

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/174870 A1

- (51) 国際特許分類:
B41J 2/01 (2006.01) *C04B 41/86* (2006.01)
C09D 11/322 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/051398
- (22) 国際出願日: 2019年12月27日(27.12.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-034700 2019年2月27日(27.02.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社ノリタケカンパニーリミテド(NORITAKE CO., LIMITED) [JP/JP];
〒4518501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 熊澤 知志 (KUMAZAWA, Tomoshi);
〒4518501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 林 博道(HAYASHI, Hiromichi);
〒4518501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP). 荒川 祐樹 (ARAKAWA, Yuuki);
〒4518501 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安部 誠 (ABE, Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3

(54) Title: INKJET INK

(54) 発明の名称: インクジェットインク

[図1]

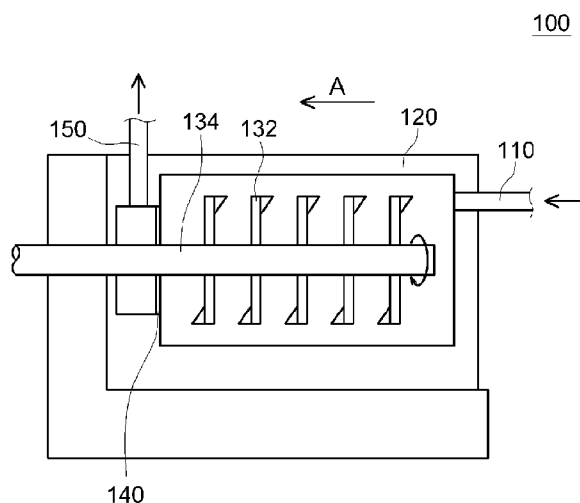


FIG.1

(57) **Abstract:** The present invention provides an inkjet ink with which a decorative part having a beautiful gloss can be accurately formed on an inorganic substrate. The inkjet ink disclosed herein contains: inorganic solids including an inorganic pigment and glass; and a photocurable monomer component. When the total volume of the inkjet ink is 100 vol%, the volume of the inorganic solids in the ink is at most 30 vol%, and when the total volume of the inorganic solids is 100 vol%, the volume of the glass is at least 78 vol%. Thereby, a beautiful image can be accurately depicted on an

[続葉有]



WO 2020/174870 A1

号 B P R プレイス久屋大通 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

inorganic substrate while maintaining a high level of ejection properties and of gloss after firing.

(57) 要約: 本発明によって、美しい光沢を有する装飾部を無機基材上に精密に形成できるインクジェットインクが提供される。ここに開示されるインクジェットインクは、無機顔料とガラスとを含む無機固形分と、光硬化性を有するモノマー成分とを含有する。また、このインクは、インクジェットインクの総体積を100体積%としたときの無機固形分の体積が30体積%以下であり、かつ、無機固形分の総体積を100体積%としたときのガラスの体積が78体積%以上である。これにより、焼成後の光沢と吐出性とを高いレベルで両立し、美しい画像を無機基材上に精密に描画できる。

明 細 書

発明の名称： インクジェットインク

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェットインクに関する。具体的には、焼成を伴う無機基材に使用されるインクジェットインクに関する。本出願は、2019年2月27日に出願された日本国特許出願2019-034700号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 模様や文字などの所望の画像を印刷対象に描画する印刷方法の一つとして、従来からインクジェット印刷が用いられている。かかるインクジェット印刷は、簡素かつ安価な装置で高い精度の画像を描画することができるため種々の分野で用いられている。近年では、セラミック基材（例えば、陶磁器、セラミックタイル）、ガラス基材、金属基材等の無機基材に画像を描画する際に、上記したインクジェット印刷を用いることが検討されている。具体的には、かかる無機基材の分野において模様や文字などを描画する際には、従来から手書きや有版印刷などが実施されていた。しかし、手書きのような熟練した職人的技術を必要とせず、かつ、有版印刷と異なり、オンデマンドで早期に印刷が可能であるため、生産性向上の観点からインクジェット印刷が注目されている。

[0003] しかし、紙や布などを対象とする他分野におけるインクジェット印刷の技術が無機基材の分野にそのまま転用することは困難であり、当該無機基材の分野におけるインクジェット印刷には改良の余地が多く残されている。例えば、無機基材を使用した製品（無機製品）では、画像が描画された無機基材に対して、500℃以上（例えば500℃～1200℃）の焼成処理が行われることがある。このときに、紙や布などに使用されているインクジェットインクを用いていると、焼成処理中に顔料が変色（又は消色）してしまう虞

がある。このため、焼成を伴う無機基材に使用されるインクジェットインク（無機基材用インクジェットインク）は、当該焼成を考慮した組成であることが求められる。かかる無機基材用インクジェットインクの一例として、特許文献1～2等に記載のインクが挙げられる。

[0004] また、印刷対象である無機基材の表面には、曲面や凹凸等が形成されていることがある。このような曲面等を有する無機基材の表面に画像を直接描画しようとする、線の歪み等が生じ、画像の鮮明性が著しく低下したり、所望の画像を描画できなくなる可能性がある。このため、曲面等を有する無機基材に画像を描画する際には、無機基材用転写紙（以下、単に「転写紙」ともいう）に所望の画像を描画し、当該転写紙を無機基材の曲面等に応じて湾曲させながら貼り付け、転写紙の画像を無機基材に転写するという技術が行われている。かかる転写紙への画像の描画にはスクリーン印刷が用いられていたが、生産性向上の観点から、近年ではインクジェット印刷を使用することが提案されている。インクジェット印刷を使用して無機基材用転写紙を作成する技術の一例が特許文献3に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007／80779号

特許文献2：日本国特許出願公開第2017－75251号公報

特許文献3：日本国特許出願公開第2009－154419号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、無機基材用のインクジェットインク分野では、特許文献1～3に記載されているように種々のインクが提案されている。しかしながら、近年の無機製品の品質に対する要求の高まりから、より美しい画像を精密に描画できるインクの開発が望まれている。

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、美し

い光沢を有する画像（装飾部）を無機基材上に精密に形成できるインクジェットインクを提供することである。また、そのような装飾部を有する無機製品を安定して（品質安定性よく）製造できる方法を提供することを他の目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、美しい光沢を有する画像を無機基材上に形成するために、インクジェットインク中のガラス成分に着目した。かかるガラス成分は、焼成によって融解した後に固化することによって、無機顔料を基材表面に定着させる機能を有している。本発明者らは、このガラスの含有量を増加させることによって、無機顔料の表面をガラスで適切にコーティングし、焼成後の画像に美しい光沢を発現させることを考えた。しかし、実際にガラスの含有量を増加させると、インク粘度が大きく上昇してインクジェット装置からの吐出性が低下し、精密な画像の描画が困難になるという新たな問題が生じた。かかる問題の解決のために本発明者らが実験と検討を繰り返した結果、上記インク粘度の上昇は、ガラスの含有量の増加ではなく、無機顔料とガラスを含めた無機固形分全体の含有量の増加が原因であることを発見した。そして、かかる知見から、インクの総量に対する無機固形分の総量を一定以下に抑えれば、ガラスの含有量を増加させても、インク粘度を低い状態に維持できることを見出した。さらに、無機顔料とガラスの両方とも多くの種類があり、その比重は様々であるため、インク粘度に影響するのは、無機固形分の「重量」ではなく、「体積」であると考え、無機固形分とガラスの各々の体積％を調節することに思い至り、本発明を完成させた。

[0008] ここに開示されるインクジェットインクは、上述の知見に基づいてなされたものであり、焼成を伴う無機基材に使用される。かかるインクジェットインクは、無機顔料とガラスとを含む無機固形分と、光硬化性を有するモノマー成分とを含有している。そして、ここに開示されるインクジェットインクでは、インクジェットインクの総体積を100体積％としたときの無機固形分の体積が30体積％以下であり、かつ、無機固形分の総体積を100体積

%としたときのガラスの体積が78体積%以上である。

上記したように、ここに開示されるインクジェットインクは、インク全体における無機固形分の含有量と、無機固形分中のガラスの含有量とが、体積の観点で適切に調節されている。このため、ここに開示されるインクジェットインクによると、焼成後の光沢と吐出性とを高いレベルで両立し、美しい画像を無機基材上に精密に描画できる。

[0009] ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、インクジェットインクの総体積を100体積%としたときの無機固形分の体積が5体積%以上である。これにより、焼成後の光沢と発色性を好適に両立できる。

[0010] ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、無機固形分の総体積を100体積%としたときのガラスの体積が91体積%以下である。これにより、焼成後に好適な発色性を発現する画像を形成できる。

