink adjusted to 0.5 mass%, at least 50% by mass of the total mass of metal particles is present in a region within 100 nm from the surface of the ink film towards the interior of the ink film. The surface tension is at least 30 mN/m.

(57) 要約: 金属粒子と、重合性化合物と、重合禁止剤と、を含み、金属粒子は、比重が3以上であり、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1μm以上のインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、金属粒子の全質量の50質量%以上が存在し、表面張力が30mN/m以上である、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び画像記録方法。

WO 2023/037761 A1

## 明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び画像記録方法

### 技術分野

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

### 背景技術

[0002] 近年、重合性化合物を含有する活性エネルギー線硬化型インクを用い、金属光沢性を有する画像を記録する方法について検討されている。

[0003] 例えば、特開2016-11426号公報には、インクジェット方式の液滴吐出に供される光硬化型インクであって、金属粒子の表面をリン酸エステル系化合物の被膜により被覆してなる表面処理金属粒子と、重合性化合物と、を含み、遊離したリン酸エステル系化合物の含有率が0.01質量%未満であり、リン酸エステル化合物は、脂肪酸トリグリセリドリン酸エステルであることを特徴とする光硬化型インクが記載されている。特開2021-66812号公報には、金属インジウムおよび／または金属クロムを含む金属顔料を含有する、インクジェットインクが記載されている。特開2021-100994号公報には、鱗片状インジウム粒子を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型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、重合性化合物を含有する活性エネルギー線硬化型のインクを用い、金属光沢性を有する画像を記録する場合において、画像の金属光沢性をより向上させることが求められる場合がある。

[0005] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態によれば、金属光沢性に優れた画像を記録することができる活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び画像記録方法が提供される。

## 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>

金属粒子と、重合性化合物と、を含み、

金属粒子は、比重が3以上であり、

活性エネルギー線硬化型インクジェットインク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1 $\mu$ m以上のインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、金属粒子の全質量の50質量%以上が存在し、

表面張力が30mN/m以上である、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<2>

金属粒子は、表面の少なくとも一部が、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、及びセルロースアセテートからなる群より選択される少なくとも1種のポリマーで被覆されている、<1>に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<3>

断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、金属粒子の全質量の70質量%以上が存在する、<1>又は<2>に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<4>

金属粒子は、インジウムを含む、<1>~<3>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<5>

金属粒子は、平均粒子径が0.05 $\mu$ m~0.5 $\mu$ mである、<1>~<4>のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

<6>

金属粒子は、平面視において、直線と曲線とが結合した輪郭を有する、＜1＞～＜5＞のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

＜7＞

表面張力が40 mN/m以下である、＜1＞～＜6＞のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

＜8＞

表面張力が32 mN/m～38 mN/mである、＜1＞～＜7＞のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

＜9＞

界面活性剤を含まないか、又は、界面活性剤の含有量が0.01質量%未満である、＜1＞～＜8＞のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

＜10＞

＜1＞～＜9＞のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが用いられ、

基材上に、インクジェット記録方式を用いて、活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを付与する工程と、

基材上に付与された活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて画像を記録する工程と、

を含む画像記録方法。

＜11＞

画像を記録する工程は、

基材上に付与された活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、活性エネルギー線Aより照射エネルギーが小さい活性エネルギー線Pの照射によって仮硬化させる工程と、

活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの仮硬化によって形成されたインク膜を、活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて画像を記録す

る工程と、を含む、＜10＞に記載の画像記録方法。

### 発明の効果

[0007] 本発明の一実施形態によれば、金属光沢性に優れた画像を記録することができる活性エネルギー線硬化型インクジェットインク及び画像記録方法が提供される。

### 発明を実施するための形態

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

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

本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限

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

[0010] 本明細書において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

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

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

[0011] 本明細書において、「画像」とは、膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0012] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタ

クリレートを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り、「(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る。

[0013] [活性エネルギー線硬化型インクジェットインク]

本開示の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク（以下、単に「インク」ともいう）は、金属粒子と、重合性化合物と、重合禁止剤と、を含み、金属粒子は、比重が3以上であり、インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1 $\mu$ m以上のインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、金属粒子の全質量の50質量%以上が存在し、表面張力が30mN/m以上である。

[0014] 本開示のインクは、金属粒子を含み、インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1 $\mu$ m以上のインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域（基材上にインクを付与して得られた画像の場合、基材に直交する断面においてインク膜の表面から内部方向に100nmまでの領域）に、金属粒子の全質量のうち50質量%以上の粒子が存在する。すなわち、本開示のインクを硬化して得られるインク膜において、金属粒子は、インク膜の表面に偏在する。金属粒子がインク膜の表面に多く存在することにより、金属光沢性に優れた画像が得られる。

[0015] また、本開示のインクは、表面張力が30mN/m以上であり、金属粒子が気液界面に移行しやすい。金属粒子が気液界面に集まった状態でインクが硬化することにより、金属粒子がインク膜の表面に偏在する。金属粒子がインク膜の表面に多く存在することにより、金属光沢性に優れた画像が得られる。

[0016] さらに、本開示のインクは、重合禁止剤を含むため、インク中での重合反応の進行が抑制され、インク中で、金属粒子が気液界面に集まりやすく、画

像の光沢性が向上する

[0017] 一方、特開2016-11426号公報では、インク膜中における金属粒子の存在位置に関しては、着目していない。

[0018] 以下、本開示の一実施形態であるインクに含まれる各成分について説明する。

[0019] 本開示のインクは、活性エネルギー線硬化型のインクである。すなわち、本開示のインクは、活性エネルギー線の照射によって硬化する。活性エネルギー線としては、例えば、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、電子線、紫外線、及び可視光線が挙げられる。中でも、活性エネルギー線は紫外線であることが好ましい。本開示のインクは、紫外線硬化型インクであることが好ましい。

[0020] 本開示のインクは、インクジェットインクである。すなわち、本開示のインクは、インクジェット記録方式で吐出するのに用いられるインクである。

[0021] <金属粒子>

本開示のインクは、金属粒子を少なくとも1種含有する。

[0022] 金属粒子の形状は特に限定されず、例えば、円形、楕円形、矩形、鱗片状、及び不定形状が挙げられる。中でも、金属粒子の形状は、鱗片状であることが好ましい。本開示において、「鱗片状」とは、薄く平たい形状を意味し、平板状、及び曲板状を包含する概念である。

[0023] 金属粒子を構成する金属としては、例えば、インジウム、ニッケル、アルミニウム、鉄、クロム、銀、金、白金、スズ、亜鉛、チタン、及び銅が挙げられる。

[0024] 金属粒子に含まれる金属は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。

[0025] 中でも、金属光沢性をより向上させる観点から、金属粒子は、インジウム又はニッケルを含むことが好ましく、インジウムを含むことがより好ましい。

[0026] 金属粒子は、非金属元素（例えば、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）等）を含んでいてもよい。

[0027] 金属粒子の全量に対する金属の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましい。上記含有量は、100質量%であってもよい。

[0028] (平均粒子径)

金属粒子の平均粒子径は特に限定されないが、 $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $0.4\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0029] 平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上であると、画像の金属光沢性が向上する。平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であると、インクの保存安定性及び吐出性が向上する。

[0030] ここでいう平均粒子径は、金属粒子の一次粒子径の平均値（平均一次粒径）を意味する。

[0031] 金属粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて測定される。金属粒子の平均粒子径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置を用いて50%体積累積径（D50）を3回測定して、3回測定した値の平均値として算出される。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置として、例えば、堀場製作所製の製品名「LA-960」を用いることができる。なお、金属粒子の平均粒子径は、金属粒子の形状を球と仮定した場合の平均粒子径である。

[0032] 金属粒子の平均アスペクト比は特に限定されないが、5～100であることが好ましく、5～50であることがより好ましく、5～20であることがさらに好ましい。