[0011] ここに開示されるインクジェットインクの好ましい一態様では、モノマー成分は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を分子内に1つ含む単官能アクリレート系モノマーと、窒素含有化合物の窒素（N）原子にビニル基が1つ結合した単官能N-ビニル化合物モノマーと、ビニルエーテル基を分子内に少なくとも2つ含む多官能ビニルエーテル系モノマーとを少なくとも含有する。これらを3種類のモノマーを含有する光硬化性モノマー成分を用いることによって、印刷対象の表面に好適に定着し、かつ、定着後の柔軟性に優れた画像を描画できる。

[0012] また、上述の3種のモノマーを含む態様において、インクジェットインクの総体積を100体積%としたときのモノマー成分の体積比率が44体積%以上85体積%以下である。これにより、印刷対象の表面への定着性と、定着後の柔軟性とをより高いレベルで両立すると共に、焼成後に光沢と発色性に優れた画像（装飾部）を形成できる。

[0013] また、本発明によると、焼成を伴う無機基材に使用される無機基材用転写紙の製造方法が提供される。かかる無機基材用転写紙の製造方法は、上述の3種のモノマーを含むインクジェットインクをインクジェット装置によって

台紙の表面に付着させる工程と、台紙の表面に紫外線を照射し、台紙の表面に付着したインクジェットインクを硬化させる工程とを包含する。かかる無機基材用転写紙の製造方法によると、湾曲させた際に画像（硬化後のインク）にクラックが発生することが好適に防止された転写紙を製造できる。

[0014] また、本発明の他の側面として装飾部を有する無機製品の製造方法が提供される。かかる無機製品の製造方法は、ここに開示されるインクジェットインクを無機基材の表面に付着させる工程と、無機基材を500℃～1200℃の範囲内で最高焼成温度が設定される条件で焼成する工程とを包含する。かかる無機製品の製造方法によると、美しい光沢を有し、かつ、精密な装飾部（画像）を有する無機製品を製造できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、インクジェットインクの製造に用いられる攪拌粉碎機を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、インクジェット装置の一例を模式的に示す全体図である。

[図3]図3は、図2中のインクジェット装置のインクジェットヘッドを模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

[0017] 1. インクジェットインク

ここに開示されるインクジェットインクは、焼成を伴う無機基材に使用される無機基材用インクジェットインクである。かかるインクジェットインクは、少なくとも、無機固形分と、光硬化性を有するモノマー成分（光硬化性モノマー成分）とを含む。以下、ここに開示されるインクジェットインクの成分について説明する。

[0018] (1) 無機固形分

無機固形分は、焼成後における印刷層（装飾部）の母材を構成する成分であり、無機顔料と、ガラスとを含む。

[0019] (a) 無機顔料

無機顔料は、焼成後の基材表面において所望の色を発色させるために添加される。無機顔料は、例えば金属化合物を含むものであり得る。かかる無機顔料は、耐熱性に優れている。このため、インクが付着した無機基材に対して500℃以上（例えば500℃～1200℃）の焼成処理を行った際に、顔料が変色（または消色）することを防止することができる。かかる無機顔料の具体例としては、Cu、Mn、Zr、Ti、Pr、Cr、Sb、Ni、Co、Al、Cdからなる群のうち、少なくとも一つ以上の金属元素を含む複合金属化合物が挙げられる。これらの中でも、耐熱性の観点からZrを主として含むZr系複合金属酸化物（例えば、 $ZrSiO_4$ ）を特に好ましく用いることができる。例えば、一般的なインクジェット印刷では、シアン、イエロー、マゼンダの3色のインクを組み合わせることで所望の色の画像を描画する。上記したZr系複合金属酸化物を無機顔料として使用する場合には、当該Zr系複合金属酸化物に所定の金属元素をドーピングすることによって、上記した3色の無機顔料を得ることができる。例えば、シアンのZr系複合金属酸化物としては $ZrSiO_4-V$ （バナジウム）、イエローのZr系複合金属酸化物としては $ZrSiO_4-Pr$ （プラセオジウム）、マゼンダのZr系複合金属酸化物としては $ZrSiO_4-Fe$ （鉄）が挙げられる。

また、インクジェット装置によっては、上記した3色以外にブラックやホワイトのインクが用いられることがある。ブラックのインクに用いられる無機顔料としては、例えば、FeCr系の複合金属化合物（例えばスピネルブラック）が好ましく用いられる。一方、ホワイトのインクに用いられる無機顔料としては、例えば、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 $ZrSiO_4$ などが好ましく用いられる。

なお、ここを開示されるインクジェットインクにおける無機顔料は、本発

明の効果を損なわない範囲で、無機機材用インクに用いられ得る無機顔料を特に制限なく使用でき、上記した材料に限定されない。

[0020] 無機顔料は、典型的には粒子状であり得る。かかる粒子状の無機顔料の粒子径は、後述するインクジェット装置の吐出口の直径を考慮して適宜調整すると好ましい。無機顔料の粒子径が大きすぎると無機顔料が吐出口に詰まってインクの吐出性が低下する虞がある。一般的なインクジェット装置の吐出口の直径は $15\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ （例えば $25\ \mu\text{m}$ ）程度であるため、粒径が小さい側から累積 100 個数%に相当する D_{100} 粒径（最大粒子径）が $5\ \mu\text{m}$ 以下（好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下）となるように無機顔料を微粒子化すると好ましい。なお、上記 D_{100} 粒径は、動的光散乱法による粒度分布測定に基づいて測定される値が採用され得る。

[0021] 無機顔料は、後述するガラス中に混在分散した無機粒子であってもよい。かかる無機粒子は、例えばナノ金属粒子であり得る。ナノ金属粒子としては、例えば、ナノ金粒子、ナノ銀粒子、ナノ銅粒子、ナノ白金粒子、ナノチタン粒子、ナノパラジウム粒子などが挙げられる。ナノ金属粒子は、表面プラズモン共鳴（SPR:surface plasmon resonance）に起因して、紫外～可視領域にそれぞれ固有の光学的特徴（例えば強い光吸収帯）を有する。例えばナノ金（Au）粒子は、 530nm 付近の波長の光（緑色～水色光）を吸収して、「マロン」と呼ばれる青みがかった赤色（赤紫色）の発色を呈する。したがって、例えば赤色や紫色のインクを調製する場合には、ナノ金属粒子として、ナノ金粒子を好適に用いることができる。また、例えばナノ銀（Ag）粒子は、 420nm 付近の波長の光（青色光）を吸収して、黄色の発色を呈する。したがって、例えば橙色や黄色のインクを調製する場合は、ナノ金属粒子として、ナノ銀粒子を好適に用いることができる。

好適な一態様では、ナノ金属粒子の D_{50} 粒径が、 5nm 以上、典型的には 10nm 以上、例えば 15nm 以上である。好適な他の一態様では、ナノ金属粒子の D_{50} 粒径が、概ね 80nm 以下、典型的には 50nm 以下、例えば

30nm以下である。 D_{50} 粒径を上記範囲とすることで、ナノ金属粒子の特定波長の吸光度が増大して、少量の添加で良好な発色を実現することができる。また、色ムラの少ない、緻密な画像を描画できる。

[0022] (b) ガラス

ガラスは、無機基材を焼成する際に融解し、その後の冷却に伴い固化することによって、上述した無機顔料を基材表面に定着させる。また、ここに開示されるインクジェットインクでは、ガラスとして、冷却後に無機顔料をコーティングし、美しい光沢を発現させる材料が使用される。

[0023] このような性状を有し得るガラスとしては、例えば、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 SiO_2-RO (RO は第2族元素の酸化物、例えば MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO を表す。以下同じ。)系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{RO}-\text{R}_2\text{O}$ (R_2O はアルカリ金属元素の酸化物、例えば Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 Fr_2O を表す。特には Li_2O 。以下同じ。)系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{RO}-\text{ZnO}$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{RO}-\text{ZrO}_2$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{RO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}$ 系ガラス、 SiO_2-ZnO 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系ガラス、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系ガラス、 $\text{RO}-\text{R}_2\text{O}$ 系ガラス、 $\text{RO}-\text{ZnO}$ 系ガラスなどが挙げられる。なお、これらのガラスは、上記呼称に現れている主たる構成成分の他に1つまたは2つ以上の成分を含んでもよい。また、ガラスは、一般的な非晶質ガラスの他、結晶を含んだ結晶化ガラスであってもよい。

[0024] 好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 SiO_2 が半数(50mol%)以上を占めている。 SiO_2 の割合は概ね80mol%以下であり得る。また、ガラスの溶融性を向上する観点からは、 RO や R_2O 、 B_2O_3 などの成分を添加してもよい。好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 RO が0~35mol%を占めている。好適な他の一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 R_2O が0~10mol%を占めている。好適な他の一態様では、ガラス全体を100mol%

1%としたときに、 B_2O_3 が0~30mol%を占めている。

[0025] また好適な一態様では、ガラスが4成分以上の（例えば5成分以上の）多成分系で構成されている。これにより、物理的安定性が向上する。例えば、 Al_2O_3 や ZnO 、 CaO 、 ZrO_2 などの成分を、例えば1mol%以上の割合で添加してもよい。これにより、装飾部の化学的耐久性や耐摩耗性を向上することができる。好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 Al_2O_3 が0~10mol%を占めている。好適な一態様では、ガラス全体を100mol%としたときに、 ZrO_2 が0~10mol%を占めている。

[0026] ここに開示されるガラスの好適な一例として、ガラス全体を100mol%としたときに、酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO_2 40~70mol%（例えば50~60mol%）；

B_2O_3 10~40mol%（例えば20~30mol%）；

R_2O (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ)
3~20mol%（例えば5~10mol%）；

Al_2O_3 0~20mol%（例えば5~10mol%）；

ZrO_2 0~10mol%（例えば3~6mol%）；

から構成されているホウケイ酸ガラスが挙げられる。かかるホウケイ酸ガラスのガラスマトリックス全体に占める SiO_2 の割合は、例えば40mol%以上であって、典型的には70mol%以下、例えば65mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める B_2O_3 の割合は、典型的には10mol%以上、例えば15mol%以上であって、典型的には40mol%以下、例えば35mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める R_2O の割合は、典型的には3mol%以上、例えば6mol%以上であって、典型的には20mol%以下、例えば15mol%以下であってもよい。好ましい一態様では、ホウケイ酸ガラスは、 R_2O として、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O を含む。ガラスマトリックス全体に占める Li_2O の割合は、例えば3mol%以上6mol%以下であり得る。ガラスマトリ

ックス全体に占める K_2O の割合は、例えば $0.5\text{ mol}\%$ 以上 $3\text{ mol}\%$ 以下であり得る。ガラスマトリックス全体に占める Na_2O の割合は、例えば $0.5\text{ mol}\%$ 以上 $3\text{ mol}\%$ 以下であり得る。ガラスマトリックス全体に占める Al_2O_3 の割合は、典型的には $3\text{ mol}\%$ 以上であって、典型的には $20\text{ mol}\%$ 以下、例えば $15\text{ mol}\%$ 以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める ZrO_2 の割合は、典型的には $1\text{ mol}\%$ 以上であって、典型的には $10\text{ mol}\%$ 以下、例えば $8\text{ mol}\%$ 以下であってもよい。

また、ホウケイ酸ガラスは、上記以外の付加的な成分を含んでいてもよい。かかる付加的な成分としては、例えば、酸化物の形態で、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Ag_2O 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CuO 、 Cu_2O 、 Nb_2O_5 、 P_2O_5 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Bi_2O_3 、 Pb_2O_3 等が挙げられる。付加的な成分は、ガラスマトリックス全体を $100\text{ mol}\%$ としたときに、目安として合計 $10\text{ mol}\%$ 以下の割合で含んでいてもよい。

[0027] ここに開示されるガラスの他の例として、ガラス全体を $100\text{ mol}\%$ としたときに、 $90\text{ mol}\%$ 以上が酸化物換算のモル比で以下の組成：

SiO_2 $45\sim70\text{ mol}\%$ （例えば $50\sim60\text{ mol}\%$ ）；

SnO_2 $0.1\sim6\text{ mol}\%$ （例えば $1\sim5\text{ mol}\%$ ）；

ZnO $1\sim15\text{ mol}\%$ （例えば $4\sim10\text{ mol}\%$ ）；

RO （ BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうち少なくとも1つ） $15\sim35\text{ mol}\%$ （例えば $20\sim30\text{ mol}\%$ ）；

R_2O （ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O のうち少なくとも1つ） $0\sim5\text{ mol}\%$ （例えば $1\sim5\text{ mol}\%$ ）；

B_2O_3 $0\sim3\text{ mol}\%$ （例えば $0\sim1\text{ mol}\%$ ）；

から構成されているガラスが挙げられる。

かかる組成のガラスのガラスマトリックス全体に占める SiO_2 の割合は、例えば $50\text{ mol}\%$ 以上であって、典型的には $65\text{ mol}\%$ 以下、例えば $60\text{ mol}\%$ 以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占める SnO_2 の

割合は、典型的には0.5mol%以上、例えば1mol%以上であって、典型的には5.5mol%以下、例えば5mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占めるZnOの割合は、典型的には2mol%以上、例えば4mol%以上であって、典型的には12mol%以下、例えば10mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占めるROの割合は、典型的には18mol%以上、例えば20mol%以上であって、典型的には32mol%以下、例えば30mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占めるR₂Oの割合は、概ね0.1mol%以上、例えば1mol%以上であって、例えば3mol%以下であってもよい。ガラスマトリックス全体に占めるB₂O₃の割合は、典型的には1mol%以下、例えば0.1mol%以下であってもよい。

また、上記ガラスは、上記以外の付加的な成分を含んでいてもよい。かかる付加的な成分としては、例えば、酸化物の形態で、Ag₂O、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、V₂O₅、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、CuO、Cu₂O、Nb₂O₅、P₂O₅、La₂O₃、CeO₂、Bi₂O₃等が挙げられる。付加的な成分は、ガラスマトリックス全体を100mol%としたときに、目安として合計10mol%以下の割合で含んでいてもよい。

[0028] なお、ガラスの線熱膨張係数（熱機械分析装置を用いて25℃から500℃までの温度領域において測定した平均線膨張係数。以下同じ。）は、例えば $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1} \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であると好ましい。これにより、焼成時における装飾対象（無機基材）との収縮率の差が小さくなり、装飾部に剥離やひびなどが生じ難くなる。また、ガラスの屈伏点は特に限定されないが、例えば400℃～700℃であり得る。また、ガラスのガラス転移点（示差走査熱量分析に基づくT_g値。以下同じ。）は特に限定されないが、例えば400℃～700℃であり得る。

[0029] また、ガラスは、典型的には粒子状であり得る。かかる粒子状のガラスの粒子径は、インク粘度に影響するため、インクジェット装置からの吐出性を考慮して適宜調整すると好ましい。具体的には、インク中に粒子径が大きな

ガラスが含まれていると、吐出口の詰まりが発生しやすくなり、吐出性が低下するおそれがある。このため、ガラスの最大粒子径（粒径が小さい側から累積100個数%に相当する D_{100} 粒径）が $1\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.85\mu\text{m}$ 以下）となるようにガラスの粒子径を制御すると好ましい。

[0030] (c) 無機固形分の含有量

ここに開示されるインクジェットインクでは、インクジェットインクの総体積を100体積%としたときの無機固形分の体積比が30体積%以下である。かかる「無機固形分の体積」は、上述した無機顔料とガラスの合計体積を指す。この無機固形分の体積が大きくなるに従ってインク粘度が上昇する傾向がある。なお、無機固形分に含まれる無機顔料とガラスには多くの種類があり、その比重は様々であるため、本実施形態では、無機固形分の「重量」ではなく、「体積」を調節している。詳しくは後述するが、ここに開示されるインクジェットインクでは、焼成後に美しい光沢を発現させるために、ガラスの含有量を増加させている。しかし、上記のように、インクジェットインクの総体積に対する無機固形分の体積比を30体積%以下にすることによって、ガラスの含有量を増加させているにもかかわらず、インク粘度を低い状態に維持できる。なお、インク粘度を低下させて、より良好な吐出性を得るという観点から、上記無機固形分の体積比は、28体積%以下であることが好ましく、25体積%以下であることがより好ましく、23体積%以下であることがさらに好ましく、20体積%以下であることが特に好ましい。

なお、焼成後の画像の光沢と発色性を両立させるという観点から、上記無機固形分の体積比の下限は、1体積%以上であることが好ましく、3体積%以上であることがより好ましく、5体積%以上であることがさらに好ましく、6体積%以上であることが特に好ましい。

[0031] (d) ガラスの含有量

そして、上記したように、ここに開示されるインクジェットインクでは、無機固形分の総体積に対するガラスの体積比を増加させている。具体的には、ここに開示されるインクジェットインクでは、無機固形分の総体積を10

0体積%としたときのガラスの体積が78体積%以上である。これにより、焼成後に美しい光沢を発現する画像（装飾部）を形成できる。なお、より美しい光沢を発現させるという観点から、上記無機固形分の総体積に対するガラスの体積比は、80体積%以上であることが好ましく、82体積%以上であることがより好ましく、84体積%以上であることがさらに好ましく、86体積%以上であることが特に好ましい。また、上記ガラスの体積比を増加させすぎると、無機顔料の含有量が不足するため、焼成後に好適な発色性を確保するという観点から、上記ガラスの体積比の上限は、95体積%以下であることが好ましく、93体積%以下であることがより好ましく、91体積%以下であることがさらに好ましく、90体積%以下であることが特に好ましい。