[0033] 平均アスペクト比が5以上であると、画像の金属光沢性が向上する。平均アスペクト比が100以下であると、金属粒子の製造適性が向上する。

[0034] 本開示において、平均アスペクト比は、平均厚さに対する平均円相当径の比を意味する。

[0035] 金属粒子の平均円相当径及び平均厚さは、以下の方法を用いて、測定される。

液体試料として、分散質としての金属粒子と、分散媒としてのプロピレン

グリコールモノメチルエーテル（PGME）と、を含む金属粒子分散液（金属粒子濃度20質量%）を準備する。

この液体試料をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗布して塗膜を得る。

上記塗膜の表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）（例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Nova200型FIB-SEM、以下同じ。）によって観察し、得られたSEM像から、50個の金属粒子を選び、各々の金属粒子の円相当径を測定する。50個の金属粒子の円相当径の算術平均値を求め、金属粒子の平均円相当径とする。

上記塗膜の断面を、SEMによって観察し、得られたSEM像から、50個の金属粒子を選び、各々の金属粒子の厚さを測定する。50個の金属粒子の厚さの算術平均値を求め、金属粒子の平均厚さとする。

[0036] 金属粒子の平均厚さは特に限定されないが、画像の金属光沢性を向上させる観点から、10nm～50nmであることが好ましく、15nm～45nmであることがより好ましく、20nm～40nmであることがさらに好ましい。

[0037] （平面視形状）

金属粒子の平面視形状としては、例えば、多角形状、楕円形状、及び不定形状が挙げられる。金属粒子は、画像の金属光沢性を向上させる観点から、平面視において、直線と曲線とが結合した輪郭を有することが好ましい。また、金属粒子は、平面視において、輪郭がR形状であることが好ましい。

[0038] 本開示において、R形状とは、2つの辺が接する頂点が存在しない形状を意味する。簡潔に言うと、金属粒子は、平面視において、丸みを帯びた輪郭を有することが好ましい。なお、金属粒子の平面視における輪郭は、凹部を有していてもよい。

[0039] 金属粒子は、表面の少なくとも一部がポリマーで被覆されていることが好ましく、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、及びセルロースアセテートからなる群より選択される少なくとも1

種のポリマーで被覆されていることがより好ましい。

[0040] 金属粒子の表面が上記ポリマーで被覆されていると、上記ポリマーの表面エネルギーによって、上記ポリマーと共に金属粒子がインクの気液界面に押し上げられる。金属粒子がインクの気液界面に集まり、インクの硬化後にはインク膜の表面に偏在するため、金属光沢性に優れた画像が得られる。

[0041] 上記ポリマーで被覆されている金属粒子は、金属膜の剥離片であることが好ましい。金属膜の剥離片は、例えば、以下の方法で得られる。

[0042] 基材上に、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、及びセルロースアセテートからなる群より選択される少なくとも1種のポリマーを塗布し、ポリマー層を形成する。ポリマー層上に、金属を含む金属膜を形成する。ポリマー層を溶解させ、金属膜を剥離する。金属膜を解砕又は破砕することで、金属粒子が得られる。

[0043] 金属膜は、一方の面にポリマー層が吸着した状態で剥離される場合がある。金属膜の一方の面にポリマー層が吸着した状態で解砕又は破砕することで、上記ポリマーで被覆されている金属粒子が得られる。

[0044] 金属膜を形成する方法としては、蒸着、スパッタリング等が挙げられる。例えば、インジウムを含む金属膜は、蒸着時に、連続膜とならず、島状に点状に存在する海島構造を形成する。そのため、大きな力を加えることなく、解砕のみで金属粒子が得られる。インジウムを含む金属膜の剥離片（すなわち、インジウムを含む金属粒子）は、平面視において、R形状の輪郭を有する。一方、アルミニウム、ニッケル、又は銀を含む金属膜は、蒸着時に、連続膜となる。そのため、金属粒子を得るために、破砕処理が必要である。破砕処理後の剥離片には、鋭利なエッジが存在する傾向にある。

[0045] (比重)

金属粒子は、画像の金属光沢性を向上させる観点から、比重が3以上である。比重の上限値は特に限定されないが、画像の金属光沢性を向上させる観点から、例えば、12である。

[0046] なお、本開示において「金属粒子の比重」とは、金属粒子を構成する金属

の比重をいい、金属粒子が合金である場合には合金の比重をいう。

[0047] 金属粒子の比重は、JIS Z8807:2012に記載の方法を用いて測定される。また、元素分析によって金属の種類を特定し、金属の文献値を採用することもできる。

[0048] (画像表面における金属粒子の存在割合)

本開示において、金属粒子は、以下の性質を有する金属粒子である。

[0049] インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1 $\mu$ m以上のインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、金属粒子の全質量の50質量%以上が存在する。インクに、インク膜表面の存在割合が50質量%以上となる性質の金属粒子が含まれていると、金属光沢性に優れる画像が得られる。

[0050] 本開示において、インク膜の断面とは、インク膜の厚さ方向の断面（すなわち、画像を、基材の表面に対して垂直な面によって切断した場合の切断面）を意味する。

[0051] インク膜表面における金属粒子の存在割合は、以下の方法で確認することができる。

まず、インクを、インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液とする。インク中の金属粒子の含有量が0.5質量%超である場合、希釈液を用いて希釈する。希釈液として、インク中で含有量の最も多い重合性化合物を選択する。含有量の最も多い重合性化合物が2種以上存在する場合には、均等に用いる。

インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を基材上に滴下し、KハンドコーターNo. 2（ウェット膜厚12 $\mu$ m、RK Print Coat Instruments社製）を用いて液膜を形成し、液膜に活性エネルギー線を照射して硬化させてインク膜を得る。

得られたインク膜を、基材の表面に直交する方向に切断する。インク膜の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）（例えば、サーモフィッシャーサイエ

ンティフィック社製Nova200型 FIB-SEM)により、倍率50000倍にて観察する。インク膜の断面全体に存在する金属粒子の個数Xと、インク膜の表面から100nm以内の領域に存在する金属粒子の個数Yと、を測定する。個数Xに対する個数Yの割合を算出し、算出した値が50%以上であるか否かを判定する。

なお、本確認方法では、各金属粒子の質量は同じであるとみなし、金属粒子の個数に基づく存在割合は、金属粒子の質量に基づく存在割合と同等である。

[0052] 画像の金属光沢性を向上させる観点から、インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られるインク膜の断面において、インク膜の表面から100nm以内の領域に、金属粒子が70質量%以上存在することが好ましく、80質量%以上存在することがより好ましい。存在割合の上限値は特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0053] 金属粒子の含有量は、インクの全量に対して、0.5質量%~10質量%であることが好ましく、1.0質量%~8.0質量%であることがより好ましい。

[0054] <重合性化合物>

本開示のインクは、重合性化合物を少なくとも1種含有する。

[0055] 重合性化合物は、重合性基を有する化合物である。重合性基は、ラジカル重合性基又はカチオン重合性基が好ましく、ラジカル重合性基がより好ましい。

重合性化合物は、重合性基を1種のみ有していてもよいし、2種以上有していてもよい。

重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物が好ましい。

[0056] ラジカル重合性基は、エチレン性不飽和基であることが好ましく、(メタ)アクリロイル基、アリル基、スチリル基、及びビニル基からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、(メタ)アクリロイル基であることがさらに好ましい。

カチオン重合性基としては、エポキシ基及びオキセタニル基が挙げられる。

。

[0057] 重合性化合物は、重合性モノマーであってもよく、重合性ポリマーであってもよく、重合性モノマー及び重合性ポリマーの組み合わせであってもよい。

。

ここで、重合性モノマーとは、分子量が1000未満である重合性化合物を意味し、重合性ポリマーとは、重量平均分子量(Mw)が1000以上である重合性化合物を意味する。本開示における「重合性ポリマー」の概念には、いわゆるオリゴマーも包含される。

[0058] 重合性化合物は、重量平均分子量(Mw)が、30000以下であることが好ましく、20000以下であることがより好ましく、10000以下であることがさらに好ましい。

重合性化合物のMwの下限としては、例えば、50、60、及び70が挙げられる。

[0059] 本開示において、重量平均分子量(Mw)は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)によって測定された値を意味する。