[0032] 以上のように、ここを開示されるインクジェットインクでは、インクの総体積に対する無機固形分の体積比と、無機固形分の総体積に対するガラスの体積比が適切に調節されている。これによって、印刷時の吐出性と焼成後の光沢とを高いレベルで両立できるため、美しい画像を無機基材上に精密に描画できる。

[0033] (2) 光硬化性モノマー成分

ここを開示されるインクジェットインクは、光硬化性を有するモノマー成分を含有する光硬化型インクジェットインクである。本明細書における「光硬化性モノマー成分」は、典型的には液状であり、光（例えば紫外線）照射時に重合（又は架橋）して硬化する樹脂の単量体（モノマー）を少なくとも一種含む材料を指す。かかる光硬化性モノマー成分は、本発明の効果が著しく妨げられない範囲内で、一般的な光硬化型インクに使用され得るモノマーを特に制限なく使用できる。

[0034] 光硬化性モノマー成分の好適例として、(a) 単官能アクリレート系モノマーと、(b) 単官能N-ビニル化合物モノマーと、(c) 多官能ビニルエーテル系モノマーとを含む光硬化性モノマー成分が挙げられる。上記(a)～(c)のモノマーを含む光硬化性モノマー成分は、印刷対象への定着性（

光硬化性)に優れているため、種々の印刷対象に好適に使用できる。また、上記(a)～(c)のモノマー含む光硬化性モノマー成分は、光硬化後の柔軟性に優れているという利点も有しているため、使用時に湾曲させる必要がある印刷対象(例えば、無機機材用転写紙)に特に好適に使用できる。

[0035] (a) 単官能アクリレート系モノマー

単官能アクリレート系モノマーは、アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)またはメタアクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-$)を分子内に1つ含む化合物である。

かかる単官能アクリレート系モノマーは、無機固体成分の分散性に優れ、インク粘度の上昇を抑制できるため、好適な吐出性を有するインクの調製に貢献できる。また、単官能アクリレート系モノマーは、光硬化性を有するモノマーの中では、光硬化後の剛性が比較的に低い(柔軟性が高い)という特性も有している。

なお、吐出性と柔軟性をより向上させるという観点から、光硬化性モノマー成分の総体積を100体積%としたときの単官能アクリレート系モノマーの体積比は、40体積%以上であることが好ましく、45体積%以上であることがより好ましく、50体積%以上であることがさらに好ましく、55体積%以上であることが特に好ましく、例えば60体積%以上である。一方で、単官能アクリレート系モノマーは、光硬化性が比較的に低い傾向があるため、後述する光硬化性に優れたモノマーの含有量を確保するという観点から、96体積%以下であることが好ましく、90体積%以下であることがより好ましく、85体積%以下であることがさらに好ましく、80体積%以下であることが特に好ましく、例えば78体積%以下である。

[0036] 単官能アクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、ベンジルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3

ージオキソラン-4-イル)メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、n-ステアシルアクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(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、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチルアクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニルアクリレート、デシルアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコールアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレートなどが挙げられる。上述した(メタ)アクリレート化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのなかでも、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレートは、光硬化後の柔軟性に特に優れているため、転写紙を湾曲させた際のクラックの発生を好適に防止できる。

[0037] (b) 単官能N-ビニル化合物モノマー

単官能N-ビニル化合物モノマーは、窒素含有化合物の窒素(N)原子にビニル基が1つ結合した化合物である。ここでいう「ビニル基」は、 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-$ (ここで、 R^1 は水素原子又は有機基である)を指す。かかる単官能

N-ビニル化合物モノマーは、延伸性が高いため、描画した画像にクラックが生じることを抑制できる。また、単官能N-ビニル化合物モノマーは、優れた光硬化性を有しており、印刷対象の表面への定着性を向上させる機能を有している。

なお、定着性をより向上させるという観点から、光硬化性モノマー成分の総体積を100体積%としたときの単官能N-ビニル化合物モノマーの体積比は、2体積%以上であることが好ましく、3体積%以上であることがより好ましく、4体積%以上であることがさらに好ましく、5体積%以上であることが特に好ましい。一方で、単官能N-ビニル化合物モノマーを添加すると硬化後のインクの柔軟性が低下する傾向がある。このため、無機基材用転写紙等を印刷対象にする場合には、単官能N-ビニル化合物モノマーの含有量を少なくした方が好ましい。かかる観点から、単官能N-ビニル化合物モノマーの体積比は、20体積%以下が好ましく、17体積%以下がより好ましく、15体積%以下がさらに好ましく、13体積%以下が特に好ましく、例えば10体積%以下である。

[0038] 上記N-ビニル化合物モノマーは、例えば、下記一般式(1)で表される。



上記一般式(1)中、 R^1 は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、フェニル基、ベンジル基またはハロゲン基である。なかでも、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基が好ましく、水素原子が特に好ましい。 R^2 、 R^3 は、水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基、アセチル基($\text{CH}_3\text{CO}-$)および芳香族基から選択される基であり得る。なお、 R^2 、 R^3 の各々は同じであってもよく異なってもよい。置換基を有してよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基およびアセチル基における炭素原子の総数は1~20であり得る。また、上記置換基を有してよいア

ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基およびアセチル基は鎖状または環状であり得るが、鎖状であることが好ましい。また、芳香族基は、置換基を有してよいアリール基である。上記芳香族基における炭素原子の総数は6～36である。上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルキロール基、アセチル基および芳香族基が有し得る置換基は、例えば、水酸基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を包含する。また、上記一般式(1)中、 R^2 と R^3 とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0039] 上記単官能N-ビニル化合物モノマーの一好適例としては、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルピロリジン、N-ビニルアジリジン、N-ビニルアゼチジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルモルホリン、N-ビニルピラゾール、N-ビニルバレロラクタム、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。これらのなかでも、N-ビニル-2-カプロラクタムは、単官能N-ビニル化合物モノマーの中でも光硬化性が高く、印刷対象の表面への定着性をより好適に向上できる。

[0040] (c) 多官能ビニルエーテル系モノマー

多官能ビニルエーテル系モノマーは、ビニルエーテル基を分子内に少なくとも2つ含む化合物である。ここでいう「ビニルエーテル基」は、 $-O-CH=CH-R^1$ （ここで、 R^1 は水素原子又は有機基である）を指す。かかるビニルエーテル基を少なくとも2つ含む多官能ビニルエーテル系モノマーは、UV照射時の光硬化速度が速く、かつ、光硬化性に優れているため、印刷対象の表面への定着性を向上させる機能を有している。さらに、多官能ビニルエーテル系モノマーは、光硬化性に優れたモノマーのなかでは硬化後の剛性が低く、柔軟性に優れているという特性を有している。

なお、印刷対象への定着性と光硬化後の柔軟性とを両立させる観点から、モノマー成分の総体積を100体積%としたときの多官能ビニルエーテル系モノマーの体積比は、2体積%以上であることが好ましく、5体積%以上であることがより好ましく、7体積%以上であることがさらに好ましく、10体積%以上であることが特に好ましく、例えば15体積%以上である。一方で、多官能ビニルエーテル系モノマーを添加しすぎると、単官能アクリレート系モノマーの添加量が少なくなって光硬化後の柔軟性が低くなる傾向がある。このため、多官能ビニルエーテル系モノマーの体積比の上限は、40体積%以下であることが好ましく、35体積%以下であることがより好ましく、30体積%以下であることがさらに好ましく、25体積%以下であることが特に好ましく、例えば20体積%以下である。

[0041] 上記多官能ビニルエーテル系モノマーの一好適例としては、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、テトラ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、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ネオペンチル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、ノナン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等が挙げられる。これらのなかでも、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、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルは、基材表面への定着性と光硬化後の柔軟性を高いレベルで両立できるため特に好ましい。

[0042] なお、上述した(a)～(c)のモノマーを含有する光硬化性モノマー成分を使用する場合には、インクジェットインクの総体積を100体積%としたときのモノマー成分の体積比率を44体積%以上にすることが好ましく、45体積%以上にすることがより好ましく、50体積%以上にすることがさ

らに好ましく、55体積%以上にすることが特に好ましい。これによって、印刷対象の表面への定着性と、定着後の柔軟性とをより高いレベルで両立できる。また、無機固形分の含有量を十分に確保し、光沢と発色性に優れた画像（装飾部）を形成するという観点から、上記モノマー成分の体積比率は、85体積%以下にすることが好ましく、80体積%以下にすることがより好ましく、75体積%以下にすることがさらに好ましく、70体積%以下にすることが特に好ましい。