[0060] GPCによる測定は、測定装置として、HLC(登録商標)−8020GPC(東ソー(株))を用い、カラムとして、TSK gel(登録商標) Super Multipore HZ−H(4.6mmID×15cm、東ソー(株))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。また、測定条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μL、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行う。

検量線は、東ソー(株)の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「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サンプルから作製する。

[0061] 重合性化合物は、単官能重合性化合物であってもよいし、多官能重合性化

合物（すなわち、2官能以上の重合性化合物）であってもよい。

ここで、単官能重合性化合物とは、一分子中に重合性基を1つのみ含む化合物を意味し、多官能重合性化合物とは、一分子中に重合性基を2つ以上含む化合物を意味する。

[0062] (単官能重合性化合物)

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

[0063] 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-ブロモブチル（メタ）アクリレート、シアノエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシメチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレート、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、3-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、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキシド（メタ）アクリレート、ポリエチレンオキシドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレンオキシドモノアルキルエーテル（メタ）アクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクリロイルオキシヘキサヒドロフタル酸、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、2, 2, 2-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、及びフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0064] 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。

[0065] 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。

[0066] 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、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル及びフェノキシポリエチレングリコールビニルエーテルが挙げられる。

[0067] 単官能N-ビニル化合物としては、N-ビニルカプロラクタム及びN-ビニルピロリドンが挙げられる。

[0068] (多官能重合性化合物)

多官能重合性化合物は、2官能以上の重合性化合物である。

[0069] - 2官能重合性化合物 -

2官能重合性化合物としては、例えば、2官能(メタ)アクリレート、2官能ビニルエーテル、ビニルエーテル基と(メタ)アクリロイル基とを含む2官能重合性化合物が挙げられる。

[0070] 2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変性ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、PO変性ヘキサジオールジ(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、及びトリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0071] 2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、及びビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテルが挙げられる。

[0072] ビニルエーテル基と(メタ)アクリロイル基とを含む2官能重合性化合物としては、(メタ)アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルが挙げられる。

[0073] -3官能以上の重合性化合物-

3官能以上の重合性化合物としては、例えば、3官能以上の(メタ)アクリレート及び3官能以上のビニルエーテルが挙げられる。

[0074] 3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えば、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、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（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。

[0075] 3官能以上のビニルエーテルとしては、例えば、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ト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変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、PO変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、EO変性ジトリメチロールプロパントテトラビニルエーテル、PO変性ジトリメチロールプロパントテトラビニルエーテル、EO変性ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、PO変性ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、及びPO変性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。

[0076] 多官能重合性化合物としては、ウレタン（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0077] ウレタン（メタ）アクリレートは、2つ又は3つの（メタ）アクリロイル基と、少なくとも1つのウレタン結合と、を含む化合物であることが好ましい。

[0078] ウレタン（メタ）アクリレートとしては、2官能イソシアネート化合物と

水酸基含有（メタ）アクリレートと（必要に応じその他の活性水素基含有化合物と）の反応物であるウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0079] 2官能イソシアネート化合物としては、例えば、メチレンジイソシアネート、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジプロピルエーテルジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタンジイソシアネート、3-メトキシヘキサジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルペンタンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、3-ブトキシヘキサジイソシアネート、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジメチルベンゼンジイソシアネート、エチルベンゼンジイソシアネート、イソプロピルベンゼンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 6-ナフタレンジイソシアネート、2, 7-ナフタレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；及び、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。

[0080] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテル（メタ）

アクリレート、及びペンタエリスリトール（メタ）トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0081] ウレタン（メタ）アクリレートの市販品としては、サートマー社のCN996（2官能ウレタンアクリレート、重量平均分子量（Mw）=2850）、新中村化学工業（株）のUA-122P（2官能ウレタンアクリレート、Mw=1100）、日本合成化学（株）の紫光（登録商標）UV-6630B（2官能ウレタンアクリレート、Mw=3000）、紫光（登録商標）UV-3310B（2官能ウレタンアクリレート、Mw=5000）、及び紫光（登録商標）UV-7630B（6官能ウレタンアクリレート、Mw=2200）が挙げられる。

[0082] 多官能重合性化合物としては、エチレン性不飽和基を有するシリコン化合物も挙げられる。

[0083] エチレン性不飽和基を有するシリコン化合物として、シリコンポリエーテルアクリレートであることが好ましく、多官能のシリコンポリエーテルアクリレートであることがより好ましく、5～6官能のシリコンポリエーテルアクリレートであることがさらに好ましい。

[0084] 上述した2官能重合性化合物及び3官能以上の重合性化合物としては、エポキシ（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0085] ここで、エポキシ（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリル酸中のカルボキシ基と、2個又は3個のエポキシ基を含むエポキシ化合物中の2個又は3個のエポキシ基と、が反応した反応生成物を意味する。すなわち、エポキシ（メタ）アクリレートの構造中には、エポキシ基は含まれない。

[0086] エポキシ（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸とエポキシ樹脂との反応物が挙げられる。

[0087] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

重合性化合物の含有量は、インクの全量に対して50質量%～95質量%であることが好ましく、60質量%～90質量%であることがより好ましい

。

[0088] <有機溶剤>

本開示のインクは、有機溶剤を少なくとも1種含有していてもよい。

[0089] 有機溶剤としては、インクに使用できる公知の有機溶剤を用いることができる。公知の有機溶剤として、例えば、新版溶剤ポケットブック（社団法人有機合成化学協会編、1994年発行）等に記載の有機溶剤が挙げられる。

[0090] 有機溶剤としては、例えば、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エチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールジアルキルエーテル類；ジエチレングリコールアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールアセテート類；エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールジアセテート類；エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸3-メトキシブチル（MBA）、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；及びジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。

[0091] また、上記（ポリ）アルキレングリコールは、（ポリ）エチレングリコール、及び／又は、（ポリ）プロピレングリコールであることが好ましい。

[0092] 有機溶剤の含有量は、インクの全量に対して、0.1質量%～30質量%であることが好ましく、0.1質量%～20質量%であることがより好ましい。

[0093] <光重合開始剤>

本開示のインクは、光重合開始剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

[0094] 光重合開始剤は、光が照射されることによってラジカルを発生する、ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0095] ラジカル重合開始剤としては、（a）アルキルフェノン化合物、（b）アシルホスフィンオキシド化合物、（c）芳香族オニウム塩化合物、（d）有機過酸化物、（e）チオ化合物（例えば、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物）、（f）ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、（g）ケトオキシムエステル化合物、（h）ボレート化合物、（i）アジニウム化合物、（j）メタロセン化合物、（k）活性エステル化合物、（l）炭素ハロゲン結合を有する化合物、及び（m）アルキルアミン化合物が挙げられる。

[0096] 中でも、光重合開始剤は、アシルホスフィンオキシド化合物を含むことが好ましい。

[0097] アシルホスフィンオキシド化合物としては、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、ビス（2，6-ジメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-2-メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，6-ジメチルベンゾイル）-2-メトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-2，4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，6-ジメチルベンゾイル）-2，4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-2

、4-ジペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4-ジペンチルオキシフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルメトキシフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイル(4-ペンチルオキシフェニル)フェニルホスフィンオキシド、及び2,6-ジメチルベンゾイル(4-ペンチルオキシフェニル)フェニルホスフィンオキシドが挙げられる。

[0098] 中でも、アシルホスフィンオキシド化合物は、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又は2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドが好ましい。

[0099] 光重合開始剤は、分子量が500未満である低分子光重合開始剤であってもよいし、分子量が500以上である高分子光重合開始剤であってもよい。

[0100] 光重合開始剤の分子量は、500~3000であることが好ましく、700~2500であることがより好ましく、900~2100であることがさらに好ましい。

[0101] 光重合開始剤については、特開2017-105902号公報(段落0038等)、特表2017-522364号公報(段落0017~0053)等の公知文献を参照できる。

[0102] ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば；

低分子ラジカル重合開始剤の市販品である、Omni rad TPO H、同819、同369、同907、同2959(以上、IGM Resins B. V. 社製)；及び