[0043] (d) 他のモノマー

なお、上述したように、ここに開示されるインクジェットインクにおける光硬化性モノマー成分は、一般的な光硬化型インクジェットインクに使用され得るモノマー成分を特に制限なく使用でき、上述した(a)～(c)のモノマーに限定されない。

上記(a)～(c)以外のモノマー（他のモノマー）の一例として、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を分子内に少なくとも2つ含む多官能アクリレート系モノマーが挙げられる。この多官能アクリレート系モノマーの好適例として、1,9-ノナンジオールジ（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、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサノールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサノールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ（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、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（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、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAEO3、8モル付加物ジアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールオクタントリ（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、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロキシテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールペンタ（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、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

また、多官能アクリレート系モノマー以外の他のモノマーの一例として、ブチルビニルエーテル、ブチルプロペニルエーテル、ブチルブテニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、フェニルアリルエーテル、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチロールプロパントリ（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物等が挙げられる。

[0044] なお、ここを開示される技術を限定する意図はないが、光硬化性と柔軟性とがより高いレベルで両立したインクを得るという観点からは、上述した他のモノマーを実質的に含有せず、上記（a）～（c）のモノマーのみからな

る光硬化性モノマー成分を使用すると好ましい。なお、ここでいう「実質的に含有しない」とは、他のモノマーが意図的に添加されていないことを指す。したがって、他のモノマーと解釈され得る成分が原料や製造工程等に由来して不可避免かつ微量に含まれるような場合は、本明細書における「他のモノマーを実質的に含有しない」の概念に包含される。例えば、上記他のモノマーの体積比が1体積%以下（好ましくは0.1体積%以下、より好ましくは0.01体積%以下、さらに好ましくは0.001体積%以下、特に好ましくは0.0001体積%以下）である場合、「他のモノマーを実質的に含有せず、上記（a）～（c）のモノマーから光硬化性モノマー成分が構成されている」ということができる。

[0045] （3）その他の成分

ここに開示されるインクジェットインクは、本発明の効果を損なわない範囲で、インクジェットインク（典型的には、無機基材用インクジェットインクおよび光硬化性インクジェットインク）に用いられ得る公知の添加剤（例えば、分散剤、光重合開始剤、重合禁止剤、バインダ、粘度調整剤等）を、必要に応じてさらに含有してもよい。なお、上記添加剤の含有量は、その添加目的に応じて適宜設定すればよく、本発明を特徴づけるものではないため、詳しい説明は省略する。

（a）分散剤

ここに開示されるインクジェットインクは、分散剤を含んでもよい。分散剤としては、例えばカチオン系分散剤が用いられる。かかるカチオン系分散剤は、酸塩基反応によって無機顔料の表面に効率良く付着するため、リン酸系分散剤などの他の分散剤と異なり、上記した無機顔料の凝集を抑制して好適に分散させることができる。かかるカチオン系分散剤の一例としてアミン系分散剤が挙げられる。かかるアミン系分散剤は、立体障害により無機顔料が凝集することを防止すると共に、当該無機顔料を安定化させることができる。また、無機顔料の粒子に同一の電荷を付与することができるため、この点においても、無機顔料の凝集を好適に防止することができる。このため、

インクの粘度を好適に低下させて印刷性を大きく向上させることができる。かかるアミン系分散剤の例としては、脂肪酸アミン系分散剤、ポリエステルアミン系分散剤などが挙げられ、例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社製のDISPERBYK-2013など好ましく用いることができる。

[0046] (b) 光重合開始剤

ここに開示されるインクジェットインクは、光重合開始剤を含んでもよい。光重合開始剤は、従来から使用されている光重合開始剤を適宜選択し得る。かかる光重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤やアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤などのラジカル系光重合開始剤が挙げられる。かかるアルキルフェノン系光重合開始剤としては、例えば、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤（例えば、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノンなど）が好ましく用いられる。また、アルキルフェノン系光重合開始剤の他の例として、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オンなど）を用いることができる。

上記した種々の光重合開始剤の中でも、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-オンなどの α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤は、高い反応性を発揮してインクの硬化速度を向上させることができ、薄膜硬化性や表面硬化性に優れているため、特に好ましく用いることができる。

[0047] (c) 重合禁止剤

ここに開示されるインクジェットインクは、重合禁止剤を含んでもよい。かかる重合禁止剤を添加することにより、使用前に光硬化性モノマー成分が重合・硬化することを抑制できるため、インクの保存を容易にすることができる。重合禁止剤には、上記(a)～(c)のモノマーを含む光硬化性モノマー成分の光硬化性を著しく低下させない限りにおいて、光硬化型インクジェットインク分野において従来から使用されているものを特に制限なく使用できる。かかる重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メトキノン、ジ-tert-ブチルハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ブチルヒドロキシトルエン、ニトロソアミン塩等が挙げられる。これらに含まれる化合物の中でもN-ニトロフェニルヒドロキシルアルミニウム塩は、長期保存における安定性に優れているため特に好適である。

[0048] 2. インクジェットインクの調製

次に、ここに開示されるインクジェットインクを調製（製造）する手順について説明する。ここに開示されるインクジェットインクは、上記した各材料を所定の割合で混合した後に、無機固形分の解砕・分散を行うことによって調製され得る。図1はインクジェットインクの製造に用いられる攪拌粉砕機を模式的に示す断面図である。なお、以下の説明は、ここで開示されるインクジェットインクを限定することを意図したものではない。

[0049] ここに開示されるインクジェットインクを製造する際には、先ず、上述した各々の材料を秤量して混合し、当該インクの前駆物質であるスラリーを調製する。

次に、図1に示すような攪拌粉砕機100を用いて、スラリーの攪拌と無機固形分（無機顔料およびガラス）の粉砕を行う。具体的には、上記したスラリーに粉砕用ビーズ（例えば、直径0.5mmのジルコニアビーズ）を添加した後に、供給口110から攪拌容器120内にスラリーを供給する。この攪拌容器120内には、複数の攪拌羽132を有したシャフト134が収容されている。かかるシャフト134の一端はモータ（図示省略）に取り付

けられており、当該モータを稼働させてシャフト 134 を回転させることによって複数の攪拌羽 132 でスラリーを送液方向 A の下流側に送り出しながら攪拌する。この攪拌の際に、スラリーに添加された粉砕用ビーズによって無機固形分が粉砕され、微粒化した無機固形分がスラリー中に分散される。

[0050] そして、送液方向 A の下流側まで送り出されたスラリーは、フィルター 140 を通過する。これによって、粉砕用ビーズや微粒化されなかった無機固形分がフィルター 140 によって捕集され、微粒化された無機固形分が十分に分散されたインクジェットインクが排出口 150 から排出される。このときのフィルター 140 の孔径を調節することによって、インクジェットインク中の無機固形分の最大粒子径を制御できる。

[0051] 3. インクジェットインクの用途

次に、ここを開示されるインクジェットインクの用途について説明する。上述したように、ここを開示されるインクジェットインクは、焼成を伴う無機基材に使用される。本明細書において「無機基材に使用される」とは、無機基材の表面にインクを直接付着させる態様だけでなく、転写紙等を介して間接的にインクを無機基材の表面に付着させる態様を含む概念である。すなわち、ここを開示されるインクジェットインクは、無機基材用転写紙への印刷（転写紙の製造）や、無機基材の表面への印刷（無機製品の製造）に使用できる。

[0052] （１）転写紙の製造

ここを開示されるインクジェットインクを用いて、無機基材用転写紙を製造する方法（転写紙の表面に画像を描画する印刷方法）を説明する。図 2 はインクジェット装置の一例を模式的に示す全体図である。図 3 は図 2 中のインクジェット装置のインクジェットヘッドを模式的に示す断面図である。

[0053] ここを開示されるインクジェットインクは、図 2 に示すインクジェット装置 1 のインクジェットヘッド 10 内に貯蔵される。かかるインクジェット装置 1 は、4 個のインクジェットヘッド 10 を備えており、各々のインクジェットヘッド 10 には、ブラック（K）、シアン（C）、イエロー（Y）、マ

ゼンダ（M）の異なる４色のインクが貯蔵される。そして、各々のインクジェットヘッド１０は、印刷カートリッジ４０の内部に収容されている。かかる印刷カートリッジ４０は、ガイド軸２０に挿通されており、当該ガイド軸２０の軸方向Ｘに沿って往復動するように構成されている。また、図示は省略するが、このインクジェット装置１は、ガイド軸２０を垂直方向Ｙに移動させる移動手段を備えている。これによって、転写紙の台紙Ｗの所望の位置に向けてインクジェットヘッド１０からインクを吐出することができる。