高分子ラジカル重合開始剤の市販品である、Omni pole 910、同TX、同9210(以上、IGM Resins B. V. 社製)、Spe

ed cure 7005、同7010、同7010L、同7040 (Lambson社製) が挙げられる。

[0103] 本開示のインクは、吸収波長が異なる2種以上の光重合開始剤を含有していてもよい。

例えば、後述する画像記録方法において、活性エネルギー線P（例えば、長波長の紫外光）によるピニング露光（仮硬化）と、活性エネルギー線Aによるキュアリング露光（本硬化）と、をこの順に実施する場合、インクは、活性エネルギー線Pを吸収しやすい光重合開始剤Pと、活性エネルギー線Aを吸収しやすい光重合開始剤Aと、を含有してもよい。この態様によれば、画像の金属光沢性及び画像の鮮鋭度をより向上させることができる。

[0104] 光重合開始剤の含有量は、インクの全量に対して、1質量%～20質量%であることが好ましく、2質量%～15質量%であることがより好ましく、3質量%～10質量%であることがさらに好ましく、3質量%～8質量%であることが特に好ましい。

[0105] 一方、本開示のインクが、活性エネルギー線としての電子線によって硬化するインクである場合、インクの全量に対する光重合開始剤の含有量は、1質量%未満であってもよい。

[0106] ここで、インクの全量に対する光重合開始剤の含有量が1質量%未満であるとは、インクが光重合開始剤を含有しないか、又は、含有する場合であってもインクの全量に対する光重合開始剤の含有量が1質量%未満である、という意味である。

[0107] <界面活性剤>

本開示のインクは、界面活性剤を少なくとも1種含有してもよい。

[0108] 界面活性剤としては、特開昭62-173463号公報、及び特開昭62-183457号公報に記載されたものが挙げられる。また、界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、アセチレングリコ

ール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン性界面活性剤；及び、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。また、界面活性剤は、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤であってもよい。

[0109] インクの表面張力を30 mN/m以上とする観点から、本開示のインクは、界面活性剤を含まないか、又は、界面活性剤の含有量が0.01質量%未満であることが好ましい。

[0110] <重合禁止剤>

本開示のインクは、重合禁止剤を少なくとも1種含有する。金属粒子は重合性化合物の重合反応を誘発しやすいが、インクに重合禁止剤が含まれていると、インク中での重合反応の進行が抑制される。これにより、インク中で、金属粒子が気液界面に集まりやすく、画像の光沢性が向上する。また、インク中での重合反応の進行が抑制されるため、インクの経時安定性も向上する。さらに、インク中での重合反応の進行が抑制されるため、インク中での粗大粒子の形成が抑制され、吐出性が向上し、結果として画質も向上する。

[0111] 重合禁止剤としては、p-メトキシフェノール、キノン類（例えば、ヒドロキノン、ベンゾキノン、メトキシベンゾキノン等）、フェノチアジン、カテコール類、アルキルフェノール類（例えば、ジブチルヒドロキシトルエン（BHT）等）、アルキルビスフェノール類、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、サリチル酸銅、チオジプロピオン酸エステル類、メルカプトベンズイミダゾール、ホスファイト類、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル（TEMPO）、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル（TEMPOL）、及びトリス（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（別名：クペロンA1）が挙げられる。

[0112] 中でも、重合禁止剤は、p-メトキシフェノール、カテコール類、キノン類、アルキルフェノール類、TEMPO、TEMPOL、及びトリス（N-

ニトロソーN-フェニルヒドロキシルアミン) アルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種が好ましく、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ベンゾキノン、BHT、TEMPO、TEMPOL、及びトリス(N-ニトロソーN-フェニルヒドロキシルアミン) アルミニウム塩から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0113] インクが重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、インクの全量に対して、0.01質量%~5.0質量%が好ましく、0.05質量%~4.0質量%がより好ましく、0.1質量%~3.0質量%が特に好ましい。

[0114] <その他の成分>

本開示のインクは、必要に応じ、上述した成分以外のその他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、着色剤(例えば、顔料、染料)、樹脂、分散剤、ワックス、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等が挙げられる。

[0115] <物性>

本開示のインクの表面張力は、30mN/m以上である。インクの表面張力が30mN/m以上であると、金属粒子が気液界面に集まりやすく、画像表面に金属粒子が偏在することにより、画像の金属光沢性が向上する。

[0116] インクの表面張力は、画質の観点から、40mN/m以下であることが好ましい。すなわち、インクの表面張力は、30mN/m~40mN/mであることが好ましく、32mN/m~38mN/mであることがより好ましい。

[0117] 表面張力は、25℃で測定される値を意味する。

表面張力は、表面張力計を用いて測定される値であり、例えば、製品名「Automatic Surface Tensionmeter CBVP-Z(共和界面科学社製)」を用いて測定することができる。

[0118] 本開示のインクの粘度は、5mPa·s~50mPa·sであることが好

ましく、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 25\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがさらに好ましい。

[0119] 粘度は、 $25^\circ\text{C}$ で測定される値を意味する。

粘度は、粘度計を用いて測定される値であり、例えば、VISCOMETER RE-85L（東機産業社製）を用いて測定することができる。

[0120] 本開示のインクは、下塗り液と組み合わせてインクセットとしてもよい。

[0121] 下塗り液は、本開示のインクに先立って基材上に付与される液体であり、下塗り層を形成するための液体である。これにより、画像と基材との間に、下塗り層を備える画像記録物を製造できる。下塗り層を備える画像記録物は、高鮮鋭な画像を形成できる。また、画像と基材との密着性にもより優れる。

[0122] (下塗り液)

下塗り液は、金属粒子を含有せず、重合性化合物を含有することが好ましい。

[0123] 下塗り液に含有される重合性化合物の具体例は、インクに含有される重合性化合物の具体例と同様である。

下塗り液は、重合性化合物以外のその他の成分（例えば、光重合開始剤）を含んでいてもよい。

重合性化合物以外のその他の成分については、本開示のインク中の成分を参照できる。

[0124] 下塗り液は、着色剤（例えば、顔料）を実質的に含有しないことが好ましい。

具体的には、下塗り液の全量に対する着色剤の含有量は、 $1\text{ 質量}\%$ 未満であることが好ましい。

[0125] [画像記録方法]

本開示の画像記録方法は、基材上に、インクジェット記録方式を用いて、上記インクを付与する工程（以下、「インク付与工程」ともいう）と、基材上に付与されたインクを、活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて画

像を記録工程（以下、画像記録工程）と、を含むことが好ましい。

[0126] <インク付与工程>

インク付与工程は、基材上に、インクジェット記録方式を用いて、上記インクを付与することを含む。

[0127] 基材としては、紙等の浸透性基材であってもよく、非浸透性基材であってもよい。

本開示の画像記録方法では、活性エネルギー線を照射して画像を記録するため、基材が非浸透性基材である場合においても、基材と画像との密着性を確保しやすい。

[0128] 本開示において、非浸透性基材とは、ASTM試験法のASTM D570で吸水率（質量%、24hr.）が0.2未満である基材を指す。

本開示において、浸透性基材とは、ASTM試験法のASTM D570で吸水率（質量%、24hr.）が0.2以上である基材を指す。

[0129] 非浸透性基材としては、例えば、ガラス、石英、及びプラスチックフィルム、及び皮革が挙げられる。

[0130] プラスチックフィルムを構成する樹脂としては、例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、アクリル樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ナイロン、ポリエチレン（PE）、ポリスチレン、ポリプロピレン（PP）、ポリシクロオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、及びポリビニルアセタールが挙げられる。

[0131] プラスチックフィルムは、これらの樹脂を1種のみ含むフィルムであってもよく、2種以上を含むフィルムであってもよい。

[0132] 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。

- [0133] 非浸透性基材の厚さは特に限定されないが、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $2000\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ ～ $1000\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ ～ $400\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。
- [0134] 浸透性基材としては、紙及び布が挙げられる。
- [0135] 紙としては、非コート紙（例えば上質紙等）、コート紙、板紙、段ボールに用いるライナー紙、布、等が挙げられる。板紙には、コート層が塗設されていてもよい。
- [0136] 浸透性基材としては、コート紙、及び、コート層が塗設されている板紙が好ましい。コート紙、及び、コート層が塗設されている板紙は、インクの浸透が緩やかであるため、記録される画像の金属光沢性がより強く発現されやすい。
- [0137] インクジェット記録方式は、画像を記録し得る方式であれば特に限定されず、公知の方式を用いることができる。インクジェット記録方式としては、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及び、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式が挙げられる。
- [0138] インクジェット記録方式に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを基材の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、基材の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とが挙げられる。
- [0139] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行なうことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、

シャトル方式と比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0140] インクジェットヘッドから吐出されるインクの打滴量は、1 pL（ピコリットル）～100 pLであることが好ましく、3 pL～80 pLであることがより好ましく、3 pL～50 pLであることがさらに好ましい。

[0141] <画像記録工程>

画像記録工程は、基材上に付与されたインクを、活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて画像を記録することを含む。

[0142] 画像記録工程では、基材上に付与されたインクに活性エネルギー線Aを照射することにより、インクによって形成されたインク膜中の重合性化合物を重合させてインク膜を硬化させ、これにより、画像が得られる。活性エネルギー線は、紫外線であることが好ましい。

[0143] 紫外線のピーク波長は、例えば、200 nm～405 nmであることが好ましく、250 nm～400 nmであることがより好ましく、300 nm～400 nmであることがさらに好ましい。

[0144] 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、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、紫外線照射用の光源は、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ又はUV-LEDであることが好ましい。

[0145] なお、本開示の画像記録方法は、インクにおける光重合開始剤の含有量がインクの全量に対して1質量%未満であり、かつ、活性エネルギー線Aとして電子線の照射によって硬化させる態様であってもよい。光重合開始剤の含有量が1質量%未満であるため、画像からの光重合開始剤の溶出をより抑制できる。このため、例えば、食品包装用の画像記録物を製造する方法として特に好適である。

[0146] 活性エネルギー線Aを照射する工程は、インク膜を本硬化させる工程であ

ることが好ましい。

ここで、本硬化とは、概略的に言えば、インク膜中の重合性化合物の実質的に全部を重合させてインク膜を実質的に完全に硬化させることである。

本硬化は、詳細には、インク膜中の重合性化合物を、インク膜の硬化率（即ち、高速液体クロマトグラフィーによって求められる重合性化合物の重合率）が90%～100%となるまで重合させてインク膜を硬化させることである。

本開示では、本硬化のための活性エネルギー線Aの照射を「キュアリング露光」と称することがあり、本硬化のための活性エネルギー線Aを「キュアリング露光光」と称することがある。

- [0147] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Aの照度は、基材と画像との密着性をより向上させる観点から、1.  $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、2.  $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、4.  $0\text{ W}/\text{cm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。
- [0148] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Aの照度の上限値は特に限定されず、例えば $10\text{ W}/\text{cm}^2$ である。
- [0149] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Aの照射エネルギー（すなわち、露光量）は、基材と画像との密着性をより向上させる観点から、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることが好ましく、 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましい。
- [0150] キュアリング露光光としての活性エネルギー線Aの露光量の上限値は特に限定されず、例えば $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ である。
- [0151] 活性エネルギー線Aの照射は、酸素濃度0.1体積%以下の雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、酸素による重合阻害が抑制され、基材との密着性により優れた画像が得られる。
- [0152] 酸素濃度0.1体積%以下の雰囲気下としては、不活性ガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス）の存在下が好適である。
- [0153] 画像記録工程は、基材上に付与されたインクを、活性エネルギー線Aより

照射エネルギーが小さい活性エネルギー線Pの照射によって仮硬化させる工程と、インクの仮硬化によって形成されたインク膜を、活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて画像を記録する工程と、を含むことが好ましい。画像記録工程に仮硬化工程が含まれていると、画像の線品質がより向上する。

[0154] ここで、仮硬化は、概略的に言えば、インク膜中の重合性化合物の一部のみを重合させることである。

[0155] 仮硬化は、詳細には、インク膜中の重合性化合物の一部を、インク膜の硬化率（即ち、高速液体クロマトグラフィーによって求められる重合性化合物の重合率。以下同じ。）が90%未満となる程度に重合させてインク膜を仮硬化させることである。

[0156] 仮硬化されたインク膜の硬化率は、80%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましく、50%以下がさらに好ましい。

[0157] 仮硬化されたインク膜の硬化率は、10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がさらに好ましい。

[0158] 本開示では、仮硬化のための活性エネルギー線Pの照射を「ピニング露光」と称することがあり、仮硬化のための活性エネルギー線Pを「ピニング露光光」と称することがある。

[0159] ピニング露光光としての活性エネルギー線Pの照度は、 $0.10\text{ W/cm}^2$ ～ $0.50\text{ W/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.20\text{ W/cm}^2$ ～ $0.49\text{ W/cm}^2$ であることがより好ましく、 $0.20\text{ W/cm}^2$ ～ $0.45\text{ W/cm}^2$ であることがさらに好ましい。

[0160] ピニング露光光としての活性エネルギー線Pの照射エネルギー（すなわち、露光量）は、 $50\text{ mJ/cm}^2$ ～ $500\text{ mJ/cm}^2$ であることが好ましく、 $100\text{ mJ/cm}^2$ ～ $300\text{ mJ/cm}^2$ であることがより好ましい。

[0161] 本開示の画像記録方法は、さらに、インク付与工程の前に、基材上に、下塗り液を付与し、付与された下塗り液を仮硬化させて下塗り層を形成する工程を含んでもよい。

- [0162] 下塗り層を形成する工程を含む場合には、基材と画像との間に下塗り層が介在する画像記録物が製造される。
- [0163] 下塗り液の好ましい態様（例えば、インクと下塗り液との好ましい組み合わせ）については、上述したとおりである。
- [0164] 下塗り液の付与は、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。
- [0165] 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、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、キャストコーター、スプレーコーター、カーテンコーター又は押出コーターを用いて行われる。
- [0166] 下塗り液は、インクの付与によって形成されるインク膜と同一領域又は上記インク膜より広い領域に付与されることが好ましく、上記インク膜が形成される領域の全面を覆うように付与されることが好ましい。
- [0167] 下塗り液の付与によって形成される下塗り層の厚さは、記録される画像の柔軟性の観点から、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $6.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ ～ $4.0\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。
- [0168] 下塗り液の仮硬化は、インクを仮硬化させる仮硬化工程と同様に、活性エネルギー線の照射によって行うことができる。

この場合の活性エネルギー線の照射条件の好ましい態様は、インクを仮硬化させる工程における活性エネルギー線Pの照射条件の好ましい態様と同様である。

## 実施例

- [0169] 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。
- [0170] [実施例1～実施例13、比較例1～比較例5]

### <金属粒子分散液の調製>

膜厚 $50\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に、表

1～表3に記載の被覆化合物（例えば、ポリマー）を酢酸エチルに溶解させた5.0質量%溶液をグラビアコーターで塗工した。塗工液を乾燥させ、ポリマー層を形成した。

ポリマー層上に、真空蒸着法によって表1～表3に記載の金属からなる金属膜を形成し、PETフィルム、ポリマー層、及び金属膜からなる積層体を得た。積層体を、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）に浸漬し、ポリマー層を溶解させた。超音波分散機を用いて微細化処理及び分散処理を行い、表面の少なくとも一部がポリマーによって被覆された金属粒子を含む金属粒子分散液を得た。

得られた分散液を、開き目5 $\mu$ mのSUSメッシュフィルターによりろ過を行い、必要に応じてエバポレータ等によって溶剤を除去するか、又は添加することで、所定の濃度の金属粒子分散液を得た。

なお、比較例1では、フィルム上に金属膜を形成し、その後PGME中でドクターブレードを用いて金属膜を剥離させた後、微細化処理及び分散処理を行い、ポリマーによって被覆されていない金属粒子を得た。また、比較例4では、被覆化合物として、ポリマーの代わりに、低分子化合物である脂肪酸トリグリセリドを用いた。