[0054] 図２に示すインクジェットヘッド１０には、例えば、図３に示されるようなピエゾ型のインクジェットヘッドが用いられる。かかるピエゾ型のインクジェットヘッド１０には、ケース１２内にインクを貯蔵する貯蔵部１３が設けられており、当該貯蔵部１３が送液経路１５を介して吐出部１６と連通している。この吐出部１６には、ケース１２外に開放された吐出口１７が設けられていると共に、当該吐出口１７に対向するようにピエゾ素子１８が配置されている。かかるインクジェットヘッド１０では、ピエゾ素子１８を振動させることによって、吐出部１６内のインクを吐出口１７から台紙Ｗ（図２参照）に向けて吐出する。

[0055] そして、図２に示すインクジェット装置１のガイド軸２０には、ＵＶ照射手段３０が取り付けられている。かかるＵＶ照射手段３０は、印刷カートリッジ４０に隣接するように配置されており、印刷カートリッジ４０の往復動に伴って移動し、インクが付着した台紙Ｗに紫外線を照射する。これによって、台紙Ｗの表面に付着した直後にインクが硬化するため、十分な厚みのインクを転写紙（台紙Ｗ）の表面に定着させることができる。

[0056] 上述したように、ここに開示されるインクジェットインクでは、インクジェットインクの総体積に対する無機固形分の体積が３０体積％以下に調節されている。これによって、インク粘度を低い状態に維持できるため、吐出口１７から精度高くインクを吐出し、印刷対象（ここでは転写紙）の表面に精密な画像を描画できる。

[0057] 上述したような転写紙の製造には、上述した（ａ）～（ｃ）のモノマーを

含有する光硬化性モノマー成分を使用することが好ましい。これにより、十分な柔軟性を有する画像（硬化後のインク）を描画できるため、転写紙を湾曲させた際に画像にクラックが生じることを好適に防止できる。

[0058] （２）無機製品の製造方法

次に、ここを開示されるインクジェットインクを用いて、無機製品を製造する方法を説明する。かかる製造方法は、ここを開示されるインクジェットインクを無機基材の表面に付着させる工程と、無機基材を焼成する工程とを包含する。

[0059] この無機製品の製造方法において使用される無機基材の材質は、特に限定されず、一般的な無機基材の材料として使用され得るものを特に制限なく使用できる。かかる無機基材の一例として、陶磁器やセラミックタイル等のセラミック基材や、ガラス基材や、金属基材等の焼成を伴う無機基材が使用され得る。

[0060] ここを開示される製造方法では、最初に、インクジェットインクを無機基材の表面に付着させる。無機基材にインクを付着させる手段は、特に限定されず、インクジェット装置を使用して無機基材の表面に直接インクを付着させてもよいし、上述した転写紙を介して間接的にインクを付着させてもよい。なお、インクジェット装置を使用して直接インクを付着させる場合には、上述した「転写紙の製造」と同じ手順に従って、無機基材の表面に向けてインクを吐出させると好ましい。

[0061] ここを開示される製造方法では、次に、インクが付着した無機基材を500℃～1200℃（好ましくは500℃～1000℃、より好ましくは600℃～900℃）の範囲内で最高焼成温度が設定される条件で焼成する。これによって、モノマーが硬化した樹脂成分が焼失すると共に、無機固形分中のガラスが融解する。そして、焼成後に無機基材が冷却されることによって、融解したガラスが固化し、無機顔料が基材表面に定着する。このとき、ここを開示されるインクジェットインクでは、無機固形分の総体積に対するガラスの体積が78体積%以上に調節されているため、十分な量のガラスによ

って無機顔料がコーティングされる。これによって、焼成後の装飾部（画像）に美しい光沢を発現させることができる。

[0062] [試験例]

以下、本発明に関する試験例を説明するが、かかる試験例は本発明を限定することを意図したものではない。

[0063] <インクジェットインク>

無機固形分と光硬化性モノマーとを含む24種類のインクジェットインク（例1～24）を調製した。具体的には、表1～表3に示す体積比で各原料を混合したスラリーを調製し、粉碎用ビーズ（直径0.5mmのジルコニアビーズ）を使用した粉碎・分散処理を行うことによって例1～25のインクを得た。なお、表中の体積比は、表中で言及している項目を除き、インクの総体積を100体積%とした場合の値である。また、本試験例では、無機固形分と光硬化性モノマーの他に、分散剤（ビッケミー・ジャパン株式会社製：DISPERBYK-2013）と、重合開始剤（IGM RESIN S社製：Omni-rad 819）と、重合禁止剤（富士フィルム和光純薬株式会社製：Q-1301（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））も添加した。これらの体積比についても表1～表3に示す。

[0064] なお、本試験例で使用した無機固形分について、表1～3中の「イエロー」は、ジルコン系の黄色の無機顔料（ジルコンプラセオジウム）である。また、「シアン」は、ジルコン系のシアンの無機顔料（ジルコンバナジウム）である。そして、「ブラック」は、スピネル系の黒色の無機顔料（スピネルブラック）である。そして、「ガラス」は、軟化点550℃のホウケイ酸ガラスである。

[0065] また、表1～3中の「光硬化成分」は、イソボルニルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）、ベンジルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）、フェノキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業株式会社製）、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート（大阪有機化学工業

株式会社製)の単官能アクリレート系モノマー；N-ビニルカプロラクタム(東京化成株式会社製)の単官能N-ビニル化合物モノマー；トリエチレングリコールジビニルエーテル(日本カーバイド株式会社製)、ジエチレングリコールジビニルエーテル(日本カーバイド株式会社製)、1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル(日本カーバイド株式会社製)の多官能ビニルエーテル系モノマー；1,9-ノナンジオールジアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)の多官能アクリレート系モノマー；を所定の体積比で混合したものである。

[0066] <評価試験>

(1) インク粘度の評価

調製した各例のインク粘度についてB型粘度計を用いて測定した。なお、測定時のインク温度は25℃、スピンドルの回転速度は5rpmに設定した。そして、インクジェット装置から好適に吐出できる基準粘度を70mPa・s未満と設定し、この基準粘度を満たしたものを「可」、満たさなかったものを「不可」と評価した。評価結果を表1～表3に示す。

[0067] (2) 光沢の評価

上記した各例のインクを、インクジェット装置(富士フィルム株式会社製：マテリアルプリンター(DMP-2831))を使用して台紙(丸繁紙工株式会社製)の表面に吐出しながらUVを照射することによって、厚み50～100μmの塗膜(画像)が形成された無機基材用転写紙を作製した。この無機基材用転写紙を、主成分が骨灰、カオリン、長石などからなる陶磁器の表面に貼り付け、850℃で焼成することによって装飾部を有する陶磁器(無機製品)を作製した。

次に、焼成後の陶磁器の装飾部(焼成後のインク)の8°グロス値を分光測色計(コニカミノルタ株式会社、型式：CM-600)を用いて測定した。そして、測定したグロス値が75以上であった場合を「優」と評価し、60以上75未満であった場合を「可」と評価し、60未満であった場合を「不可」と評価した。評価結果を表1～表3に示す。

[0068] [表1]

表1											
組成 (体積%)	原料名	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
	無機顔料	イエロー	—	—	—	2.3	—	—	—	—	2.6
		シアン	—	—	1.8	—	—	—	—	2.6	—
		ブラック	0.7	0.9	1.5	—	1.8	2.3	2.2	—	—
	ガラス	5.3	7.4	12.3	14.0	13.7	14.5	15.7	17.7	17.6	17.6
	分散剤	5.5	7.6	19.3	14.1	14.7	15.0	16.9	18.3	18.3	18.3
	光硬化成分	85.0	80.7	59.5	68.3	67.4	66.0	62.9	59.3	59.1	59.1
	重合開始剤	3.1	3.0	7.4	1.7	1.7	2.4	2.0	2.2	2.1	2.1
	重合禁止剤	0.4	0.5	—	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
無機固体成分の体積比 (vsインクの総体積)											
		6.0	8.3	13.7	15.8	16.0	16.3	18.0	19.9	20.2	20.2
ガラスの体積比 (vs無機固形分の総体積)											
		89.0	89.0	89.4	88.7	85.4	88.9	87.2	88.8	87.1	87.1
評価	インク粘度	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	光沢	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良
	総合評価	良	良	良	良	良	良	良	良	良	良

[0069] [表2]

表2											
組成 (体積%)	原料名	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20
	無機顔料	イエロー	—	—	3.9	—	—	—	4.5	—	—
		シアン	—	—	—	—	3.3	—	—	4.3	—
		ブラック	2.5	3.0	2.7	—	2.9	—	2.1	—	3.9
	ガラス	19.7	23.6	24.8	15.4	16.4	16.3	5.7	14.3	14.7	31.3
	分散剤	20.4	24.4	24.9	18.5	18.5	18.4	18.9	18.6	18.5	32.3
	光硬化成分	54.7	47.1	44.3	59.8	59.8	59.5	69.0	60.1	60.0	31.2
	重合開始剤	2.4	1.7	2.9	2.2	2.2	2.2	4.3	2.2	2.2	1.1
	重合禁止剤	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.2
	計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
無機固体成分の体積比 (vsインクの総体積)											
		22.2	26.6	27.5	19.3	19.3	19.7	7.8	18.8	19.0	35.2
ガラスの体積比 (vs無機固形分の総体積)											
		88.8	88.9	90.2	79.9	85.2	83.0	73.4	76.0	77.5	88.9
評価	インク粘度	良	良	良	良	良	良	良	良	良	不可
	光沢	良	良	良	可	可	可	不可	不可	不可	良
	総合評価	良	良	良	可	可	可	不可	不可	不可	不可

[0070] [表3]

表3					
組成 (体積%)	原料名	例21	例22	例23	例24
	無機顔料	イエロー	—	5.0	—
		シアン	—	—	—
		ブラック	3.3	—	5.5
	ガラス	26.7	28.1	28.6	29.1
	分散剤	16.5	18.2	19.0	16.5
	光硬化成分	51.7	47.0	45.2	47.1
	重合開始剤	1.7	1.5	1.5	1.7
	重合禁止剤	0.1	0.2	0.2	0.1
	計	100.0	100.0	100.0	100.0
無機固体成分の体積比 (vsインクの総体積)					
		30.0	33.1	34.1	34.6
ガラスの体積比 (vs無機固形分の総体積)					
		89.0	84.9	83.9	84.1
評価	インク粘度	良	良	良	不可
	光沢	良	良	可	可
	総合評価	良	良	可	不可

[0071] 表1～表3に示すように、例1～16および例21～23では、硬化前のインク粘度と、焼成後の光沢の両方が「可」以上の評価となった。このこと

から、インクの総体積に対する無機固形分の体積を30体積%以下とし、かつ、無機固形分の総体積に対するガラスの体積を78体積%以上とすることにより、インク粘度と焼成後の光沢とが高いレベルで両立できることが確認された。

[0072] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

符号の説明

[0073]	1	インクジェット装置
	10	インクジェットヘッド
	12	ケース
	13	貯蔵部
	15	送液経路
	16	吐出部
	17	吐出口
	18	ピエゾ素子
	20	ガイド軸
	30	UV照射手段
	40	印刷カートリッジ
	100	攪拌粉碎機
	110	供給口
	120	攪拌容器
	132	攪拌羽
	134	シャフト
	140	フィルター
	150	排出口
	A	送液方向
	X	ガイド軸の軸方向

Y ガイド軸の垂直方向

請求の範囲

- [請求項1] 焼成を伴う無機基材に使用される無機基材用インクジェットインクであって、
無機顔料とガラスとを含む無機固形分と、
光硬化性を有するモノマー成分と
を含有し、
前記インクジェットインクの総体積を100体積%としたときの前記無機固形分の体積が30体積%以下であり、かつ、
前記無機固形分の総体積を100体積%としたときの前記ガラスの体積が78体積%以上である、無機基材用インクジェットインク。
- [請求項2] 前記インクジェットインクの総体積を100体積%としたときの前記無機固形分の体積が5体積%以上である、請求項1に記載の無機基材用インクジェットインク。
- [請求項3] 前記無機固形分の総体積を100体積%としたときの前記ガラスの体積が91体積%以下である、請求項1または2に記載の無機基材用インクジェットインク。
- [請求項4] 前記モノマー成分は、アクリロイル基またはメタアクリロイル基を分子内に1つ含む単官能アクリレート系モノマーと、窒素含有化合物の窒素（N）原子にビニル基が1つ結合した単官能N-ビニル化合物モノマーと、ビニルエーテル基を分子内に少なくとも2つ含む多官能ビニルエーテル系モノマーとを少なくとも含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の無機基材用インクジェットインク。
- [請求項5] 前記インクジェットインクの総体積を100体積%としたときの前記モノマー成分の体積比率が44体積%以上85体積%以下である、請求項4に記載の無機基材用インクジェットインク。
- [請求項6] 焼成を伴う無機基材に使用される無機基材用転写紙の製造方法であって、
請求項4または5に記載のインクジェットインクをインクジェット

装置によって台紙の表面に付着させる工程と、

前記台紙の表面に紫外線を照射し、前記台紙の表面に付着した前記
インクジェットインクを硬化させる工程と
を包含する、無機基材用転写紙の製造方法。

[請求項7]

装飾部を有する無機製品の製造方法であって、

請求項1～5のいずれか一項に記載のインクジェットインクを無機
基材の表面に付着させる工程と、

前記無機基材を500℃～1200℃の範囲内で最高焼成温度が設
定される条件で焼成する工程と

を包含する、無機製品の製造方法。

[図1]

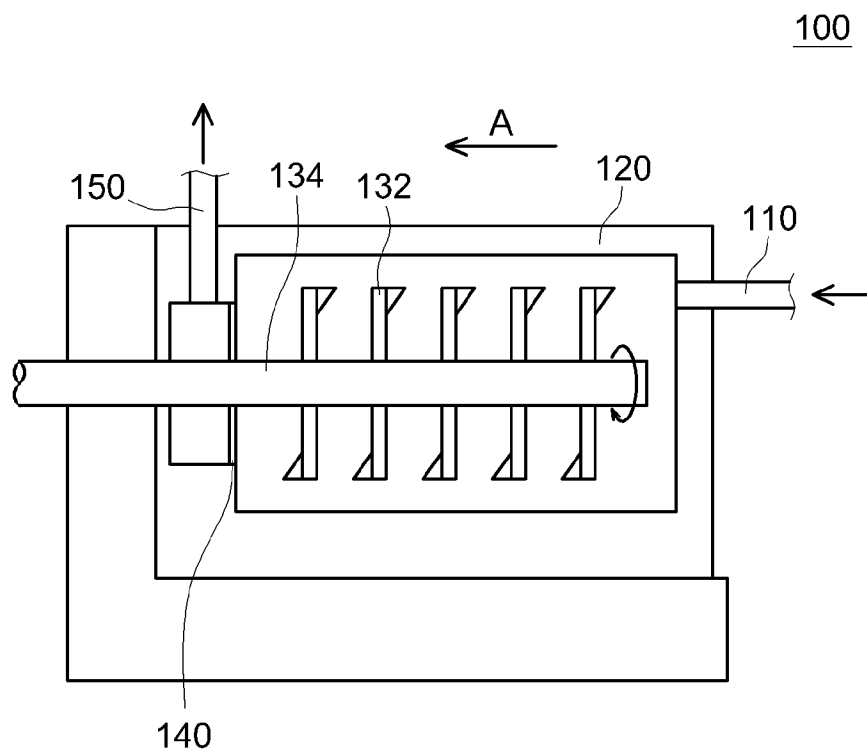


FIG.1

[図2]

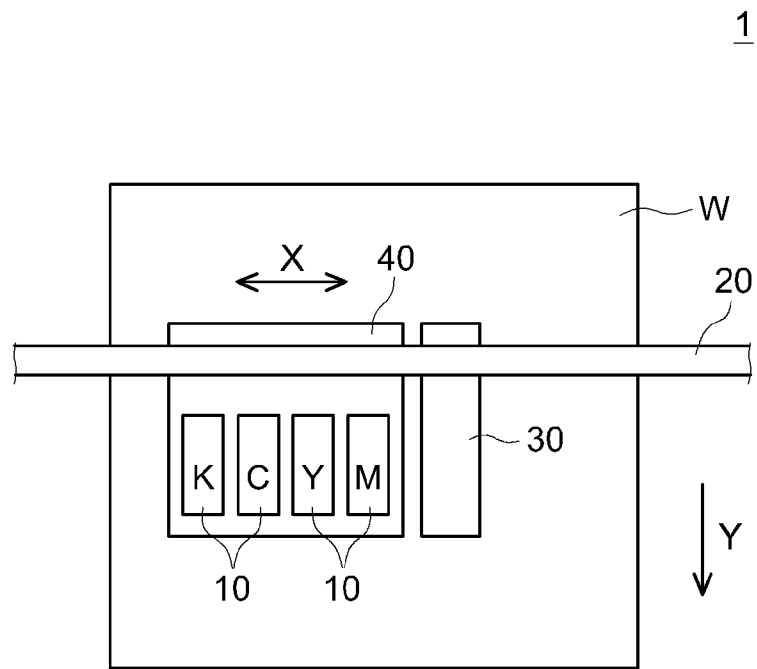


FIG.2

[図3]