#### [0171] <インクの調製>

金属粒子、重合性化合物、光重合開始剤、重合禁止剤、有機溶剤、及び界面活性剤の含有量が表1～表3に記載の値となるよう、上記金属粒子分散液と、他の成分とを混合して、インクを調製した。

[0172] インクに含まれる各成分の詳細は以下のとおりである。

#### [0173] (金属粒子)

—金属—

・インジウム… 比重7.3

・ニッケル… 比重8.9

—被覆化合物—

・CAB：セルロースアセテートブチレート

- ・CAP：セルロースアセテートプロピオネート
- ・CA：セルロースアセテート
- ・脂肪酸トリグリセリド

## [0174] (重合性化合物)

- ・IBOA：イソボルニルアクリレート（製品名「SR506」、Sartomer社製）
- ・NVC：N-ビニルカプロラクタム（製品名「NVC」、BASF社製）
- ・ACMO：アクリロイルモルフォリン（製品名「アクリロイルモルフォリン」、KJケミカル社製）
- ・CTFA：環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（製品名「ビスコート#200」、大阪有機化学工業社製）
- ・PEA：フェノキシエチルアクリレート（製品名「SR339」、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」、大阪有機化学工業社製）
- ・ISTA：イソステアリルアクリレート（製品名「ISTA」、大阪有機化学工業社製）
- ・3MPDDA：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）
- ・DPGDA：ジプロピレングリコールジアクリレート（製品名「SR508」、Sartomer社製）
- ・PEGDA400：ポリエチレングリコール（400）ジアクリレート（製品名「SR344」、Sartomer社製）
- ・TCDDMDA：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（製品名「SR833S」、Sartomer社製）
- ・TMP TA：トリメチロールプロパントリアクリレート（製品名「TMP TA」、大阪有機化学工業社製）
- ・TFEA：2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート（製品名「ビス

コート3F」、大阪有機化学工業社製)

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

[0175]（光重合開始剤)

・819：ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（製品名「Omni-rad 819」、IGM Resins B.V.社製)

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

・2959：1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（製品名「Omni-rad 2959」、IGM Resins B.V.社製)

・184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（製品名「Omni-rad 184」、IGM Resins B.V.社製)

[0176]（重合禁止剤)

・UV22：キノロン系重合禁止剤（製品名「IRGASTAB UV22」、BASF社製)

・MEHQ：4-メトキシフェノール（東京化成工業社製)

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

[0177]（有機溶剤)

・PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

・酢酸ブチル

[0178]（界面活性剤)

・BYK-378：シリコーン系界面活性剤（BYK社製)

・BYK-UV3576：アクリロイル基を有するシリコーン系界面活性剤（BYK社製)

[0179] 得られたインクを用いて、画像表面における金属粒子の存在割合を算出した。算出方法は、以下のとおりである。

[0180] (インク膜表面における金属粒子の存在割合)

インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した。希釈液として、インク中で含有量の最も多い重合性化合物を選択した。

インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液に、活性エネルギー線を照射して硬化させて、厚さ12 $\mu$ mのインク膜を得た。

インク膜の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)(例えば、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Nova200型FIB-SEM)により、倍率50000倍にて観察した。インク膜の断面全体に存在する金属粒子の個数Xと、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に存在する金属粒子の個数Yと、を測定した。個数Xに対する個数Yの割合を算出した。算出した値を、インク膜表面における金属粒子の存在割合とし、下記区分に分けた。区分を表1に示す。

A: インク膜表面における金属粒子の存在割合が70%以上である。

B: インク膜表面における金属粒子の存在割合が50%以上70%未満である。

C: インク膜表面における金属粒子の存在割合が50%未満である。

[0181] <画像記録方法>

マルチパス方式(即ち、シャトルスキャン方式)のインクジェットプリンタ(製品名「Acuity LED 1600R」、富士フイルム社製)の白のスロットルに上記インクを導入した。基材としてビューフルPET(厚さ188 $\mu$ m)を用意した。

基材上に、網点率100%のベタ画像状(Solid画像状)、及び、2Pointの線画像状に、それぞれマルチパス方式にて、インクを吐出した。

インク付与条件は、1200dpi $\times$ 1200dpi(dot per inch)、48パス、及び双方向印刷の条件とした。

この画像記録では、インクジェットプリンタのランプワークの設定により、基材に付与されたインクに対し、活性エネルギー線Pとしてのピニング露光光（仮硬化のための露光光）と、活性エネルギー線Aとしてのキュアリング露光光（本硬化のための露光光）と、をこの順に照射した。

基材上にインクが着弾してからピニング露光光が照射されるまでの時間は0.1秒であり、基材上にインクが着弾してからキュアリング露光光が照射されるまでの時間は2.0秒であった。

ここで、ピニング露光光は、ピーク波長385nmの紫外線であり、キュアリング露光光は、ピーク波長385nmの紫外線である。

ピニング露光光の照射エネルギーは200mJ/cm<sup>2</sup>とし、キュアリング露光光の照射エネルギーは1000mJ/cm<sup>2</sup>とした。

なお、光重合開始剤として、OmniRad 2959及びOmniRad 184を含む実施例及び比較例については、キュアリング光源として、外付けのメタルハライド光源を用いた。

基材上のインクに対するキュアリング露光光の照射は、窒素パーズ雰囲気下（詳細には、酸素濃度が0.1体積%以下であり、窒素濃度が99.9体積%以上である雰囲気下）にて行った。

以上の条件により、基材上に付与されたインクに対し、仮硬化及び本硬化をこの順に施して画像（ベタ画像及び線画像）を記録し、画像記録物を得た。

[0182] 得られた画像記録物を用いて、金属光沢性、画質、経時安定性、経時後の光沢性、及び経時後の画質の評価を行った。評価方法は、以下のとおりである。

[0183] （金属光沢性）

光沢計（製品名「micro-gloss マイクロトリグロス」、BYK-Gardner社製）を用いて、画像記録物におけるベタ画像の20°光沢度を測定した。20°光沢度が高いほど、金属光沢性に優れる。評価基準は、以下のとおりである。

- A : 20° 光沢度が500以上である。
- B : 20° 光沢度が200以上500未満である。
- C : 20° 光沢度が100以上200未満である。
- D : 20° 光沢度が100未満である。

[0184] (画質)

画像評価システム（製品名「ドットアナライザー DA6000」、王子計測機器社製）を用いて、画像記録物における線画像のラジッドネスを測定した。ラジッドネスが小さいほど、画質に優れる。評価基準は、以下のとおりである。

- A : 線画像のラジッドネスが2.0未満である。
- B : 線画像のラジッドネスが2.0以上4.0未満である。
- C : 線画像のラジッドネスが4.0以上6.0未満である。
- D : 線画像のラジッドネスが6.0以上8.0未満である。
- E : 線画像のラジッドネスが8.0以上である。

[0185] (経時安定性)

調製直後（すなわち、試験前）のインクの粘度と、調製してから14日経過後（すなわち、試験後）のインクの粘度と、を測定し、粘度の上昇率に基づいて、インクの経時安定性を評価した。まず、インクの調製直後に、E型粘度計（製品名「RE-85L」、東機産業社製）を用いて25℃における粘度を測定した。インク100mLを褐色バイアル瓶に充填し、60℃で14日間静置した。14日後に、インクの調製直後と同様の条件で、インクの粘度を測定した。粘度の上昇率は、以下の計算式で算出した。評価基準は、以下のとおりである。

$$\text{上昇率 (\%)} = \{ (\text{試験後の粘度} - \text{試験前の粘度}) / \text{試験前の粘度} \} \times 100$$

- A : 上昇率が5%未満である。
- B : 上昇率が5%以上10%未満である。
- C : 上昇率が10%以上20%未満である。

D：上昇率が20%以上である。

[0186]（経時後の光沢性）

調製してから2日経過後のインクを用いて作製された画像記録物を用いて、上記金属光沢性の評価方法と同様の方法で、評価を行った。評価基準は、上記金属光沢性と同じである。