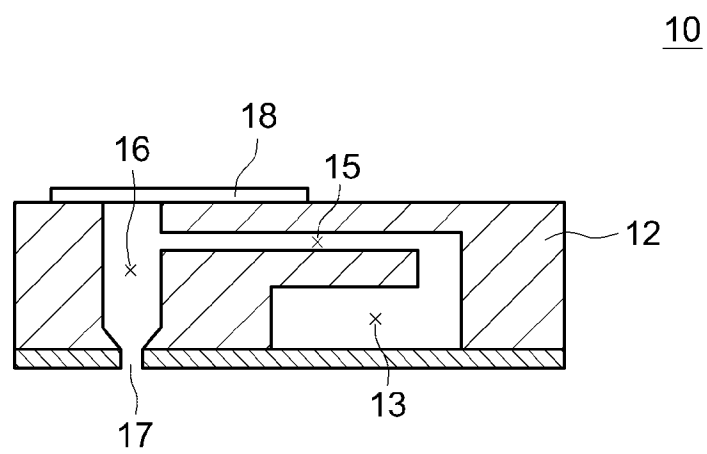


FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41J 2/01(2006.01)i; C09D 11/322(2014.01)i; C04B 41/86(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i

FI: C09D11/322; B41M5/00 100; B41M5/00 120; B41M5/00 110; B41J2/01 129; B41J2/01 501; C04B41/86 H

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41J2/01; C09D11/322; C04B41/86; B41M5/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) キーワード：インクジェットインク、フリットガラス及びそれに類する田誼

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2013/0017388 A1 (BOGUSLAVSKY, Liar) 17.01.2013 (2013-01-17) claims, paragraphs [0115]-[0117], example 4, etc.	1-3, 5, 7 4, 6
Y	WO 2015/115600 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 06.08.2015 (2015-08-06) claims, paragraphs [0052], [0124], [0144]-[0178], examples, etc.	1-7
Y	JP 2001-81363 A (GIFU-KEN) 27.03.2001 (2001-03-27) claims, examples, etc.	1-7
Y	JP 2001-39008 A (DMC2 DEGUSSA METALS CATALYSTS CERDEC AG) 13.02.2001 (2001-02-13) claims, paragraph [0012]	1-7
Y	JP 2002-274984 A (NORITAKE CO., LTD.) 25.09.2002 (2002-09-25) claims, paragraph [0028]	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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
28 February 2020 (28.02.2020)Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/051398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-235880 A (FUJIFILM CORPORATION) 21.10.2010 (2010-10-21) paragraphs [0099], [0195], examples, etc.	4, 6
Y	JP 2010-209183 A (FUJIFILM CORPORATION) 24.09.2010 (2010-09-24) paragraphs [0116], [0193]-[0195], examples, etc.	6
Y	JP 2006-36559 A (AONO, Toshiaki) 09.02.2006 (2006-02-09) paragraph [0003]	1-7
A	JP 2016-176084 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 06.10.2016 (2016-10-06) claims, examples, etc.	1-7
A	JP 2017-75251 A (DAI NIPPON TORYO CO., LTD.) 20.04.2017 (2017-04-20) claims, examples, etc.	1-7
A	WO 2007/020779 A1 (SEIREN CO., LTD.) 22.02.2007 (2007-02-22) claims, examples, etc.	1-7
P, A	WO 2019/044429 A1 (NORITAKE CO., LTD.) 07.03.2019 (2019-03-07) claims, examples, etc.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/051398

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2013/0017388 A1	17 Jan. 2013	EP 2540208 A1 claims, example 4, etc.	
WO 2015/115000 A1	06 Aug. 2015	EP 3101072 A1 claims, paragraphs [0089], [01249], [0294]-[0311], examples, etc.	
JP 2001-81303 A	27 Mar. 2001	CN 105934484 A (Family: none)	
JP 2001-39008 A	13 Feb. 2001	US 0357808 B1 claims, column 3, lines 7-26	
JP 2002-274984 A	25 Sep. 2002	EP 1052114 A2 (Family: none)	
JP 2010-235880 A	21 Oct. 2010	US 2010/0247873 A1 paragraphs [0113], [0292], examples, etc.	
JP 2010-209183 A	24 Sep. 2010	EP 2230570 A2 US 2010/0227070 A1 paragraphs [0108], [0308]-[0311], examples, etc.	
JP 2000-30559 A	09 Feb. 2006	EP 2228417 A1 (Family: none)	
JP 2010-170084 A	06 Oct. 2016	(Family: none)	
JP 2017-75251 A	20 Apr. 2017	(Family: none)	
WO 2007/020779 A1	22 Feb. 2007	US 2009/0117270 A1 claims, examples, etc.	
WO 2019/044429 A1	07 Mar. 2019	EP 1921055 A1 (Family: none)	

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 11/322(2014.01)i; C04B 41/86(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i FI: C09D11/322; B41M5/00 100; B41M5/00 120; B41M5/00 110; B41J2/01 129; B41J2/01 501; C04B41/86 H														
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; C09D11/322; C04B41/86; 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
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 (JDreamIII) キーワード: インクジェットインク, フリットガラス 及びそれに類する用語														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	US 2013/0017388 A1 (BOGUSLAVSKY, Lior) 17.01.2013 (2013-01-17) 特許請求の範囲, [0115]-[0117], 実施例4等	1-3, 5, 7												
Y		4, 6												
Y	WO 2015/115600 A1 (富士フイルム株式会社) 06.08.2015 (2015-08-06) 特許請求の範囲, [0052], [0124], [0144]-[0178], 実施例等	1-7												
Y	JP 2001-81363 A (岐阜県) 27.03.2001 (2001-03-27) 特許請求の範囲, 実施例等	1-7												
Y	JP 2001-39008 A (ディー エム シー ツー デグサ メタルズ キャタリスツ セルデック アクチュエングゼルシャフト) 13.02.2001 (2001-02-13) 特許請求の範囲, [0012]	1-7												
Y	JP 2002-274984 A (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 25.09.2002 (2002-09-25) 特許請求の範囲, [0028]	1-7												
Y	JP 2010-235880 A (富士フイルム株式会社) 21.10.2010 (2010-10-21) [0099], [0195], 実施例等	4, 6												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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													
"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	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 28.02.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020												
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												

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
Y	JP 2010-209183 A (富士フイルム株式会社) 24.09.2010 (2010 - 09 - 24) [0116], [0193]-[0195], 実施例等	4, 6
Y	JP 2006-36559 A (青野 俊明) 09.02.2006 (2006 - 02 - 09) [0003]	6
A	JP 2016-176084 A (日立マクセル株式会社) 06.10.2016 (2016 - 10 - 06) 特許請求の範囲, 実施例等	1-7
A	JP 2017-75251 A (大日本塗料株式会社) 20.04.2017 (2017 - 04 - 20) 特許請求の範囲, 実施例等	1-7
A	WO 2007/020779 A1 (セーレン株式会社) 22.02.2007 (2007 - 02 - 22) 特許請求の範囲, 実施例等	1-7
P, A	WO 2019/044429 A1 (株式会社ノリタケカンパニーリミテド) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 特許請求の範囲, 実施例等	1-7

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/JP2019/051398

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
US	2013/0017388	A1	17.01.2013	EP 2546208 A1 特許請求の範囲, 実施例4等	
WO	2015/115600	A1	06.08.2015	EP 3101072 A1 特許請求の範囲, [0089], [01249], [0294]-[0311], 実 施例等	
				CN 105934484 A	
JP	2001-81363	A	27.03.2001	(ファミリーなし)	
JP	2001-39008	A	13.02.2001	US 6357868 B1 特許請求の範囲, 第3欄第 7-26行	
				EP 1052114 A2	
JP	2002-274984	A	25.09.2002	(ファミリーなし)	
JP	2010-235880	A	21.10.2010	US 2010/0247873 A1 [0113], [0292], 実施例等	
				EP 2236570 A2	
JP	2010-209183	A	24.09.2010	US 2010/0227076 A1 [0168], [0308]-[0311], 実 施例等	
				EP 2228417 A1	
JP	2006-36559	A	09.02.2006	(ファミリーなし)	
JP	2016-176084	A	06.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2017-75251	A	20.04.2017	(ファミリーなし)	
WO	2007/020779	A1	22.02.2007	US 2009/0117276 A1 特許請求の範囲, 実施例等	
				EP 1921055 A1	
WO	2019/044429	A1	07.03.2019	(ファミリーなし)	