[0187]（経時後の画質）

調製してから2日経過後のインクを用いて作製された画像記録物を用いて、上記画質の評価方法と同様の方法で、評価を行った。評価基準は、上記画質と同じである。

[0188] 評価結果を表1～表3に示す。表1～表3中、「インク膜表面における金属粒子の存在割合」とは、インク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られるインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に存在する金属粒子の割合を意味する。

[0189]

[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
金属粒子	金属	In	In	In	In	In	In
	被覆化合物	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB	CAB
	比重	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	含有量(質量%)	3	3	2	1.5	3	1
重合性化合物	I BOA	—	—	—	—	17	—
	NVC	—	—	—	10	—	—
	ACMO	—	—	—	—	—	20
	CTFA	20	30	10	—	10	—
	PEA	—	—	12	—	—	20
	4-HBA	—	—	—	20	—	—
	ISTA	—	—	—	—	10	—
	3MPDDA	—	42	—	45	27	—
	DPGDA	52	—	52	—	—	33
	PEGDA400	10	—	10	10	10	10
	TCDDMDA	—	10	—	—	—	—
TMPTA	—	—	—	—	5	—	
光重合開始剤	819	4	4	4	4	4	4
	TPO-H	6	6	2	6	2	6
	2959	—	—	2	—	—	—
	184	—	—	2	—	—	—
重合禁止剤	IJV22	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	MEHQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有機溶剤	PGME	3	3	—	1.5	10	4
	酢酸ブチル	—	—	2	—	—	—
インク膜表面における金属粒子の存在割合		A	A	A	A	A	A
インクの表面張力(mN/m)		34	34	36	37	31	39
評価	金属光沢性	A	A	A	A	B	A
	画質	A	A	A	A	A	B
	経時安定性	A	A	A	A	A	A
	経時後の光沢性	A	A	A	A	B	A
	経時後の画質	A	A	A	A	A	B

[0190]

[表2]

		実施例7	実施例8	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
金属粒子	金属	In	Ni	In	In	In	In
	被覆化合物	CAB	CAB	CAP	CA	CAB	CAB
	比重	7.3	8.9	7.3	7.3	7.3	7.3
	平均粒子径( $\mu\text{m}$ )	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2
	含有量(質量%)	3	3	2	2	4	3
重合性化合物	ACMO	20	—	—	—	—	—
	CTFA	—	30	10	10	20	20
	PEA	37	—	12	12	—	—
	3MPDDA	—	42	—	—	—	—
	DPGDA	15	—	52	52	52	52.8
	PEGDA400	10	—	10	10	9.5	10
	TCDDMDA	—	10	—	—	—	—
光重合開始剤	819	4	4	4	4	4	4
	TPO-H	6	6	2	2	6	6
	2959	—	—	2	2	—	—
	184	—	—	2	2	—	—
重合禁止剤	UV22	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	1
	MEHQ	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—
	TEMPOL	—	—	—	—	—	0.2
有機溶剤	PGME	3	3	—	—	4	3
	酢酸ブチル	—	—	2	2	—	—
インク膜表面における金属粒子の存在割合		A	B	A	A	A	A
インクの表面張力(mN/m)		41	34	36	36	34	32
評価	金属光沢性	A	B	A	A	A	A
	画質	B	A	A	A	A	A
	経時安定性	A	A	A	A	B	A
	経時後の光沢性	A	B	A	A	B	A
	経時後の画質	C	B	A	A	B	A

[0191]

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
金属粒子	金属	In	In	In	In	Ni	In	In	In
	被覆化合物	なし	CAB	CAB	脂肪酸 トリグリセリド	CAB	CAB	CAB	CAB
	比重	7.3	7.3	7.3	7.3	8.9	7.3	7.3	7.3
	平均粒子径(μm)	0.2	0.2	0.2	0.2	1.2	0.2	0.2	0.2
	含有量(質量%)	3	3	1	3	3	2	3.2	10.4
重合性化合物	CTFA	20	--	20	20	20	10	--	--
	ISTA	--	30	--	--	--	--	--	--
	PEA	--	--	--	--	--	14	--	45.26
	3MPDDA	--	41	--	--	--	--	--	--
	DPGDA	52	--	54	52	52	52	--	--
	PEGDA400	10	--	10	10	10	10	--	--
	TCDDMDA	--	9	--	--	--	--	--	--
	HDDA	--	--	--	--	--	--	73.4	--
光重合開始剤	TMPTA	--	--	--	--	--	--	7.3	15.56
	819	4	4	4	4	4	4	--	--
	TPO-H	6	2	4	6	6	2	--	--
	2959	--	2	--	--	--	2	--	--
重合禁止剤	184	--	4	--	--	--	2	3.2	3.89
	UV22	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	--	--	--
有機溶剤	MEHQ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	--	--	--
	PGME	3	3	4	3	3	--	12.9	20
界面活性剤	酢酸ブチル	--	--	--	--	--	2	--	3.89
	BYK-378	--	--	1	--	--	--	--	--
インク膜表面における金属粒子の存在割合	BYK-UV3576	--	--	--	--	--	--	--	1
	インクの表面張力(mN/m)	C	A	B	C	C	A	A	A
評価	金属光沢性	34	29	26	34	34	34	33	29
	金属光沢性	D	D	D	D	D	C	C	D
	画質	A	A	A	A	A	B	C	D
	経時安定性	D	A	A	D	B	C	D	D
	経時後の光沢性	評価不可	D	D	評価不可	D	D	評価不可	評価不可
経時後の画質	評価不可	A	A	評価不可	D	D	評価不可	評価不可	

[0192] 表1及び表2に示すように、実施例1～実施例13のインクは、金属粒子と、重合性化合物と、重合禁止剤と、を含み、金属粒子は、比重が3以上であり、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク中の金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1μm以上のインク膜の断面において、インク膜の表面からインク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、金属粒子の全質量の50質量%以上が存在し、表面張力が30mN/m以上であるため、金属光沢性に優れることが分かった。

[0193] 一方、表3に示すように、比較例1、比較例4、及び比較例5では、画像表面における金属粒子の存在割合が50質量%未満であるため、金属光沢性に劣ることが分かった。

また、比較例2、比較例3、及び比較例8では、インクの表面張力が30 mN／未満であるため、金属光沢性に劣ることが分かった。

[0194] さらに、比較例6～比較例8では、インクに重合禁止剤が含まれていないため、金属光沢性に劣ることが分かった。

[0195] [実施例101]

<下塗り液の調製>

下記成分を混合して、下塗り液を調製した。

- ・NVC…20質量%
- ・CTFA…73.4質量%
- ・Omni rad 819…2.8質量%
- ・Omni rad TPO-H…2.8質量%
- ・ITX：イソプロピルチオキサントン（製品名「ITX」、Lambson社製）…0.5質量%
- ・FLORSTAB UV12（Kromachem社製）…0.5質量%

[0196] <画像記録方法>

調製した下塗り液と、実施例1で調製したインクを用いて、画像記録を行った。

マルチパス方式（即ち、シャトルスキャン方式）のインクジェットプリンタ（製品名「Acuity LED 1600R」、富士フイルム社製）の白のスロットルに下塗り液を導入し、クリアのスロットルにインクを導入した。基材として印刷用紙（商品名「アラベール」）を用意した。

基材上に、網点率100%のベタ画像状に、マルチパス方式にて、下塗り液を吐出した。

下塗り液の付与条件は、1200dpi×1200dpi（dot per inch）、48パス、及び双方向印刷の条件とした。基材に付与された下塗り液に対し、キュアリング露光光（本硬化のための露光光）を照射した。

基材上に下塗り液が着弾してからキュアリング露光光が照射されるまでの時間は0.1秒であった。

次に、下塗り液が付与された基材上に、網点率100%のベタ画像状（Solid画像状）、及び、2Pointの線画像状に、それぞれマルチパス方式にて、インクを吐出した。

インク付与条件は、1200dpi×1200dpi（dot per inch）、48パス、及び双方向印刷の条件とした。

インクジェットプリンタのランプワークの設定により、基材に付与されたインクに対し、活性エネルギー線Pとしてのピンング露光光（仮硬化のための露光光）と、活性エネルギー線Aとしてのキュアリング露光光（本硬化のための露光光）と、をこの順に照射した。

基材上にインクが着弾してからピンング露光光が照射されるまでの時間は0.1秒であり、基材上にインクが着弾してからキュアリング露光光が照射されるまでの時間は2.0秒であった。

ここで、ピンング露光光は、ピーク波長385nmの紫外線であり、キュアリング露光光は、ピーク波長385nmの紫外線である。

ピンング露光光の照射エネルギーは200mJ/cm<sup>2</sup>とし、キュアリング露光光の照射エネルギーは1000mJ/cm<sup>2</sup>とした。

基材上のインクに対するキュアリング露光光の照射は、窒素パーズ雰囲気下（詳細には、酸素濃度が0.1体積%以下であり、窒素濃度が99.9体積%以上である雰囲気下）にて行った。

以上の条件により、画像記録物を得た。

#### [0197] [実施例102]

実施例101で調製した下塗り液と、実施例1で調製したインクを用いて、画像記録を行った。

マルチパス方式（即ち、シャトルスキャン方式）のインクジェットプリンタ（製品名「Acuity LED 1600R」、富士フイルム社製）の白のスロットルに下塗り液を導入し、クリアのスロットルにインクを導入した。基材として印刷用紙（商品名「かさね」）を用意した。

基材上に、網点率100%のベタ画像状に、マルチパス方式にて、下塗り

液を吐出した。

下塗り液の付与条件は、1200 dpi × 1200 dpi (dot per inch)、48パス、及び双方向印刷の条件とした。基材に付与された下塗り液に対し、ピニング露光光（仮硬化のための露光光）と、キュアリング露光光（本硬化のための露光光）を照射した。

基材上に下塗り液が着弾してからピニング露光光が照射されるまでの時間は0.1秒であり、基材上に下塗り液が着弾してからキュアリング露光光が照射されるまでの時間は2.0秒であった。

下塗り液が付与された基材上にインクを吐出して露光する工程は、実施例101と同様の方法で実施した。

以上の条件により、画像記録物を得た。

[0198] [実施例103]

実施例101で調製した下塗り液と、実施例1で調製したインクを用いて、画像記録を行った。

マルチパス方式（即ち、シャトルスキャン方式）のインクジェットプリンタ（製品名「Acuity LED 1600R」、富士フイルム社製）の白のスロットルに下塗り液を導入し、クリアのスロットルにインクを導入した。基材として合皮（商品名「カプチーノ」）を用意した。

基材上に、網点率100%のベタ画像状に、マルチパス方式にて、下塗り液を吐出した。

下塗り液の付与条件は、1200 dpi × 1200 dpi (dot per inch)、48パス、及び双方向印刷の条件とした。基材に付与された下塗り液に対し、ピニング露光光（仮硬化のための露光光）を照射した。

基材上に下塗り液が着弾してからピニング露光光が照射されるまでの時間は0.1秒である。

下塗り液が付与された基材上にインクを吐出して露光する工程は、実施例101と同様の方法で実施した。

以上の条件により、画像記録物を得た。

[0199] 得られた画像記録物を用いて、実施例1と同様の方法で、金属光沢性及び画質の評価を行った。実施例101～実施例103のいずれも、金属光沢性及び画質の評価はAであった。

[0200] なお、2021年9月8日出願された日本国特許出願2021-146365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] 金属粒子と、重合性化合物と、重合禁止剤と、を含み、  
前記金属粒子は、比重が3以上であり、  
活性エネルギー線硬化型インクジェットインク中の前記金属粒子の含有量を0.5質量%に調整した液を硬化して得られる厚さ1 $\mu$ m以上のインク膜の断面において、前記インク膜の表面から前記インク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、前記金属粒子の全質量の50質量%以上が存在し、  
表面張力が30mN/m以上である、活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項2] 前記金属粒子は、表面の少なくとも一部が、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、及びセルロースアセテートからなる群より選択される少なくとも1種のポリマーで被覆されている、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項3] 前記断面において、前記インク膜の表面から前記インク膜の内部に向かって100nm以内の領域に、前記金属粒子の全質量の70質量%以上が存在する、請求項1又は請求項2に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。
- [請求項4] 前記金属粒子は、インジウムを含む、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ジェットインク。
- [請求項5] 前記金属粒子は、平均粒子径が0.05 $\mu$ m～0.5 $\mu$ m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ジェットインク。
- [請求項6] 前記金属粒子は、平面視において、直線と曲線とが結合した輪郭を有する、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ジェットインク。
- [請求項7] 前記表面張力が40mN/m以下である、請求項1～請求項6のい

ずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

[請求項8] 前記表面張力が $32\text{ mN/m}$ ～ $38\text{ mN/m}$ である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

[請求項9] 界面活性剤を含まないか、又は、界面活性剤の含有量が $0.01$ 質量%未満である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインク。

[請求項10] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型インクジェットインクが用いられ、

基材上に、インクジェット記録方式を用いて、前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを付与する工程と、

前記基材上に付与された前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて画像を記録する工程と、

を含む画像記録方法。

[請求項11] 前記画像を記録する工程は、

前記基材上に付与された前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクを、前記活性エネルギー線Aより照射エネルギーが小さい活性エネルギー線Pの照射によって仮硬化させる工程と、

前記活性エネルギー線硬化型インクジェットインクの仮硬化によって形成されたインク膜を、前記活性エネルギー線Aの照射によって硬化させて前記画像を記録する工程と、を含む、請求項10に記載の画像記録方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/027607

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09D 11/322</i> (2014.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09C 1/00</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/10</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/101</i> (2014.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41M5/00 100; C09D11/101; C09C1/00; C09C3/10; 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) C09D11/30-11/40; B41J2/01-2/21		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-84289 A (RICOH CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) claim 10, paragraphs [0029]-[0032]	1-11
A	JP 2021-63285 A (OIKE & CO., LTD.) 22 April 2021 (2021-04-22) paragraphs [0027], [0043]	1-11
A	JP 2020-132998 A (OIKE & CO., LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) paragraphs [0029], [0052]	1-11
<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>21 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>04 October 2022</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. <b>PCT/JP2022/027607</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-84289 A	03 June 2021	(Family: none)	
JP 2021-63285 A	22 April 2021	(Family: none)	
JP 2020-132998 A	31 August 2020	US 2020/0270461 A1 paragraph [0110] EP 3699239 A1	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09D 11/322(2014.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09C 1/00(2006.01)i;                  C09C 3/10(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i                  FI: C09D11/322; B41M5/00 120; B41M5/00 100; C09D11/101; C09C1/00; C09C3/10; B41J2/01 501</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））                  C09D11/30-11/40; B41J2/01-2/21</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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-84289 A (株式会社リコー) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求項10, [0029]-[0032]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-63285 A (尾池工業株式会社) 22.04.2021 (2021 - 04 - 22) [0027], [0043]</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-132998 A (尾池工業株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) [0029], [0052]</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2021-84289 A (株式会社リコー) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求項10, [0029]-[0032]	1-11	A	JP 2021-63285 A (尾池工業株式会社) 22.04.2021 (2021 - 04 - 22) [0027], [0043]	1-11	A	JP 2020-132998 A (尾池工業株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) [0029], [0052]	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2021-84289 A (株式会社リコー) 03.06.2021 (2021 - 06 - 03) 請求項10, [0029]-[0032]	1-11												
A	JP 2021-63285 A (尾池工業株式会社) 22.04.2021 (2021 - 04 - 22) [0027], [0043]	1-11												
A	JP 2020-132998 A (尾池工業株式会社) 31.08.2020 (2020 - 08 - 31) [0029], [0052]	1-11												
<p><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。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <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> <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> <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> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <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> <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> <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> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.09.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.10.2022</p>													
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>本多 仁 4Z 3447</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>													

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/JP2022/027607

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-84289 A	03.06.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-63285 A	22.04.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-132998 A	31.08.2020	US 2020/0270461 A1 [0110] EP 3699239 A1	